

8. Lewls, D. W. History of slag cements [Text] / D. W. Lewls // Presented at University of Alabama Slag Cement Seminar, 1981. – Available at: http://www.nationalslag.org/sites/nationalslag/files/documents/nsa_181-6_history_of_slag_cements.pdf
9. Joshi, R. C. Fly ash in concrete: production, properties and uses [Text] / R. C. Joshi, R. P. Lohita. – USA, 1997. – 128 p.
10. Frias, M. Effect of activated coal mining wastes on the properties of blended cement [Text] / M. Frias, M. I. Sanchez de Rojas, R. Garcia, A. Jyan Valdes, C. Medina // Cement and Concrete Composites. – 2012. – Vol. 34, Issue 5. – P. 678–683. doi: 10.1016/j.cemconcomp.2012.02.006
11. Леонов, П. А. Породные отвалы угольных шахт [Текст] / П. А. Леонов, Б. А. Сурначев. – М.: Недра, 1970. – 112 с.
12. Дерягин, Б. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел (руководство) [Текст] / Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваева, М. В. Талаев. – М.: ИТЭИ АН СССР, 1955.

Досліджено вплив додатку воластоніту, синтезованого за двостадійною технологією автоклавного отримання гідросилікату кальцію та його низькотемпературного випалу до силікату, на характер процесу топкості полив'яних покриттів. Вивчено вплив додатку синтетичного силікату кальцію на мікротвердість поверхні воластонітовмісних покриттів. При цьому виявлено більшу ефективність використання синтетичного воластоніту в порівнянні з концентратом природного мінералу

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

Исследовано влияние добавки воластонита, синтезированного по двостадийной технологии автоклавного получения гидросиликата кальция и его низкотемпературного обжига до силиката, на характер процесса плавления глазурных покрытий. Изучено влияние добавки синтетического силиката кальция на микротвердость поверхности воластонитосодержащих покрытий. При этом обнаружено более эффективное использование синтетического воластонита в сравнении с концентратом природного минерала

Ключевые слова: воластонит, гидросиликаты кальция, тоберморит, глазурные покрытия, топкость, микротвердость

УДК 666.29.02

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.43446

РОЗРОБКА ЛЕГКОТОПКИХ ПОЛИВ ПІДВИЩЕНОЇ ТВЕРДОСТІ З ВИКОРИСТАННЯМ ВОЛАСТОНІТУ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВИПАЛУ

О. В. Шулипа

Аспірант *

E-mail: oziaua@gmail.com

Я. І. Вахула

Доктор технічних наук, професор*

E-mail: sylikat@polynet.lviv.ua

З. І. Боровець

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: zb_Lviv@ukr.net

М. Г. Пона

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: pona.myron@yandex.ru

І. В. Солоха

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: ceramic.sylikat@gmail.com

*Кафедра хімічної технології силікатів

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

1. Вступ

У будівництві значна увага приділяється внутрішньому оздобленню приміщень, якості та довговічності облицювального матеріалу, його кольору і фактурі. При цьому широке застосування знаходить облицювальна кераміка, як матеріал, що характеризується високими експлуатаційними та декоративними властивостями. Довговічність облицювальних керамічних виробів підвищується нанесенням на їх поверхню захисного полив'яного або ангобованого покриття.

Полів'яні покриття надають облицювальним матеріалам не лише заданого кольору, чистоти тону та бажаної фактури, але й підвищують хімічну стійкість, механічну міцність та стійкість до стирання. Наявність на поверхні виробу гладкого склоподібного покриття полегшує процес очищення його від забруднень, що є важливим чинником як для побутової, так і для технічної кераміки.

Якість полив'яних покриттів залежить від їх експлуатаційних властивостей, які в свою чергу визначаються не лише оксидним складом поливи, але й наяв-

ними в її структурі кристалічними фазами. При цьому кристалічні утворення виявляють значний вплив не тільки на фізико-механічні показники поливи, але також на характер зміни процесів топлення і структуроутворення при нагріванні. Тому поряд з встановленням залежності властивостей полив від фазового складу важливим є питання вивчення процесів їх топкості.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Підвищення експлуатаційних властивостей керамічних полив у більшості випадків досягається наявністю в їх складі кристалічних фаз, серед яких особливої уваги заслуговує силікат кальцію у формі β -воластоніту [1]. Введення воластоніту в склад полив забезпечує попередження виникнення «вторинного цеку», покращує їх діелектричні властивості, стабілізує рівномірність забарвлення [2] та оптико-колірні характеристики керамічних пігментів для полив'яних та склоемалевих покриттів [3].

