

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»

ШУЛИПА ОЛЕСЯ ВАСИЛІВНА



УДК 666.75

ВОЛАСТОНІТОВМІСНІ ПЛИТКИ ДЛЯ ВНУТРІШНЬОГО
ОБЛИЦЮВАННЯ СТІН З ПОНИЖЕНОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ
ВИПАЛУ

05.17.11 Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології силікатів у Національному університеті «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор
Вахула Ярослав Іванович,
Національний університет «Львівська політехніка»,
завідувач кафедри хімічної технології силікатів.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Федоренко Олена Юріївна,
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
професор кафедри технології кераміки, вогнетривів,
скла та емалей;

кандидат технічних наук, доцент
Хоменко Олена Сергіївна,
Державний вищий навчальний заклад Український
державний хіміко-технологічний університет,
доцент кафедри хімічної технології кераміки і скла.

Захист відбудеться «28» грудня 2015 року о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.052.09 у Національному університеті «Львівська політехніка» за адресою: пл. Св. Юра, 9, м. Львів, IX навчальний корпус, ауд. 214.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Національного університету «Львівська політехніка» за адресою: вул. Професорська, 1, м. Львів, 79013.

Автореферат розіслано «___» листопада 2015 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради Д 35.052.09,
д. т. н., професор



Я.М. Гумницький

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Одним із найважливіших напрямків розвитку сучасних технологій у світі є зменшення їх енергозатратності. Однак позитивний енергетичний ефект нерідко супроводжується зниженням експлуатаційних показників різних видів продукції. Зокрема в технології виробництва керамічних плиток зниження температури та скорочення тривалості випалу є причиною недостатньої їх довговічності при експлуатації. Погіршення експлуатаційних властивостей кераміки, отриманої низькотемпературним швидкісним випалом, пов'язане з пониженим вмістом у структурі черепка новоутворених кристалічних фаз, що визначає актуальність задачі керування процесами фазоутворення під час випалу керамічних мас.

Однією з цінних кристалічних фаз багатьох видів кераміки та полив'яних покриттів є β -воластоніт, завдяки якому вироби характеризуються підвищеною міцністю на згин, меншими показниками вологісного розширення, що особливо важливо для плиток для внутрішнього облицювання стін, а також підвищеною білизною. Наявність воластоніту в структурі керамічних плиток може бути досягнена або введенням до складу сировинної маси природного чи штучного мінералу, або його кристалізацією безпосередньо в процесі випалу виробів.

Через обмеженість запасів природного воластоніту у світі значної актуальності набуває питання його штучного отримання. Синтетичний воластоніт отримують за одностадійною технологією довготривалого високотемпературного твердофазового спікання суміші кальцієвмісного та кремнеземовмісного компонентів за температур понад 1100 – 1200 °С. Це унеможлиблює отримання воластонітовмісної кераміки за швидкісними режимами випалу з карбонатомісних мас.

За літературними даними, окремі представники низькоосновних гідросилікатів під час нагрівання переходять у форму воластоніту, причому цей процес відбувається при значно нижчих температурах (800 – 900 °С). З огляду на тенденцію світового виробництва керамічних плиток до використання швидкісних режимів низькотемпературного випалу, набуває актуальності питання розроблення енергоощадної технології синтезу низькоосновних гідросилікатів кальцію з доступної сировини з метою отримання воластоніту низькотемпературного випалу та воластонітовмісного керамічного черепка.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація виконана в межах науково-дослідної роботи «Фізико-хімічні основи керування процесами структуро- і фазоутворення для підвищення ефективності виробництва будівельної кераміки і покращення експлуатаційних властивостей гартованого листового скла» за тематичним планом Міністерства освіти і науки України (2015 – 2016 рр. № 0115U000452) та відповідає науковому напрямку «Розроблення енергоощадних новітніх технологій отримання нових і покращення експлуатаційних характеристик існуючих тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів» кафедри хімічної технології силікатів Національного університету «Львівська політехніка». У зазначеній роботі автор була виконавцем.

Мета роботи і задачі дослідження. Метою роботи є розроблення технології синтезу воластоніту з гідросилікатів кальцію та отримання воластонітовмісної кераміки з пониженою температурою випалу.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі задачі:

- розробити технологічні параметри гідротермального синтезу гідросилікату кальцію тоберморитового складу як проміжної стадії синтезу воластоніту;
- дослідити вплив мінералізаторів на процеси фазоутворення в системі «CaO–SiO₂–H₂O» при гідротермальному синтезі тобермориту;
- встановити закономірності фазоутворення при синтезі воластоніту з тобермориту та вивчити вплив мінералізаторів на протікання даних процесів;
- дослідити закономірності фазоутворення в системі «глина–гідросилікат кальцію» під час випалу та встановити можливість використання в складах керамічних мас штучного тобермориту для отримання воластонітовмісної кераміки при понижених температурах випалу;
- вивчити вплив воластоніту низькотемпературного синтезу на процес топкості полив'яних покриттів та мікротвердість їх поверхні;
- розробити склади мас і технологічні параметри виробництва плиток для внутрішнього облицювання стін з використанням тобермориту в умовах низькотемпературного швидкісного випалу;
- провести випробування розроблених мас і полив у промислових умовах.

