

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

ВОЛАСТОНІТОВМІСНІ ПОЛИВИ З ВИКОРИСТАННЯМ СИНТЕТИЧНИХ ГІДРОСИЛІКАТІВ КАЛЬЦІЮ

© Боровець З. І., Пона М. Г., Солоха І. В., Кобрин О. В., 2015

Встановлено можливість використання синтетичних гідросилікатів кальцію тоберморитового складу для отримання воластонітовмісних полив. Синтезували тоберморит гідротермальною обробкою суміші кременю та гашеного вапна при молярному співвідношенні $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ як 1:1 за температури 180 °С і тиску водяної пари 1,0 МПа. Встановлено, що введення 30–40 мас. % тобермориту до склад полив'яних покриттів забезпечує синтез воластоніту під час їх випалу, а також можливість одержання матових полив. Виявлено, що підвищення температури випалу до 1080 °С дає можливість отримати якісні поливи із рівномірним забарвленням та оптико-колірними характеристиками.

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

The possibility of usage of synthetic calcium hydrosilicates of tobermorite composition for the obtention of wollastonite containing glazes was established. The synthesis of tobermorite was carried out by the hydrothermal treatment of the mixture of slaked lime and flint of molar ratio $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ as 1:1 at the temperature of 180 °C and the steam pressure of 1.0 MPa. It was established that the introduction of tobermorite from 30 to 40 wt. % into the coating compositions provides the synthesis of wollastonite at their burning and obtaining of mat glazes. The increase of burning temperature to 1080 °C makes it possible to get high-quality glazes with uniform color and color-optical characteristics.

Keywords: wollastonite, calcium hydrosilicates, tobermorite, glaze coating

Постановка проблеми. Традиційним способом декорування керамічних виробів є нанесення на їх лицьову поверхню полив'яного покриття, завдяки чому не лише досягають художньої виразності, але й підвищують експлуатаційні властивості продукції. Утворення гладкої поверхні забезпечує хімічну стійкість виробів проти дії “агресивних” речовин, що є важливим фактором не лише для побутової, але й технічної кераміки. Зокрема, використання полив з підвищеними діелектричними властивостями для покриття електротехнічного фарфору покращує якість виробу.

Підвищення експлуатаційних властивостей полив переважно досягають, вводячи до них кристалічні фази, серед яких особливої уваги заслуговує силікат кальцію у формі β -воластоніту. Введення воластоніту до складу полив забезпечує попередження виникнення “вторинного цеку”, покращує їх діелектричні властивості, стабілізує рівномірність забарвлення та оптико-колірні характеристики керамічних пігментів для полив'яних та склоемалевих покриттів [1]. Широке використання воластоніту у складах полив обмежується відсутністю в Україні промислових родовищ цього мінералу, а також високою вартістю та дефіцитністю синтетичного воластоніту.

Перспективним напрямком вирішення цієї проблеми є питання отримання полив, в яких воластоніт утворюється безпосередньо при формуванні полив'яного покриття під час випалу виробів за рахунок введення в сировинну шихту поливи базової матриці, з якої можлива кристалізація воластоніту.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Синтетичний воластоніт традиційно отримують високотемпературним твердофазовим спіканням карбонату кальцію та кварцового піску за температур понад 1100–1200 °С [2]. Для можливості зниження енергозатрат запропонована технологія двостадійного отримання воластоніту, яка передбачає синтез гідросилікату кальцію (тобермориту) при гідротермальній обробці кремнеземо-вапняної суміші з подальшим випалом отриманого напівфабрикату до β -CaO·SiO₂ за нижчих температур [3, 4]. Такі умови кристалізації відбуваються переважно за механізмом твердофазового перетворення. Питання утворення воластоніту з гідросилікатів кальцію в об’ємі лугосилікатного розтопу до сьогодні не вивчено, що з огляду на очікувану енергоощадність запропонованої технології має як науковий, так і практичний інтерес.

Мета роботи. Дослідити можливість використання синтетичних гідросилікатів кальцію тоберморитового складу для отримання воластонітовмісних полив’яних покриттів.