Через обмеженість промислових родовищ природного воластонітового мінералу в Україні актуальним постало питання можливості використання синтетичного воластоніту.

Синтетичний воластоніт традиційно отримують високотемпературним твердофазовим спіканням карбонату кальцію та кварцового піску за температур понад 1100–1200 °С [5, 6]. При цьому регулювання процесу здійснюють направленою зміною співвідношення в масі вихідних кремнеземо- і кальцієвмісних компонентів, додаванням мінералізаторів, умов пресування та режимів високотемпературного випалу [7, 8]. Для зниження енергозатрат розроблена двостадійна технологія отримання воластоніту, яка передбачає попередній синтез гідросилікату кальцію (тобермориту) при гідротермальній обробці кремнеземо-вапняної суміші з подальшим низькотемпературним випалом отриманого напівфабрикату до β -CaO·SiO₂ [9]. Воластоніт отриманий за двостадійною технологією, у порівнянні з природним характеризується нижчим ступенем впорядкованості структури та меншим розміром кристалів [10]. На даний час вплив штучного воластоніту на процеси формування та властивості полив'яних склопокриттів є невивченими. Враховуючи перспективність цього мінералу, як важливого сировинного компоненту встановлення його впливу на процеси утворення та властивості полив має як науковий так і практичний інтерес.

3. Мета та завдання дослідження

Мета роботи – дослідити характер впливу додатку синтетичного воластоніту на процеси топлення воластонітовмісних полив та їх мікротвердість.

Для досягнення поставленої мети виконувалися наступні завдання:

- встановити характерні температурні точки в процесі топлення воластонітовмісних полив'яних покриттів;
- дослідити концентраційний вплив додатку синтетичного воластоніту на мікротвердість поверхні полив'яних покриттів.

4. Характеристика матеріалів та методів досліджень

4.1. Характеристика сировинних матеріалів

Синтетичний воластоніт отримували за двостадійною технологією, що передбачає попередній гідротермальний синтез гідросилікату кальцію тоберморитового складу та подальший випал проміжного продукту при 1000–1060 °С. За даними рентгенофазового аналізу склад випаленого матеріалу характеризується наявністю єдиної кристалічної фази у формі β -воластоніту [11]. Згідно даних електронної мікроскопії, синтезований воластоніт у переважній масі представлений кристалічними утвореннями до 15 мкм.

Для отримання воластонітовмісних полив'яних покриттів як склотвірну основу використовували фрити ФБЦ 50Б, оксидний склад якої наведено в табл. 1.

Для порівняльної оцінки в роботі використовували концентрат природного воластоніту виробництва корпорації Nordkalk марки FW, який має широке застосування в технології кераміки та характеризується голкоподібною формою кристалів розміром 100 мкм.

Таблиця 1

Оксидний склад фрити ФБЦ 50Б

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	ZnO	BaO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃
Вміст, мас. %	43,76	6,94	6,29	4,36	0,91	1,76	4,39	2,06	20,37	9,11	0,05

4.2. Характеристика методів досліджень топкості та мікротвердості полив

Для дослідження впливу додатку синтетичного воластоніту, отриманого методом двостадійного синтезу, на характер топлення воластонітовмісних полив використовували методику, згідно якої встановлюються характерні температурні точки в процесі нагрівання матеріалу. Для визначення топкості поливи беруть 100–150 мл полив'яної суспензії, розмеленої до залишку 1 % на ситі № 0063 і висушують при температурі 110 °С до досягнення постійної маси. Сухий порошок невеликими порціями змішують шпателем на склі з 20 %-м розчином декстрину. Зразки виготовляють на ручному пресі при тиску 0,15 кгс/мм² у формі циліндрів розміром 3×3 мм. Після висихання зразків їх основи зачищають на тонкому абразиві для усунення нерівностей і встановлюють у трубкову піч на спеціальній підставці (доцільно використовувати також підставку з маси, до якої підбирають поливу). При нагріванні зразка (рис. 1, а) поливи встановлюються характерні температурні точки процесу топлення. Точка початку розм'якшення – перша зміна форми зразка, заокруглення його країв (рис. 1, б). Друга точка початку топлення – перетворення зразка циліндричної форми у півкулю (рис. 1, в). Третя точка початку розливу – зразок розтікається, опускаючись нижче за 1/3 початкової висоти (рис. 1, г).