Об'єкт дослідження: фазо- та структуроутворення в системі «CaO–SiO₂–H₂O» під час автоклавування і випалу та в системі «глина–тоберморит» під час випалу.

Предмет дослідження: воластонітовмісна кераміка та поливи на основі синтетичних гідросилікатів кальцію та воластоніту.

Методи дослідження. Структуру та фазовий склад сировинних матеріалів, продуктів гідротермального синтезу та подальшого їх випалу вивчали за допомогою диференціально-термічного, рентгенофазового, електронно-мікроскопічного методів аналізу. Повноту взаємодії кремнеземо- та кальцієвмісного компонентів при гідротермальній обробці оцінювали визначенням відносного вмісту залишкового гідроксиду кальцію в реакційній системі за методикою комплексонометричного титрування. Фізико-хімічні та фізико-механічні показники воластонітовмісних плиток та полив визначали з використанням стандартних методик в технології кераміки. Оптимізацію складів мас та полив проводили із застосуванням сучасного програмного забезпечення.

Наукова новизна отриманих результатів полягає в тому, що:

- розроблено технологію синтезу воластоніту при понижених температурах, яка передбачає застосування як проміжної стадії гідротермальної обробки шихти з кременю та вапна;
- встановлено мінералізуючу дію сполук бору та фтору на інтенсифікацію процесів кристалізації при гідротермальному синтезі гідросилікатів тоберморитового складу та утворення з них випалом до 1100 °С силікату кальцію у формі β-воластоніту;
- за рахунок введення до керамічних мас гідросилікатів кальцію тоберморитового складу досягнуто високого ступеня кристалізації черепка з

утворенням при понижених температурах випалу воластоніту, анортиту та муліту, що забезпечує підвищення механічної міцності та зменшення вологісного розширення плиток;

- вперше досліджено вплив воластоніту низькотемпературного синтезу на послідовність топлення глухих фритованих полив, блиск та твердість полив'яного покриття;

Практичне значення одержаних результатів. Розроблено технологію синтезу воластоніту, яка передбачає використання проміжної стадії отримання гідросилікату кальцію та подальший випал його при температурах, значно нижчих, ніж для традиційної технології твердофазового спікання.

Використання штучних гідросилікатів тоберморитового складу, як компонента плиткових мас, забезпечує можливість отримання воластонітовмісної кераміки низькотемпературного випалу з підвищеною міцністю на згин та низькими значеннями вологісного розширення. Введення воластоніту в склади глухих фритованих полив дозволяє отримати матову поверхню полив'яного покриття з підвищеною мікротвердістю.

Промисловий випуск партій синтетичного тобермориту та воластоніту здійснено на НВ ТзОВ «Кокер». Розроблені склади мас і підібрані технологічні параметри виробництва плиток для внутрішнього облицювання стін з використанням штучного гідросилікату кальцію тоберморитового складу пройшли промислове випробування та прийняті до впровадження при реконструкції технологічних ліній з виробництва плиток для внутрішнього облицювання стін на ДП «Мукачівська кераміка» ЗАТ «Львівський керамічний завод».

Теоретичні та методологічні розробки, наведені в дисертації, впроваджено в навчальний процес у Національному університеті «Львівська політехніка» – використано в курсі лекцій та лабораторних робіт з дисциплін «Основи високотемпературного синтезу тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» та «Технологія виробництва в'язучих матеріалів та виробів на їх основі» при підготовці студентів базового напрямку 6.051301 «Хімічна технологія» спеціальності «Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

Особистий внесок здобувача полягає у безпосередній участі у формулюванні задачі, самостійному виконанні досліджень, обробці та аналізі експериментального матеріалу, у формуванні основних положень та висновків роботи.

Апробація результатів роботи. Основні положення та результати дисертації доповідались та обговорювались на: VI Міжнародній науково-технічній конференції «Композиційні матеріали» (Київ, 2012); Міжнародній науково-технічній конференції «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности» (Харьков, 2012, 2013, 2014); XI Міжнародній науково-технічній конференції «АВІА-2013» (Київ, 2013); Міжнародній науково-технічній конференції «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалічних та силікатних матеріалів» (Дніпропетровськ, 2013); XI Міжнародній науково-технічній конференції «11th Students' Science Conference» (Bedlewo, Wroclaw, 2013); Всеукраїнській науковій конференції молодих учених та аспірантів «Наукові розробки молоді на

сучасному етапі» (Київ, 2013); Міжнародній науково-технічній конференції «Chemistry & Chemical Technology 2013» (Lviv, 2013).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 17 наукових праць, з них 5 статей у фахових науково-технічних виданнях, стаття у періодичному виданні України, яке включено до міжнародних наукометричних баз даних, 9 публікацій у матеріалах вітчизняних та міжнародних конференцій, 2 патенти України на винахід.