Результати досліджень. Для синтезу гідросилікатів тоберморитового складу використовували дрібнозернисті відпадки обкатування кусків кременю в технології отримання мелючих тіл для кульових млинів (ВАТ “Гіпсовик”) та негашене вапно І сорту, оксидний склад яких наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Оксидний склад сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	SO ₃	В.п.п.
Природний кремій	94,24	0,58	0,06	0,38	1,76	0,12	0,19	0,06	0,05	0,22	2,34
Негашене кускове вапно	1,6	1,1	0,4	-	93	1,4	-	-	-	0,15	2,35

Синтезували тоберморит гідротермальною обробкою суміші кременю та гашеного вапна при молярному співвідношенні CaO:SiO₂ як 1:1 за температури 180 °С і тиску водяної пари 1,0 МПа [3]. Продукт автоклавування є монолітною каменеподібною масою, кристалічна фаза якої, за даними рентгенофазового (рис. 1) та електронномікроскопічного аналізу, в основній масі представлена гідросилікатом кальцію типу CSH (В) у формі тобермориту 1,13 нм (d = 1,13; 0,54; 0,308; 0,297; 0,281; 0,228 нм) [5, 6].

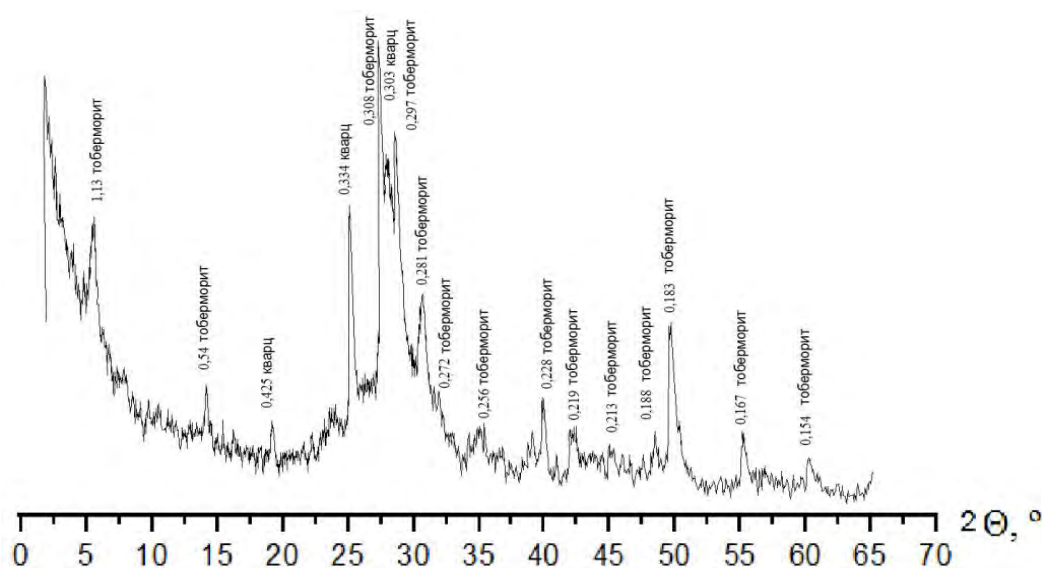


Рис. 2. Дифрактограма синтетичного гідросилікату кальцію

Для встановлення можливості отримання полив'яних покриттів із складів з додатком гідросилікату кальцію, а також утворення під час їх випалу воластоніту як склотвірну основу використовували фриту ФБЦ 50Б, оксидний склад якої наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Оксидний склад поливи

Оксид	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	ZnO	BaO	B ₂ O ₃	ZrO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃
Вміст, мас.%	43,76	6,94	6,29	4,36	0,91	1,76	4,39	2,06	18,28	9,11	2,09	0,05

Згідно із попередньо проведеними дослідженнями [4] перетворення тобермориту у фазу воластоніту відбувається уже за температури 840 °С, що фіксується відповідним екзоэффектом на кривій DTA (рис. 2). При цьому як оптимальні температури синтезу воластоніту із гідросилікатів кальцію твердофазовим спіканням, при яких спостерігається утворення кристалів виразно оформленої голкоподібної форми, рекомендовано інтервал 1000–1100 °С. Температурний інтервал отримання більшості полив у технології керамічних плиток різного призначення знаходиться в доволі широких межах: 900–1100 °С. Тому актуальним є вивчення можливості утворення воластоніту із гідросилікатів кальцію без його попереднього випалу безпосередньо в складі полив'яного покриття за відносно низьких температур. Для цього було приготовано склади полив із вмістом 30 та 40 % тобермориту. Відповідну кількість тонкомеленого тоберморитового порошку додавали до попередньо приготованого полив'яного шлікеру. Після нанесення полив на утильний черепок зразки випалювали за температури 930 °С.