Для визначення мікротвердості полив'яних покриттів в роботі використовували метод Віккерса, який базується на вимірюванні величини відбитка, отриманого на поверхні матеріалів при прониканні в них пірамідального алмазного індентора. При цьому використовували прилад ПМТ – 3, оснащений чотирьохгранною алмазною пірамідою. Навантаження

масою 100 г ставили на верхню площину штоку навантажувального механізму і поворотом столика підводили шліф кристалу під алмазний наконечник, потім здійснювали укол поверхні досліджуваного зразка воластонітовмісного полив'яного покриття для одержання відбитку. Далі визначали величину мікротвердості, враховуючи довжину двох діагоналей відбитка.

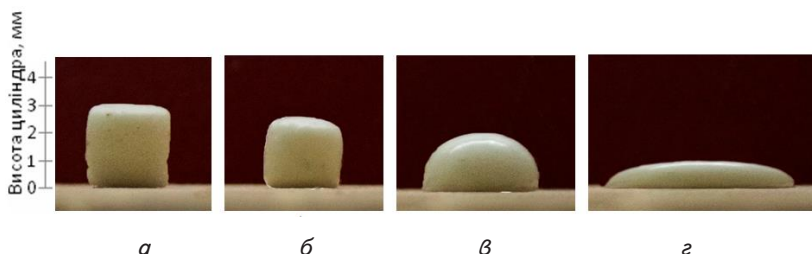


Рис. 1. Зміна форми зразка відносно характерних температурних точок в процесі топлення поливи: а – вихідний зразок; б – початок розм'якшення; в – початок топлення; г – початок розливу

Значення мікротвердості за Вікерсом визначали за формулою (1).

$$H = 18540 \cdot \frac{P}{d^2}, \tag{1}$$

де H – мікротвердість, МПа; P – навантаження на індентор, г; d – діагональ відбитка на склі, мкм.

5. Результати дослідження характеру процесу топкості воластонітовмісних керамічних полив та мікротвердості їх поверхні

Як показали результати досліджень топкості (рис. 2), для базового зразка поливи на основі фрити ФБЦ 50Б (без додатку воластоніту) перша характерна температурна точка початку розм'якшення – заокруглення країв циліндра відбувається при 840 °С. Точка початку розм'якшення - перетворення зразка циліндричної форми у півкулю – 880 °С. Третя точка початку розливу – розтікання зразка нижче за 1/3 початкової висоти сягає 1000 °С.

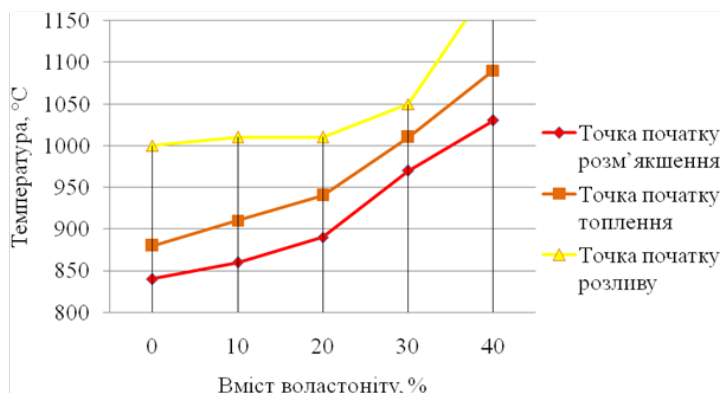


Рис. 2. Характерні температурні точки в процесі топлення воластонітовмісних полив

З додатком до поливи синтетичного воластоніту в кількості від 10 до 20 мас. % характерні темпера-

турні точки процесу топлення полив зсуваються в область вищих температур. Так, початок розм'якшення для поливи з 10 мас. % синтетичного воластоніту спостерігається зі зміщенням від 840 до 860 °С, для 20 мас. % – до 890 °С. Початок пом'якшення полив при вказаних кількостях додатку фіксується відповідно за температур 910 і 940 °С. Температура точки початку розливу при цьому збільшується всього на 10 °С і сягає 1010 °С для цих двох зразків.

