

ТЕХНОЛОГІЯ НЕОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН ТА СИЛІКАТНИХ МАТЕРІАЛІВ

УДК 666.549

З. І. Боровець, М. Г. Пона, І. В. Солоха, О. В. Шуліпа
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ ВОЛАСТОНІТУ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗУ НА СТРУКТУРУ МАТОВИХ ПОЛИВ

© Боровець З. І., Пона М. Г., Солоха І. В., Шуліпа О. В., 2016

Досліджено вплив додатку синтетичного воластоніту низькотемпературного синтезу в складах полив на структуру і блиск їх поверхні. Використовуючи електронно-мікроскопічний метод аналізу, вивчено особливості мікроструктури синтетичного воластоніту та його вплив на формування структури полив'яного покриття під час випалу. Встановлено ефективну дію синтетичного воластоніту (при вмісті до 20 мас. % і температурі випалу 1050 °С) на підвищення значення показника блиску поверхні. Із підвищенням вмісту воластоніту до 30–40 мас. % і температури випалу до 1100 °С покриття характеризуються напівматовістю та матовістю.

Ключові слова: воластоніт, гідросилікати кальцію, тоберморит, полив'яні покриття.

Z. Borovets, M. Pona, I. Solokha, O. Shulypa

THE EFFECT OF THE ADDITIVE OF ARTIFICIAL LOW-TEMPERATURE SYNTHESIZED WOLLASTONITE ON THE STRUCTURE OF MATTE GLAZE COATINGS

© Borovets Z., Pona M., Solokha I., Shulypa O., 2016

The effect of the artificial wollastonite additive of high-temperature synthesis in glaze compositions on the structure and the surface gloss was investigated. The microstructure features of artificial wollastonite and its effect on the structure formation of glaze coating at burning were studied using electron microscopic method of analysis. It was established its effective action (at the content of 20 wt.% and burning temperature of 1050 °C) on the increase of surface gloss value. When the content of the wollastonite additive increases to 30–40 wt. % and the burning temperature to 1100 °C coatings are characterized by semi matte and matte color.

Key words: wollastonite, calcium hydrosilicates, tobermorite, glaze coating

Постановка проблеми. Полив'яні покриття надають керамічним облицювальним матеріалам не лише заданого кольору, чистоти тону та бажаної фактури, але й підвищують хімічну стійкість, механічну міцність та стійкість до стирання лицьової поверхні виробу, полегшують процес очищення від забруднень.

Якість полив'яних покриттів на поверхні кераміки визначається як оксидним складом поливи, так і наявними в її структурі кристалічними фазами. При цьому кристалічні утворення виявляють вагомий вплив не тільки на фізико-механічні показники поливи, але також на характер зміни процесів топлення та структуроутворення під час нагрівання.

Для облицювальної кераміки важливою характеристикою є блиск полив'яного покриття, що характеризується інтенсивністю відбивання світлових променів від поверхні. Пріоритетним сьогодні є отримання кераміки з матовою полив'яною поверхнею. Ступінь відбиття, розсіювання та поглинання світла поверхнею залежить від фазового складу покриття та дисперсності наявної кристалічної складової. Одним з визначальних представників кристалічної фази в структурі полив є силікат кальцію у формі β -воластоніту, завдяки якому забезпечується комплекс високих експлуатаційних та декоративно-естетичних властивостей полив'яної кераміки [1, 2]. Через відсутність промислових родовищ воластоніту в Україні актуальним є вивчення впливу додавання синтетичного воластоніту на структуроутворення полив'яних покриттів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Воластонітовмісних полив досліджено у роботах [4–8], в яких розглядається використання природного воластоніту, тоді як відомості щодо впливу синтетичного воластоніту на властивості полив практично відсутні. Водночас запропонована ефективна технологія синтезу воластоніту з низькоосновних гідросилікатів кальцію відкриває широкі можливості використання продукту випалу штучного тобермориту як базового компонента воластонітовмісних полив [9, 10]. При цьому і науковий, і практичний інтерес представляє вивчення впливу воластоніту низькотемпературного синтезу на структуроутворення полив'яних покриттів для кераміки.