Структура та обсяг роботи. Основна частина дисертації викладена на 136 сторінках друкованого тексту і складається зі вступу, п'яти розділів та загальних висновків. Повний обсяг дисертації становить 162 сторінки, містить 17 таблиць на 15 сторінках, 45 рисунків на 40 сторінках, список використаних джерел із 160 найменувань на 19 сторінках та 4 додатки на 8 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертації, сформульовано мету і задачі досліджень, зазначено найбільш важливі положення, що отримані автором і мають наукову новизну та практичну цінність.

У **першому розділі** висвітлено стан питання за літературними даними щодо комплексу фізико-механічних властивостей воластоніту та використання його як екологічно безпечного армуючого наповнювача в різноманітних галузях промисловості, зокрема у керамічній технології завдяки здатності підвищувати міцність, термостійкість і білизну виробів, регулювати властивості полив.

Враховуючи перспективу використання та обмеженість промислових родовищ воластоніту, розглянуто можливі методи його штучного отримання як за традиційною технологією твердофазового спікання кремнеземо-вапняної суміші, так і гідротермальним синтезом. Проаналізовано фазові перетворення при гідротермальній обробці кремнеземо-вапняних сумішей та подальшому їх нагріванні. Встановлено, що найбільший інтерес представляє вивчення питань впливу співвідношення кальцієво- та кремнеземовмісного компонентів (C/S), їх природи та параметрів автоклавування на структуро- та фазоутворення в реакційних системах. Зазначене і обумовило вибір напрямку наукової роботи.

У **другому розділі** наведено обґрунтування вибору вихідних матеріалів для синтезу гідросилікатів кальцію в системі «CaO–SiO₂–H₂O», як проміжного продукту для отримання воластоніту. Для дослідження процесів фазоутворення в системі «глина–гідросилікат кальцію» при випалі та встановлення можливості використання в складах мас штучного гідросилікату тоберморитового складу з подальшим отриманням воластонітовмісної кераміки вибрано глину Іванцівського родовища.

Склад і властивості мінералів гідротермального синтезу та продуктів подальшого їх випалу визначали за допомогою рентгенофазового та диференціально-термічного аналізів з використанням відповідно дифрактометра ДРОН-3 та дериватографа Q-1500D. Структуру синтезованих матеріалів досліджували за допомогою електронної мікроскопії з використанням скануючих мікроскопів JCM-5000 (Nikon Corporation) та PEM-106И (Selmi). Описано структурно-фізичні, фізико-механічні та фізико-хімічні методи дослідження

властивостей сировини, напівфабрикатів та кінцевих продуктів. Властивості воластонітовмісних керамічних плиток визначали за стандартними методиками ДСТУ Б.В. 2.7-42-97 та ГОСТ 8462-85 з урахуванням вимог ДСТУ Б.В.2.7-282:2011 (EN14411:2006, NEQ), ГОСТ 6141-91.

У **третьому розділі** досліджено закономірності фазоутворення під час гідротермальної обробки суміші кремнеземо- і кальцієвмісних компонентів різної природи та чистоти. При цьому встановлено вплив ступеня упорядкованості структури сировинних матеріалів, водотвердого відношення (В/Т), тривалості автоклавовання на реакційну здатність компонентів та повноту кристалізації продукту гідротермального синтезу.

Повноту протікання процесів силікатутворення під час гідротермальної обробки дослідних проб оцінювали згідно з методикою комплексонометричного титрування, за відсотковим вмістом непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованих зразках від введенного кальцієвмісного компонента в перерахунку його на гідроксид кальцію.

Як показали результати визначення повноти взаємодії в системах з матеріалів різної хімічної природи та чистоти (рис. 1), навіть після 10-годинної гідротермальної обробки зразки з маси на основі кристалічного SiO_2 та х.ч. CaO характеризуються високим рівнем вмісту непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який досягає третини (31 %) від, введеного в реакційну суміш гідроксиду кальцію.

Використання будівельного вапна інтенсифікує реакцію зв'язування CaO з кристалічним SiO_2 зі зниженням рівня залишку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованій пробі до 27 %. Заміна кварцового піску на х.ч. аморфний SiO_2 забезпечує більш повну взаємодію між компонентами, що відображається у зменшенні відносного вмісту непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 13 %. Найбільш інтенсивне зв'язування CaO з SiO_2 під час гідротермальної обробки має місце при використанні аморфного SiO_2 , а саме кременю у поєднанні з будівельним вапном, завдяки чому відносний залишок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованих пробах не перевищує 3 %.