При збільшенні вмісту воластоніту до 30–40 мас. % спостерігається суттєве сповільнення процесу топлення поливи, що відображається підвищенням температури всіх трьох характерних точок: початку розм'якшення, топлення та розливу. Для поливи з вмістом 30 мас. % воластоніту вони відповідно складають 970, 1010 і 1050 °С, а для поливи з додатком 40 мас. % воластоніту – 1030, 1090 і 1195 °С. Початок розливу поливи при вмісті 40 мас. % воластоніту знаходиться в області вище за температуру стабільного існування β-модифікації CaO·SiO₂, що зумовлює недоцільність введення до складу полив даного додатку в кількості понад 30 мас. %.

Для дослідження характеру топлення воластонітовмісних полив в ході динамічного нагрівання більш точним є вимірювання діаметру розливу циліндричних зразків, оскільки цей спосіб, порівняно з іншими, більш простий і більшою мірою виключає випадкові помилки. За величиною відносного збільшення цього показника можна також оцінити закономірності зміни структурної в'язкості системи при випалі.

Як показали результати досліджень (рис. 3) введення 10 мас. % воластоніту практично не впливає на характер процесів топлення базової матриці у всьому досліджуваному температурному інтервалі. Збільшення вмісту воластоніту до 20–30 мас. % зсуває процеси топлення системи в область вищих температур.

Для зразків з вмістом 30 мас. % воластоніту характерним є практична відсутність деформації до 940 °С та незначне збільшення діаметру до 1000 °С з подальшим стрибкоподібним збільшенням відносно зміни діаметра вище цієї температурної межі. Виявлений характер зміни топкості воластонітовмісної поливи є позитивним з огляду на створення умов для повноти завершення процесів газовиділення черепка до моменту початку інтенсивного топлення поливи.

Діаметр зразка поливи із вмістом 40 мас. % не змінюється до 1020 °С. По мірі нагрівання з досягненням характерної температурної точки початку розм'якшення (1030 °С) фіксується початок його розтікання. При цьому відносна зміна діаметру циліндра при температурі 1080 °С досягає лише 82 %.

Однією з важливих властивостей поверхні полив'яних покриттів є мікротвердість, яка характеризує силу міжмолекулярних внутрішніх зв'язків структури матеріалу та здатність чинити опір іншому тілу. Від цієї властивості залежить придатність облицювальних матеріалів до умов, при яких вони працюють на стирання.

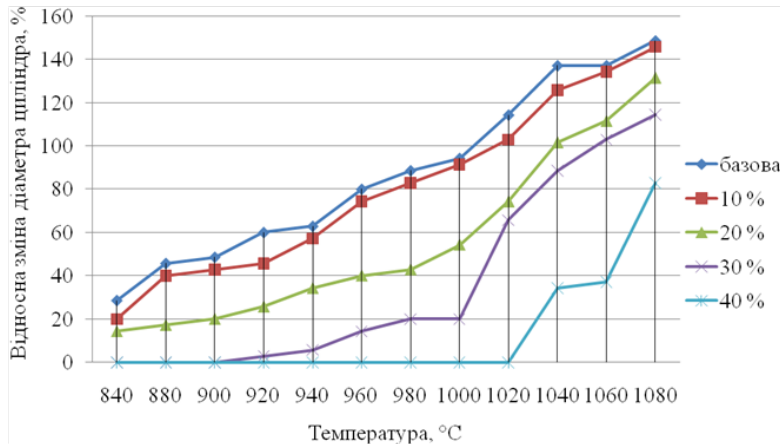


Рис. 3. Відносна зміна діаметра зразків воластонітовмісних полив при нагріванні

Як показали результати досліджень зразків полив'яних покриттів (рис. 4), випалених за температури 1000 °C, мікротвердість поверхні базового зразка поливи на основі фрити ФБЦ 50Б (без додатку воластоніту) дорівнює 5600 МПа. При додаванні до поливи синтетичного воластоніту в кількості 10–20 мас. % значення мікротвердості поверхні зразків, випалених при цій температурі, практично не змінюється. При збільшенні вмісту синтетичного додатку до 30 і 40 мас. % значення твердості збільшується і досягає відповідно 6000 і 6050 МПа.