Мета роботи. Дослідити вплив додавання воластоніту низькотемпературного синтезу на структуроутворення при випалі матових полив.

Результати досліджень. Для приготування дослідних воластонітовмісних полив використовували склотвірну матрицю – легкотопку фрити ФБЦ-50Б, воластоніт низькотемпературного синтезу та каолін Глухівецького родовища, оксидні склади яких подано в табл. 1. Синтетичний воластоніт отримували за двостадійною технологією, що передбачає попередній гідротермальний синтез гідросилікату кальцію тоберморитового складу з кременю та будівельного вапна 1 сорту при їх співвідношенні, яке характеризується показником CaO/SiO_2 , що дорівнює 1. Подальший випал автоклавованого продукту проводили при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ [10], єдиною кристалічною фазою якого, згідно з результатами рентгено-фазового аналізу (рис. 1), є β -воластоніт ($d/n = 0,76; 0,383; 0,352; 0,331; 0,309; 0,316; 0,271; 0,248; 0,325; 0,229; 0,218; 0,183; 0,175; 0,172; 0,160; 0,147$ нм) [11, 12].

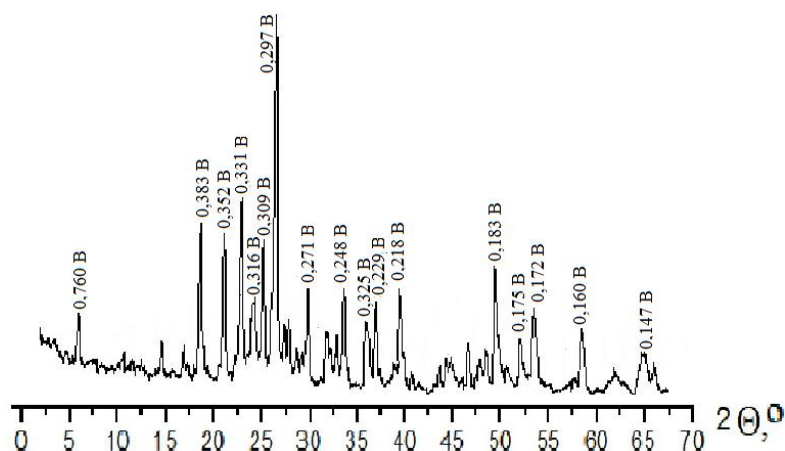


Рис. 1. Фазовий склад випаленого за температури $1000\text{ }^\circ\text{C}$ штучного тобермориту

Оксидний склад сировинних компонентів

Назва матеріалу	Вміст оксидів, % мас.											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ZnO	BaO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	В.п.п.
Кремій	94,29	0,58	0,44	1,76	0,12	0,19	0,06	-	-	-	-	2,56
Негашене кускове вапно	1,60	1,10	0,40	93,0	1,40	-	-	-	-	-	-	2,50
Каолін глухівецький	48,60	36,60	0,20	0,35	0,46	0,58		-	-	-	-	13,40
Фрита ФБЦ-50Б	43,76	6,94	0,05	6,29	1,76	0,91	4,36	4,39	2,06	20,37	9,11	-

Таблиця 2

Оксидний склад дослідних полив

Шифр поливи	ПВ-0	ПВ-1	ПВ-2	ПВ-3	ПВ-4
Вміст оксиду	мол. %	мол. %	мол. %	мол. %	мол. %
SiO ₂	51,18	50,32	50,22	50,12	50,01
Al ₂ O ₃	6,76	5,26	4,83	4,4	3,97
Fe ₂ O ₃ + FeO	0,04	0,06	0,07	0,10	0,12
CaO	7,05	11,67	15,96	20,23	24,48
MgO	2,77	2,68	2,49	2,3	2,11
BaO	0,84	0,78	0,69	0,6	0,5
Na ₂ O	4,42	4,12	3,63	3,14	2,66
K ₂ O	0,63	0,58	0,52	0,46	0,4
ZnO	3,37	3,15	2,77	2,39	2,02
ZrO ₂	4,63	4,31	3,8	3,28	2,77
B ₂ O ₃	18,31	17,07	15,02	12,98	10,96