Відзначений характер взаємодії SiO_2 з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при автоклавованні мас з компонентів різного ступеня чистоти та кристалічності, очевидно, пов'язаний з вищою хімічною активністю саме аморфного SiO_2 та каталітичною дією катіонів Al^{3+} , які у складі домішок присутні як у кремені, так і будівельному вапні. Це узгоджується з даними Ю. М. Бутта, В. С. Горшкова щодо інтенсифікації утворення

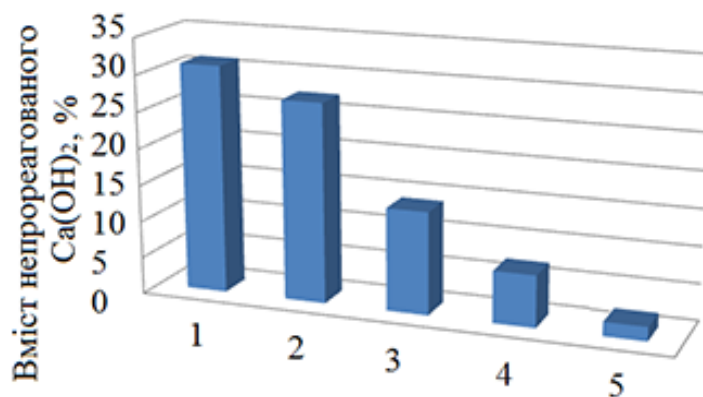


Рис. 1. Вплив природи вихідних матеріалів на відносний вміст непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованих зразках (В/Т=1):

- 1 – х.ч. кристалічний SiO_2 та х.ч. CaO ;
- 2 – х.ч. кристалічний SiO_2 та вапно;
- 3 – х.ч. аморфний SiO_2 та х.ч. CaO ;
- 4 – х.ч. аморфний SiO_2 та вапно;
- 5 – кремій та вапно

гідросилікатів кальцію у формі тобермориту, внаслідок ізоморфного заміщення Si^{4+} на Al^{3+} при формуванні структури гідросилікату.

Низька реакційна здатність кристалічної форми SiO_2 підтверджується даними термо- та рентгенографічних досліджень. Так, для маси на основі кварцового піску на термограмі (рис. 2а) фіксується інтенсивний ендотермічний ефект при 460 – 620 °С

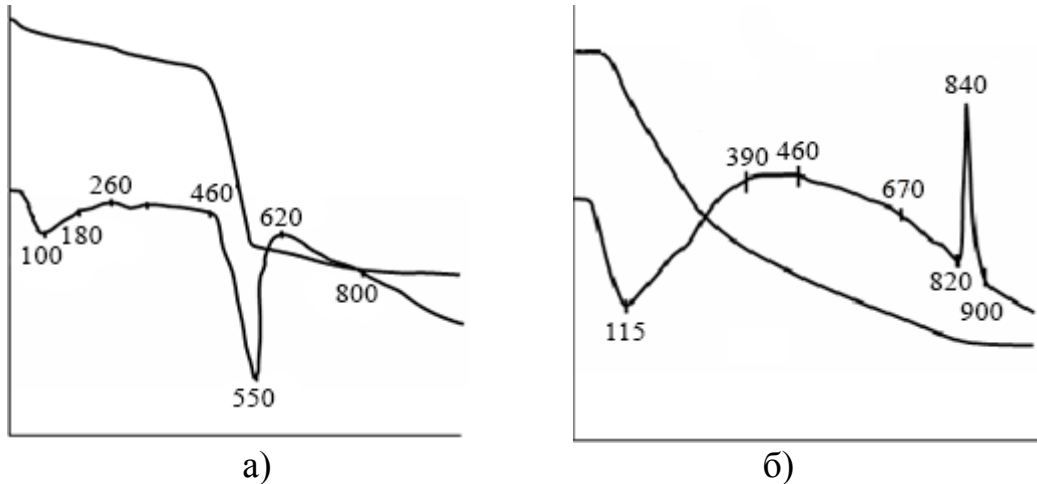


Рис. 2. Дериватограми автоклавованих сумішей SiO_2 та Ca(OH)_2 ($\text{C/S} = 1$, $\text{В/Т} = 1$) на основі кварцового піску (а) та кременю (б)

з максимумом при 550 °С, що супроводжується втратою 9,8 % маси. За літературними даними наявність на дифрактограмі серії максимумів з $d/n = 0,492$; $0,310$; $0,263$ нм (рис. 3а) вказує на вміст непрореагованого Ca(OH)_2 в автоклавованому зразку при відсутності новоутворених кристалічних фаз. За даними електронної мікроскопії, мікроструктура зразків на основі кристалічного SiO_2 представлена, в основному, губчатою масою аморфної речовини, армованої зернами піску (рис. 4а). Виявлена структура, сформована новоутвореним тоберморитовим гелем, який в процесі подальшої автоклавної обробки поступово перетворюється у кристалічний тоберморит. При цьому, повнота переродження тоберморитового гелю у мінерал тоберморит визначається багатьма чинниками,