Із підвищенням температури випалу на 50 °C мікротвердість поверхні воластонітовмісних покриттів зростає. Так, для базового зразка поливи вона дорівнює 5700 МПа, для зразка із вмістом 10–30 мас. % додатку силікату досягає 6220 МПа. Зразок з додатком 40 мас. % воластоніту характеризується незначним збільшенням даного показника 5850 МПа.

При випалі зразків за температури 1100 °C показники мікротвердості також зростають, проте не досягають величини, характерної для проб, випалених за температури 1050 °C: для полив із вмістом 10–30 мас. % відповідно в межах 6020–6070 МПа, із вмістом 40 мас. % дорівнює – 5750 МПа.

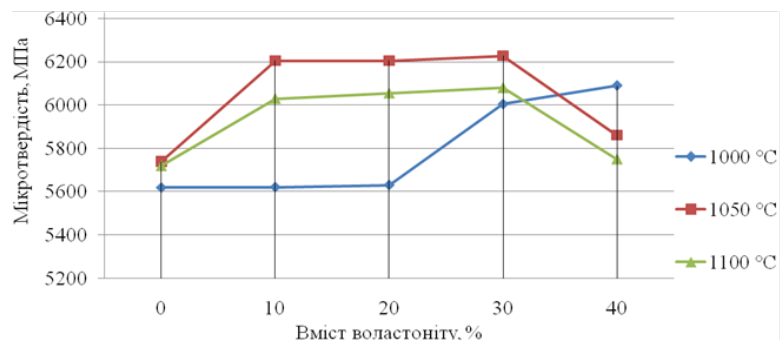


Рис. 4. Вплив додатку синтетичного воластоніту на мікротвердість полив'яних покриттів

Для порівняльної оцінки впливу синтетичного воластоніту на мікротвердість поверхні покриттів аналогічно було приготовано зразки з додатком до поливи концентрату природного воластоніту виробництва.

За результатами досліджень зразки поливи (рис. 5), випалені за температури 1050 °C, з додатком природного воластоніту характеризуються меншими показниками мікротвердості в порівнянні з поливами з додатком синтетичного мінералу.

Так, при додаванні природного концентрату до поливи в кількості 10–30 мас. % мікротвердість знаходиться в межах 5750–6000 МПа, в той час як для синтетичного мінералу відповідно 6200–6220 МПа. При вмісті воластоніту 40 мас. % мікротвердість поверхні зразків із вмістом природного та синтетичного мінералу відрізняється незначно і складає відповідно 5800 та 5850 МПа.

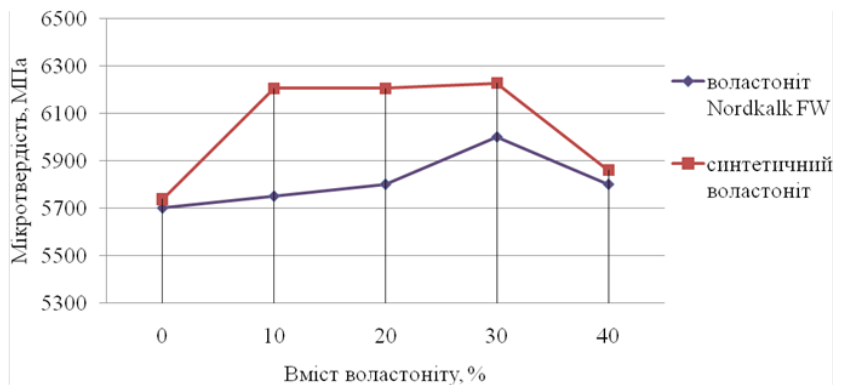


Рис. 5. Вплив синтетичного воластоніту та воластонітового концентрату на мікротвердість полив'яних покриттів, випалених при 1050 °C

6. Обговорення результатів досліджень впливу додатку синтетичного воластоніту на властивості полив'яних покриттів

За результатами досліджень характеру впливу воластоніту низькотемпературного синтезу на процеси топлення полив'яних покриттів встановлено, що із збільшенням його вмісту в складах полив відбувається зміщення характерних температурних точок початку розм'якшення, топлення і розливу в область вищих температур.

Дані вимірювання діаметру досліджуваних зразків, виражених у відсотках до початкового розміру циліндра, характеризують сповільнюючий вплив додатку синтетичного воластоніту на процеси топлення та розливу полив при динамічному нагріванні.