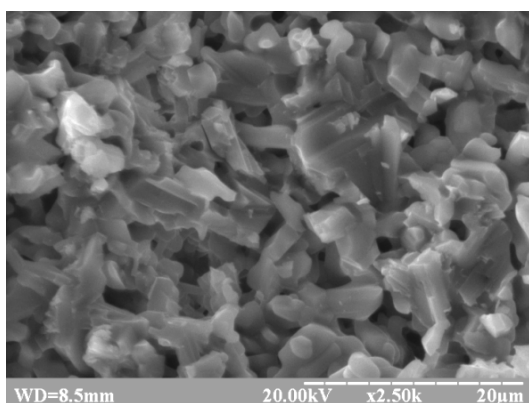


Рис. 2. Мікроструктура випаленого за температури 1000 °С штучного тобермориту

За даними електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 2) синтезований воластоніт в основній масі представлений кристалічними утвореннями у вигляді видовжених безформених пластинок завдовжки до 6 мкм, що характеризує їх величиною структурного коефіцієнта як відношення довжини до товщини кристала, в межах 2,5–2,7. При цьому відслідковується збереження деякої частини незакристалізованої під час випалу при 1000 °С тоберморитової матриці, що свідчить про незавершеність кристалізації воластонітової фази.

Дослідні поливи зі вмістом синтетичного воластоніту від 0 до 40 мас. % (табл. 2, 3) готували сумісним розмелюванням шихти до залишку

0,1–0,2 % на ситі № 0063 при вологості 40 %. Випалювали зразки у вигляді плиток з нанесеною поливою в лабораторній електропечі до максимальної температури 1050 і 1100 °С. Результати оцінювання якості поливи за блиском поверхні покриття подано в табл. (4).

Шихтовий склад досліджуваних полив

Шифр поливи	Вміст компонента, % мас.		
	Фрита ФБЦ-50Б	Воластоніт синтетичний	Каолін глухівецький
ПВ-0	95	-	5
ПВ-1	85	10	5
ПВ-2	75	20	5
ПВ-3	65	30	5
ПВ-4	55	40	5

Таблиця 4

Результати визначення блиску поверхні досліджуваних полив

Шифр поливи	Вміст воластоніту, мас. %	Температура випалу, °С	Блиск, %
ПВ-0	0	1050	70
ПВ-1	10		79
ПВ-2	20		77
ПВ-3	30		44
ПВ-4	40		39
ПВ-0	0	1100	71
ПВ-1	10		70
ПВ-2	20		55
ПВ-3	30		28
ПВ-4	40		16

Базовий склад поливи без додавання воластоніту після випалу як при 1050, так і при 1100 °С характеризується глянцевою поверхнею з показником блиску не меншим за 70 %. Введення до складу поливи синтетичного воластоніту після випалу зразків при зазначених температурах не спричиняє видимих дефектів поверхні полив'яного покриття. Натомість залежно від вмісту додатку та температури випалу значно змінюється блиск полив'яної поверхні.

Введення до поливи 10–20 % воластоніту після випалу за температури 1050 °С не тільки забезпечує збереження глянцу поверхні поливи, але й дещо підсилює її блиск. З використанням вказаної кількості воластоніту в системі збільшується вдвічі вміст СаО (табл. 2) і насичення при випалі розтопу додатковою кількістю йонів кальцію. При цьому за мікрофотографіями встановлено зменшення середнього розміру кристалів воластонітової фази від 6 мкм до 2 мкм, що є наслідком інтенсивного топлення введеного додатку (рис. 3). Вказані параметри (температура випалу та кількість введеного воластоніту) не забезпечують достатніх умов для перебігу кристалізаційних процесів.