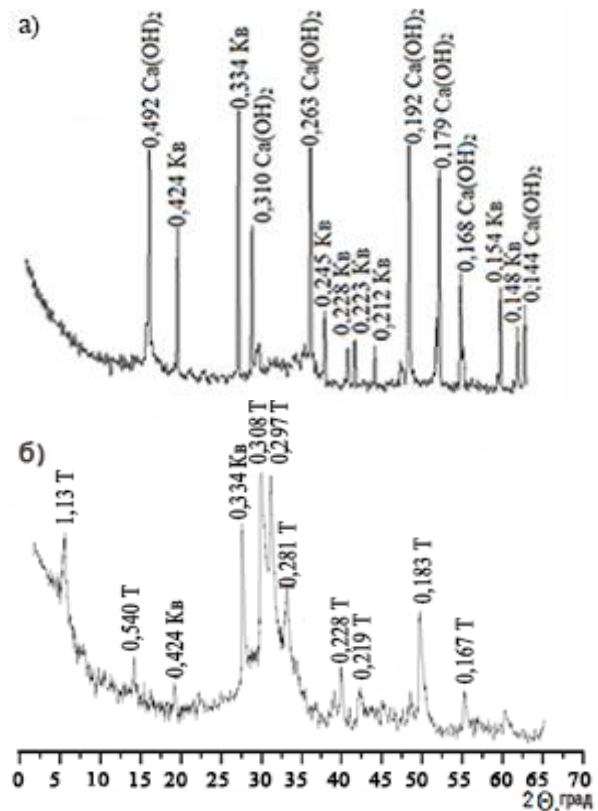


Рис. 3. Дифрактограми автоклавованих проб на основі кварцового піску (а) та кременю (б), Кв – кварц, Т – тоберморит

серед яких визначальними є природа вихідних матеріалів та тривалість автоклавовування.

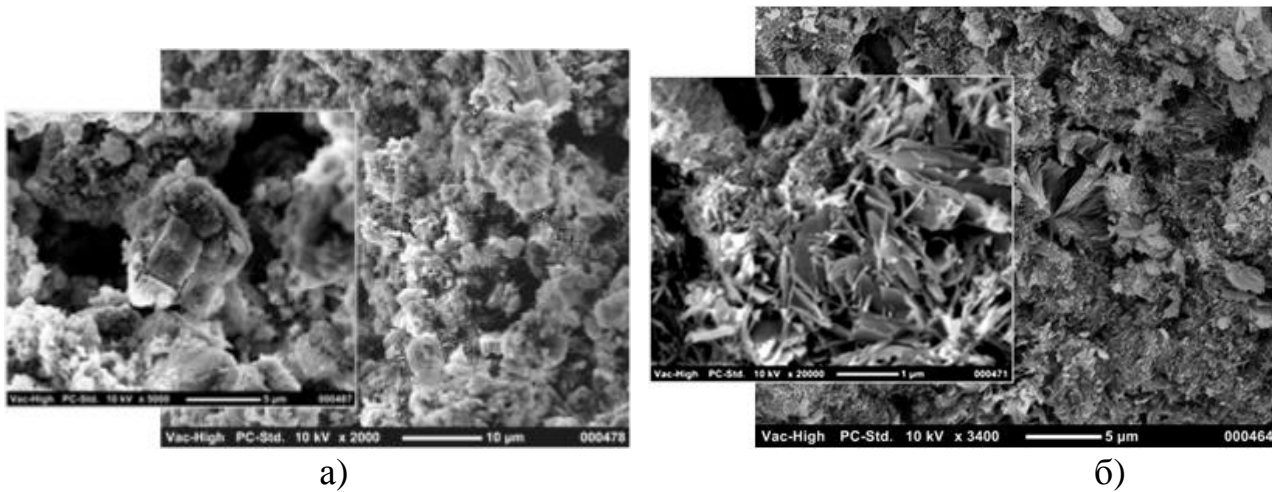


Рис. 4. Мікроструктура автоклавованих проб на основі кварцового піску (а) та природного кременю (б)

Заміна кристалічного SiO_2 на аморфний кремнезем змінює характер кривих DTA та фазовий склад автоклавованих зразків. На дифрактограмі автоклавованої проби на основі кременю (рис. 3б) фіксується набір ліній з $d/n = 1,130; 0,307; 0,297$ нм, який належить до гідросилікатів тоберморитового складу. Лінії, характерні для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відсутні, як і ендотермічний ефект при 550°C , властивий $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При цьому на кривій DTA проявляється інтенсивний екзоефект при $820 - 900^\circ\text{C}$ з максимумом при 840°C , що обумовлено кристалізаційними процесами. Характерним елементом мікроструктури зразків на основі природного кременю (рис. 4б) є наявність значної кількості щільно переплетених і хаотично орієнтованих волокнистих та пластинчастих утворень розміром до $2\ \mu\text{m}$, які є типовими для гідросилікатів типу $\text{CSH}(\text{V})$ та спостерігаються переважно в порах гелеподібної матриці.