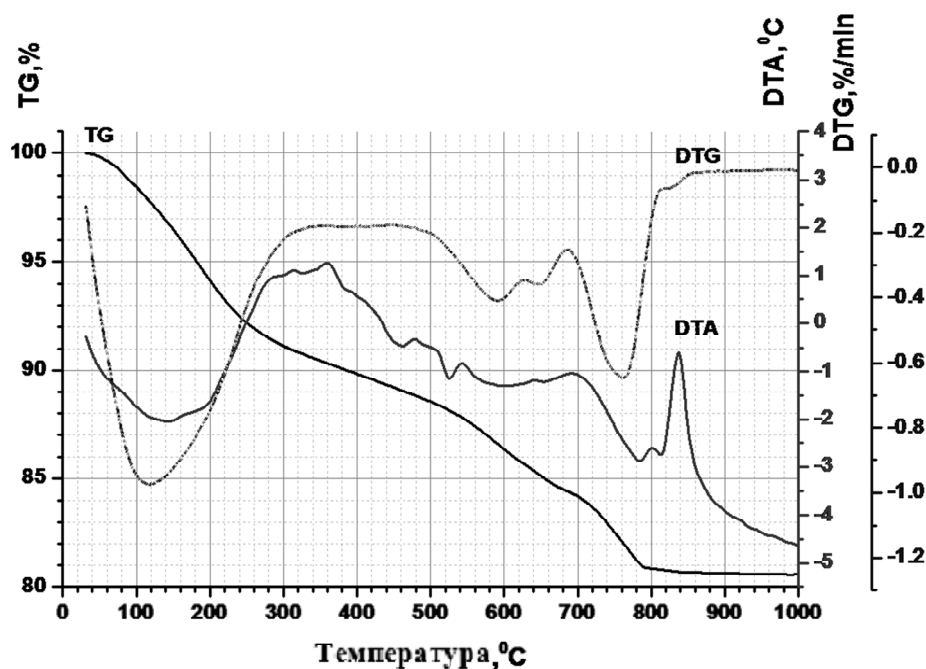


Рис. 2. Дериwатограма синтезованого тобермориту

Як показали результати рентгенографічних досліджень (рис. 3) у досліджуваних зразках, незважаючи на невисоку температуру випалу, при вмісті базової матриці молярного воластонітового складу в межах 30–40 % фіксуються виразні дифракційні максимуми саме β -воластоніту ($d/n = 0,351; 0,330; 0,310; 0,297; 0,218; 0,183$ нм) [5, 6].

У технології кераміки значний інтерес становить отримання кольорових матових полив. Для цього готували склади на основі фрити ФБЦ 50Б з додатком 40 % тобермориту та оксидів перехідних елементів. Молярний склад суміші тобермориту та оксидів-барвників наведено в табл. 3. Для забезпечення однорідності та рівномірності забарвлення покриття тоберморит разом з

оксидами розмелювали мокрим способом до залишку 0,1 % на ситі №0063 для отримання однорідної пастоподібної консистенції. Для стабілізації кольору разом з оксидами вводили 3 % H_3BO_3 .