Збільшення кількості воластоніту в поливі до 30–40 % забезпечує збільшення вмісту СаО в поливі від 7 мол. % до 20–25 мол. % та спричиняє утворення напівматової поверхні полив'яного покриття зі зменшенням блиску відповідно до 44 і 39 %. При цьому структура поливи суттєво змінюється і характеризується вищим ступенем закристалізованості, що, найімовірніше, є наслідком рекристалізації воластонітової фази в полив'яному розтопі. Зміна структури поливи полягає у формуванні під час випалу чітко виражених взаємопереплетених кристалічних утворень (рис. 4, 5).

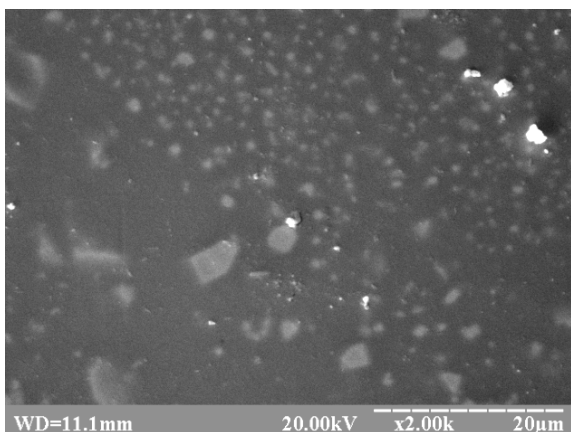


Рис. 3. Мікроструктура поливи з додаванням 20 мас. % воластоніту (Т випалу 1050 °С)

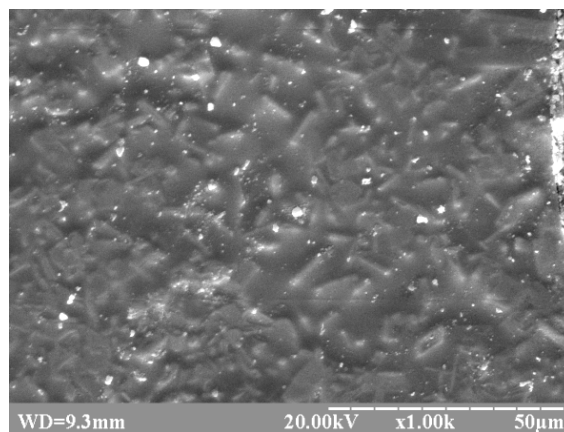


Рис. 4. Мікроструктура поливи з додаванням 30 мас. % воластоніту (Т випалу 1050 °С)

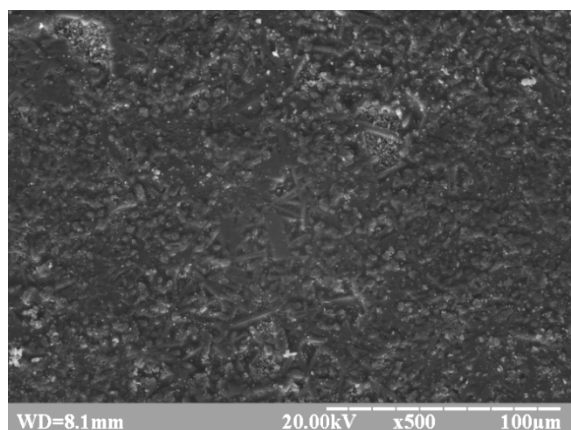


Рис. 5. Мікроструктура поливи з додаванням 40 мас. % воластоніту (Т випалу 1050 °С)