Дослідження взаємодії між компонентами в системі «кремій-вапно» при автоклавованні мас різних консистенцій з В/Т від 0,1 до 3 показали, що максимальний ступінь зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аморфним кремнеземом (понад 97 %) має місце при В/Т=1. При цьому найбільш інтенсивна взаємодія спостерігається в

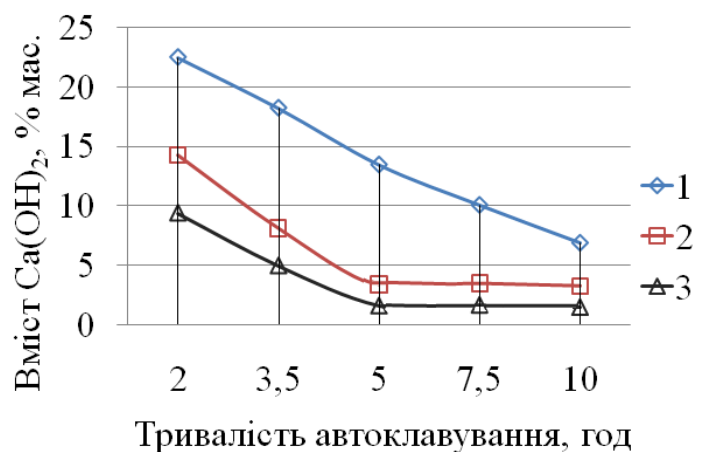


Рис. 5. Вплив тривалості автоклавовування та величини В/Т на відносний вміст непрореагованого $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в автоклавованих зразках: 1 – В/Т=0,1; 2 – В/Т=0,5; 3 – В/Т=1

перші 5 год гідротермальної обробки для мас пастоподібної і в'язкотекучої консистенцій (рис. 5). При зменшенні вмісту води до $V/T < 0,5$ реакція протікає менш інтенсивно та не забезпечує високого ступеня зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Встановлено визначальний вплив тривалості гідротермальної обробки не лише на ступінь зв'язування $\text{Ca}(\text{OH})_2$ аморфним кремнеземом, але й на зміну мікроструктури зразків на різних етапах автоклавування. Незважаючи на відносно високу повноту взаємодії компонентів, навіть в початковий період автоклавування впродовж 2 год, при якому з дотриманням V/T від 0,5 до 1 зв'язується понад 85 – 90 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, дифрактограма автоклавованих проб має характер, притаманний аморфним матеріалам, а їх мікроструктура представлена в основному аморфізованими агрегатами розміром до 4 мкм. На їх поверхні спостерігаються окремі ниткоподібні утворення, що свідчить про зародкову стадію кристалізації гідросилікатів кальцію.

Збільшення тривалості автоклавування до 5 год забезпечує формування структури, представленої великою кількістю голкоподібних кристалів розміром до 0,5 – 1,0 мкм, які локалізовані як на поверхні сильно кородованих зерен кременю, так і хаотично розташовані в проміжках між ними. При цьому дифрактограма характеризується наявністю дифузійних максимумів невеликої інтенсивності в області кутів проявлення характеристичних ліній гідросилікатів тоберморитового складу. Більш високий ступінь кристалізації забезпечила гідротермальна обробка впродовж 10 год, що підтверджують результати електронномікроскопічних досліджень та проявлення на дифрактограмі повного набору максимумів тобермориту.

На основі рентгенографічних досліджень встановлено, що під час випалу синтетичного гідросилікату тоберморитового складу за температури понад 900 °C утворюється безводний силікат кальцію у формі β -воластоніту (рис. 6а). Інтенсивність ліній воластоніту зростає у міру підвищення температури випалу до 1100 °C (рис. 6б, 6в).