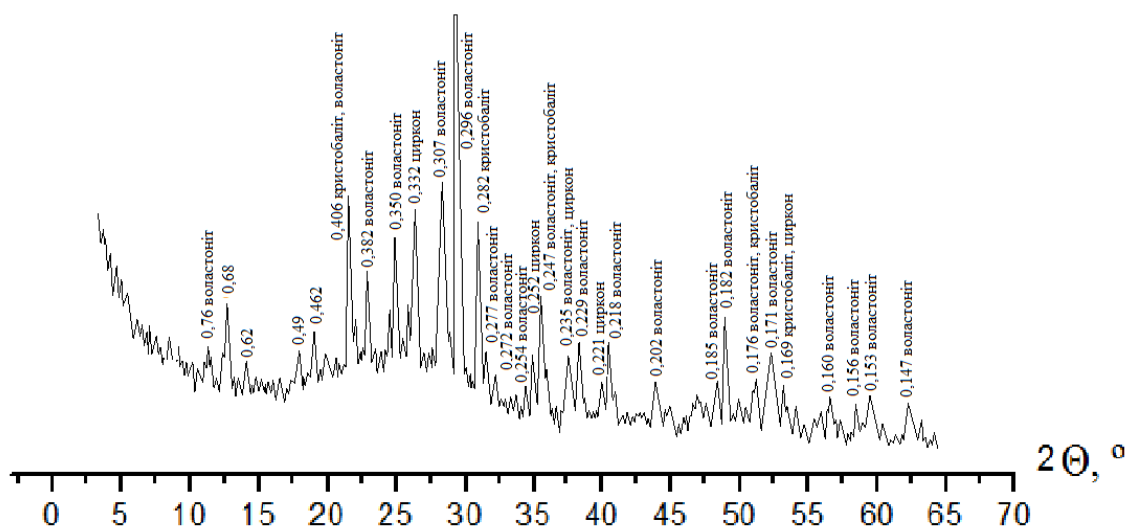



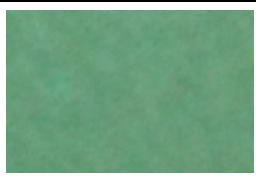
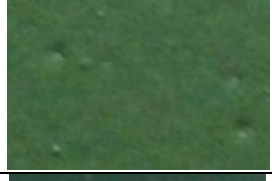


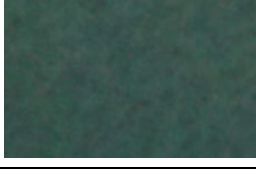
Рис. 3. Дифрактограма поливи з додатком синтетичних гідросилікатів кальцію

Отримані проби дослідних полив наносили на черепок і випалювали при 950 та 1080 °С з витримкою при максимальній температурі 1 год. Полив'яна поверхня випалених зразків характеризувались матовістю, однотонністю, рівномірністю і стабільністю забарвлення. Покрытие на зразках, випалених при 950 °С, відзначались наявністю дефектів у вигляді наколів, які переважно проявляються у вигляді окремих скупчень по всій поверхні покриття. Для кількісного оцінювання дефектів цього виду на вибраній поверхні площею 10 см² визначали кількість видимих неозброєним оком наколів та кратерів і перераховували її на 1 см².

Таблиця 3

Характеристика воластонітовмісних полив'яних покриттів

№ зразка	Молярний склад суміші тобермориту та оксидів перехідних елементів	Структура поверхні зразка після випалу при $T_{\text{вип}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$	Структура поверхні зразка після випалу при $T_{\text{вип}} = 1080 \text{ } ^\circ\text{C}$
1	2	3	4
1	Без додатків		
2	$0,8\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$		
3	$\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 0,1\text{CoO}$		

1	2	3	4
4	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,015\text{Cr}_2\text{O}_3$		
5	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,09\text{Cr}_2\text{O}_3$		
6	$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 0,09\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0,08\text{CoO}$		

Встановлено, що поверхня зразків №№ 2–6, випалених за температури 950 °С, характеризувалися кількістю дефектів відповідно 8; 6,2; 7,6; 2,8 та 2,9 на 1 см². Наявність цих дефектів зумовлена накладанням процесів топлення частинок фрити і незавершеністю виділення хімічно зв'язаної води тобермориту, яке згідно із даними ДТА (рис. 2) відбувається до 800 °С. Підвищенням температури випалу до 1080 °С вдалось отримати якісні матові полив'яні покриття, які характеризувались відсутністю видимих дефектів та стабільним забарвленням.

Висновки. Отже, дослідженнями встановлено можливість отримання воластонітовмісних полив з використанням синтетичних гідросилікатів кальцію тоберморитового складу. Вміст тобермориту до 40 мас. % в полив'яних покриттях забезпечує одержання матових полив при випалі за температур 1050–1080 °С.

1. Білий Я. І., Зайчук О. В., Шовкопляс О. В. *Керамічний пігмент оливково зеленого кольору. Патент на винахід, UA 93153, МПК C03C 1/00, опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1, 2011 р.* 2. Примаченко В. В., Казначесва Н. М., Крахмаль Ю. О. *Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту / UA 93092 C2, МПК C04B 35/057, 10.01.2011, Бюл. № 1, 2011 р.* 3. Пона М. Г., Боровець З. І., Кобрин О. В., Кочубей В. В. *Використання гідротермальної обробки в технології воластоніту // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка", Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 303 – 308.* 4. Kobryn O. *Synthesis of wollastonite from artificial calcium hydrosilicates. 11th Students' Science Conference. Wroclaw University of Technology. Bedlewo, 2013, pp. 391-395.* 5. *Методи фізико-хімічного аналізу зв'язаних речовин / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельєв: учеб. пособие. – М.: Высш. школа, 1981. – 335 с.* 6. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. – Access mode: <http://www.icdd.com/>. – Title screen.