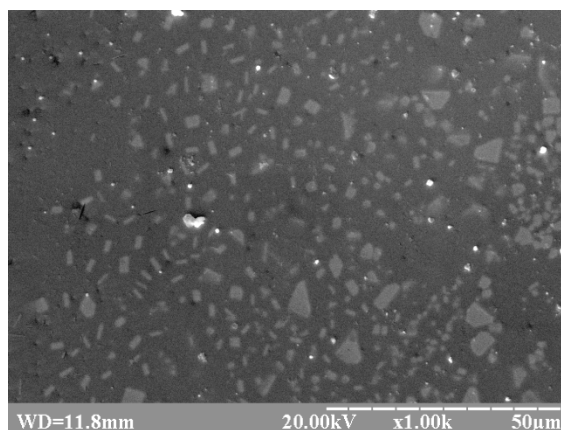


Рис. 6. Мікроструктура поливи з додаванням 20 мас. % воластоніту (Т випалу 1100 °С)

З підвищенням максимальної температури випалу до 1100 °С спостерігається вагомий вплив кількості введеного додатку синтетичного воластоніту на блиск поверхні та структуру поливи. Так, поверхня втрачає глянець із введенням додатку воластоніту в кількості 20 та більше відсотків, що є наслідком зміни структури поливи в умовах випалу за вищої температури. Як видно з даних електронно-мікроскопічних досліджень (рис. 6–8), із збільшенням вмісту додатку воластоніту формується полив'яне покриття з більш вираженою ситалоподібною структурою, внаслідок чого полива змінюється від напівматової (блиск 55 % при 20 % воластоніту) до матової (блиск 28–16 % при 30–40 % воластоніту).

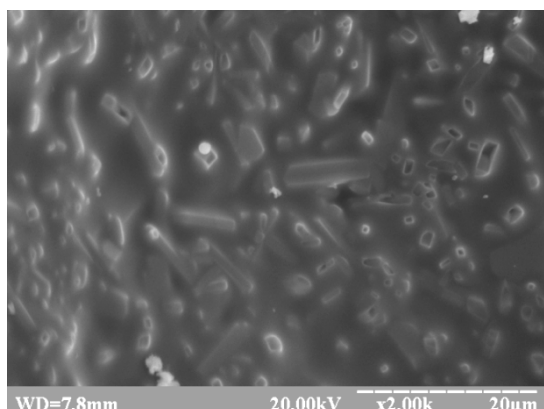
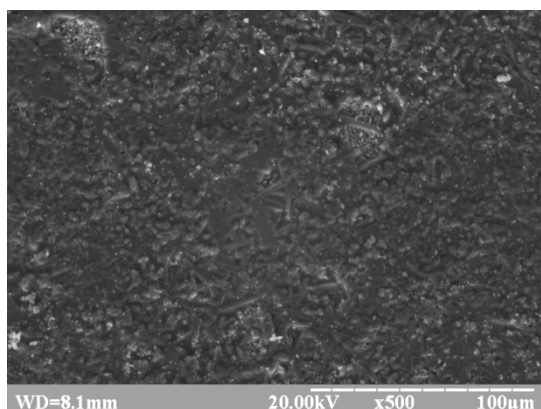


Рис. 7. Мікроструктура поливи з додаванням 30 мас. % воластоніту (Т випалу 1100 °С)

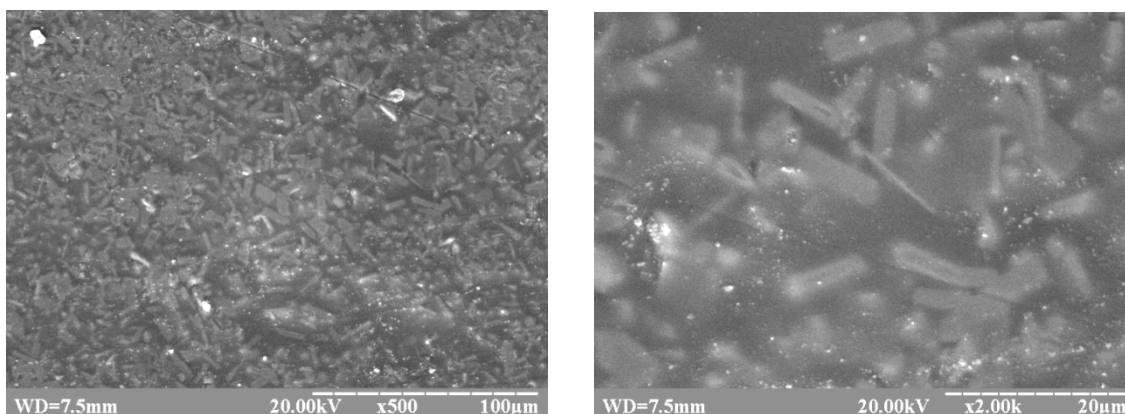


Рис. 8. Мікроструктура поливи з додаванням 40 мас. % воластоніту (Т випалу 1100 °С)