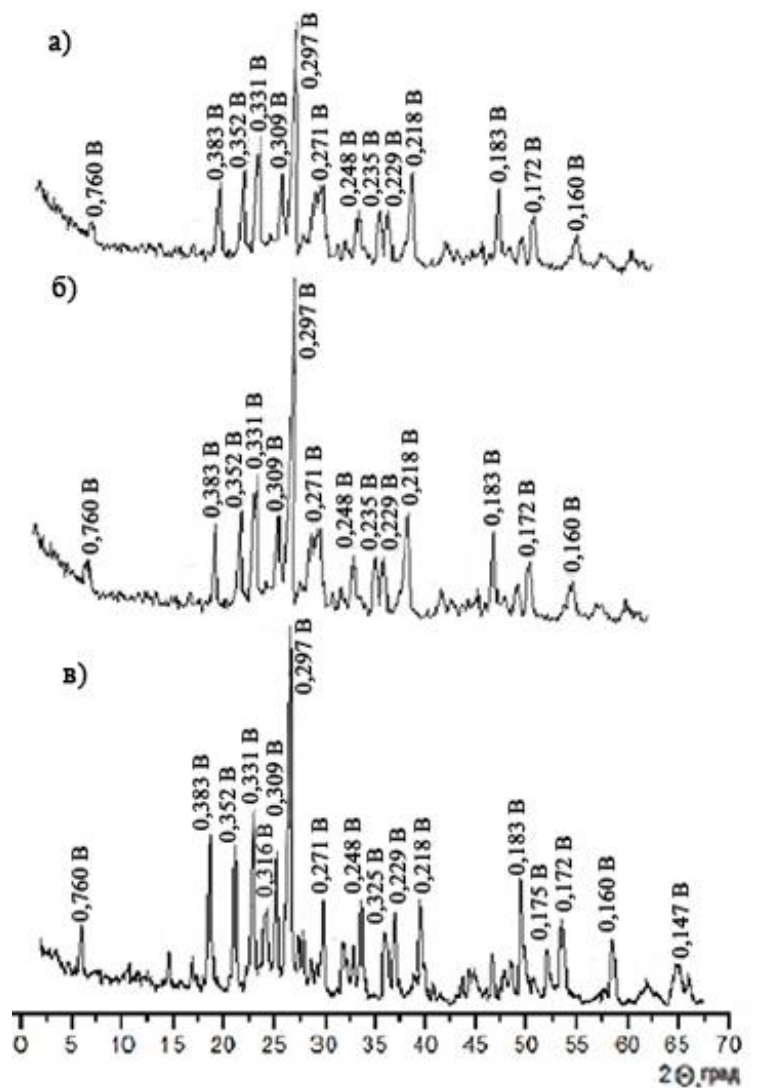


Рис. 6. Дифрактограми автоклавованих зразків після випалу за температур 900 °C (а), 1000 °C (б) та 1100 °C (в)
В – воластоніт

Мікроструктура продукту випалу тоберморитового гідросилікату у міру підвищення максимальної температури від 900 до 1100 °С відображає поступову трансформацію матеріалу з губчастого масиву коралоподібних конгломератів з дрібнокристалічних утворень розміром 1 – 2 мкм до чітко огранених стовпчастих кристалів довжиною 8 – 10 мкм.

З метою встановлення можливості інтенсифікації процесів кристалізації під час випалу гідросилікатів та отримання кристалів воластоніту більших розмірів досліджено вплив добавок боровмісних та фторовмісних сполук на структуроутворення в дослідних реакційних системах. Виявлено, що додавання до вапняно-кремневої шихти 1,0 – 1,5 % мас. B_2O_3 у вигляді борної кислоти або такої ж кількості NaF не впливає на рівень взаємодії $Ca(OH)_2$ з аморфним кремнеземом, проте виявляє мінералізуючу дію на кристалізацію гідросилікату кальцію. Присутність іонів бору та фтору створює умови для росту кристалів тоберморитового гідросилікату кальцію, досягаючи довжини відповідно до 10 мкм та до 5 мкм (рис. 7).

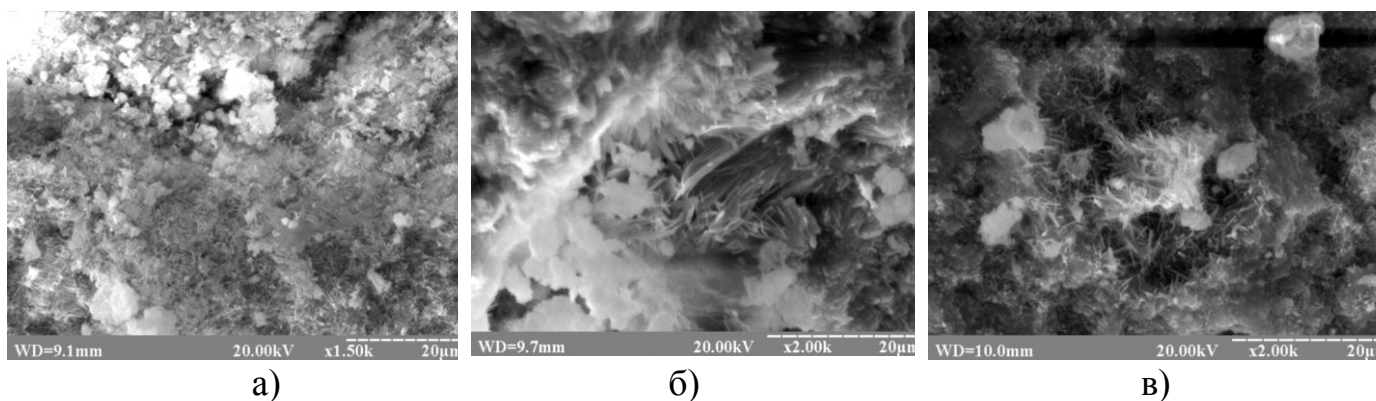


Рис. 7. Мікроструктура штучного гідросилікату кальцію тоберморитового складу ($B/T=1$): а – без добавок; б – з 1,0 % B_2O_3 ; в – з 1,0 % NaF