Як показали результати досліджень визначення мікротвердості поверхні зразків полив'яних покриттів, додаток синтетичного воластоніту сприяє збільшенню значення цього показника. При цьому виявлено, що максимальне зростання мікротвердості спостерігається для зразків,

випалених за температури 1050 °С. Встановлено, що оптимальний вміст синтетичного воластоніту в складі полив складає 20–30 мас. %, оптимальна температура випалу воластонітовмісних полив 1050 °С.

Встановлена вища ефективність воластоніту низькотемпературного синтезу на збільшення мікротвердості полив'яної поверхні у порівнянні із концентрацією природного мінералу.

7. Висновки

Проведеними дослідженнями вивчено вплив воластоніту, синтезованого за двостадійною технологією, на характер процесу топкості керамічних полив'яних покриттів. Встановлено, що додаток воластоніту зміщує процеси топлення полив'яних покриттів в області вищих температур. При цьому введення 10 мас. % додатку виявляє незначний вплив на характер поведінки поливи у всьому досліджуваному інтервалі температур. Введення 20–30 мас. % воластоніту призводить до суттєвого сповільнення інтенсивності топлення поливи в температурному інтервалі 980–1000 °С, що є позитивним чинником, який сприяє максимальній

дегазації черепка до моменту утворення газонепроникного склоподібного шару на поверхні виробу. Для складів з вмістом 10–40 мас. % воластоніту встановлено характерні температурні точки початку розм'якшення, топлення та розливу, а також вивчено динаміку зміни діаметру розливу циліндричних зразків при нагріванні.

Досліджено концентраційний вплив додатку воластоніту на мікротвердість поверхні полив'яних покриттів. Встановлено, що вплив силікату кальцію на механічні властивості полив у значній мірі залежить від температури випалу. Для полив, випалених при 1000 °С суттєве збільшення мікротвердості спостерігається при введенні додатку 30–40 мас. % воластоніту. Натомість при зростанні температури випалу покриття до 1050 °С та 1100 °С збільшення мікротвердості відбувається при вмісті 10–30 % воластоніту. Крім того виявлено більшу ефективність впливу синтетичного воластоніту у порівнянні з природним мінералом на зростання мікротвердості полив'яних покриттів.

Проведеними дослідженнями встановлено, що оптимальним вмістом для полив, випалених в інтервалі температур 1050–1100 °С, є додаток 20–30 мас. % воластоніту.

Література

1. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 1 [Текст] / под ред. И. М. Федорченко. – К.: Главная редакция украинской советской энциклопедии, 1977. – С. 200–201.
2. Никонова, Н. С. Воластонит в силикатных матрицах [Текст] / Н. С. Никонова, И. Н. Тихомирова, А. В. Беляков, А. И. Захаров // Стекло и керамика. – 2003. – № 10. – С. 38–42.
3. Керамічний пігмент оливково-зелений [Текст] / Білий Я. І., Зайчук О. В., Шовкопляс О. В. // Патент на винахід, UA 93153, МПК C03C 1/00, опубл. 10.01.2011. – Бюл. № 1, 2011.
4. Способ получения керамических пигментов на основе воластонита [Текст] / Седельникова М. Б., Неволин В. М., Погребенков В. М. // RU 2215715, МПК C03C 1/00, опубл. 11.06.2002 р.
5. Reinforcement of ceramic bodies with wollastonite [Text] / Robinson S., Craig D. // US 6037288, C04B 33/2, C04B 35/80. 2000.
6. Surface pacified wollastonite [Text] / Barrall J. // US 4956321, C04B 12/02, C04B 33/02. 1990.
7. Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту [Текст] / Примаченко В. В., Казначеева Н. М., Крахмаль Ю. О. // UA 93092 C2, МПК C04B 35/057, 10.01.2011. – Бюл. № 1, 2011.
8. Склад шихти для виготовлення легковагових воластонітових виробів [Текст] / Примаченко В. В., Серова Л. В., Дергапуцька Л. О., Крахмаль Ю. О. // UA 80039 C2, МПК C04B 35/22, 10.08.2007. – Бюл. № 12, 2007.
9. Пона, М. Г. Використання гідротермальної обробки в технології 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.
10. Kobryn, O. Synthesis of wollastonite from artificial calcium hydrosilicates [Text] / O. Kobryn // 11th Students' Science Conference. Wroclaw University of Technology. Bedlewo, 2013. – P. 391–395.
11. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. – Available at: <http://www.icdd.com/> – Title from the screen.