Виявлений характер концентраційного впливу додатку воластоніту на зміну структури та характер поверхні поливи із підвищенням температури випалу підкреслює визначальну роль процесів рекристалізації воластоніту. Отримані результати мають практичне значення для отримання матових полив'яних покриттів.

Висновки. У результаті досліджень вивчено вплив додатку синтетичного воластоніту низькотемпературного синтезу в складах полив і температури випалу на зміну структури та характер поверхні. При випалі за температури 1050 °С при вмісті воластоніту 30–40 % отримують напівматову поливу. Випал за температури 1100 °С дає змогу отримати напівматове покриття при 20 % вмісті воластоніту, а матову поверхню – при 30–40 % воластоніту.

1. Балкевич В. Л. Спекание керамических масс с природным и синтезированным воластонитом [Текст] / В. Л. Балкевич, А. Ю. Когос, А. Б. Клигер, Ф. С. Перес, А. М. Смирнитский // *Стекло и керамика*. – 1988. – № 1. – С. 19–21.
2. Курта С. А. Наповнювачі: синтез, властивості та використання [Текст] / С. А. Курта. – Івано-Франківськ: Вид-во Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2012. – 296 с.
3. Мороз И. И. Справочник по фарфоро-фаянсовой промышленности [Текст] / И. И. Мороз, М. С. Комская, М. Г. Сивчикова. – М.: Легкая индустрия. – 1976. – 296 с.
4. Пицц И. В. Синтез пигментов на основе кальциево-силикатной системы [Текст] / И. В. Пицц, Г. Н. Масленникова, К. Б. Подболотов, Н. А. Гвоздева // *Стекло и керамика*. – 2010. – № 12. – С. 14–16.
5. Чайкина М. В. Синтез термостойких пигментов для керамических материалов с использованием механохимии [Текст] / М. В. Чайкина, О. Б. Винокурова, Е. Г. Авакумов // *Материалы Сибири*. – 1998. – С. 54.
6. Седельникова М. Б. Получение керамических пигментов на основе природного воластонита с использованием гель-метода [Текст] / М. Б. Седельникова, В. М. Погребенков, В. М. Неволин // *Стекло и керамика*. – 2005. – № 1. – С. 25.
7. Масленникова Г. Н. Керамические пигменты [Текст] / Г. Н. Масленникова, И. В. Пицц. – М.: Строительные материалы, 2009. – 222 с.
8. Lu J. Influence of particle size on sinterability, crystallisation kinetics and flexural strength of wollastonite glass-ceramics from waste glass and fly ash [Text] / J. Lu, Z. Lu, C. Peng, X. Li // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – No. 148. – P. 449–456.
9. Shulyra, O. Low-temperature roasted wollastonite in designing easily meltable glazes of an increased hardness [Text] / O. Shulyra, Y. Vakhula, Z. Borovets, M. Pona, I. Solokha // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2015. – Vol. 3, – No. 1 11 (75). – P. 14–18.
10. Пона, М. Г. Використання гідротермальної обробки в технології отримання воластоніту [Текст] / М. Г. Пона, З. І. Боровець, О. В. Кобрин, В. В. Кочубей // *Вісник Нац. Ун-ту “ЛП”, “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2012. – № 726. – С. 303–308.
11. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Горшков В. С., Тимаев В. В., Савельев В. Г. Учеб. пособие. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.
12. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. – Acces mode: <http://www.icdd.com/>. – Title screen.