Значно вагоміший вплив вибраних добавок проявляється під час випалу штучного тобермориту (рис. 8). З участю H_3BO_3 при випалі гідросилікату кальцію досягнуто утворення чітко сформованих стовпчастих кристалів воластоніту довжиною 15 – 20 мкм. При використанні добавки NaF під час випалу формується кристалічна матриця, яка представлена щільно переплетеними стовпчастими кристалами розміром до 10 мкм.

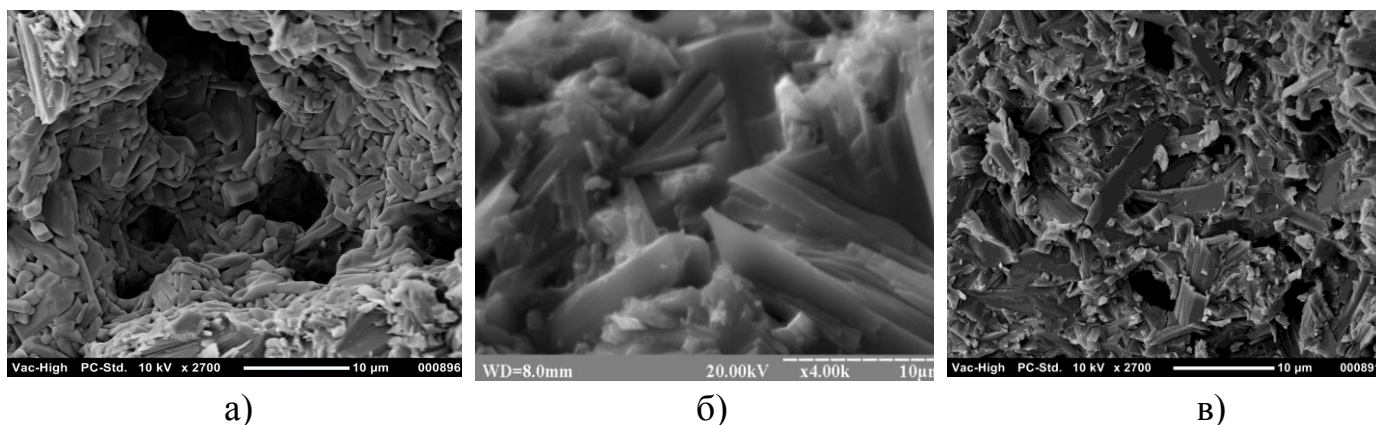


Рис. 8. Мікроструктура зразків штучного гідросилікату, випаленого при 1100 °С: а – без добавок; б – з 1,0 % B_2O_3 ; в – з 1,0 % NaF

Таким чином, встановлено оптимальні технологічні параметри отримання синтетичного воластоніту низькотемпературним випалом штучних гідросилікатів кальцію та підтверджено можливість керування процесів структуроутворення за рахунок мінералізуючої дії сполук бору та фтору.

Четвертий розділ присвячено дослідженню процесів фазоутворення в системі «глина–тоберморит» під час випалу та розробленню складів мас для отримання при понижених температурах воластонітовмісних облицювальних плиток.

Оскільки температура перетворення гідросилікату кальцію у воластоніт є співрозмірною з температурами випалу облицювальних плиток, проведено комплекс досліджень щодо встановлення можливості синтезу воластоніту безпосередньо в структурі матеріалу при випалі напівфабрикату, відформованого з керамічної маси, в якій міститься тоберморит. Базовою системою для досліджень обрано масу з вмістом 70 % мас. глини Іванцівського родовища та 30 % мас. штучного тобермориту.

За результатами диференціально-термічного аналізу виявлено, що характер кривих на дериватограмі тоберморитовмісної модельної маси є результатом накладання ефектів кожної зі складових маси та загалом відображає ті процеси, які протікають в ході нагрівання глини та гідросилікату кальцію. На дериватограмі проби, що містить добавку тобермориту, фіксується екзоефект з максимумом при 840 °С, інтенсивність якого є меншою, ніж для чистого гідросилікату кальцію.

З використанням рентгенографічних досліджень проведено аналіз зміни фазового складу модельної системи «глина–тоберморит» під час нагрівання (рис. 9). Дифрактограма випаленого за температури 900 °С зразка з вмістом 30 мас. % тоберморитового гідросилікату (рис. 9в), характеризується наявністю лише внесеного глиною кварцу ($d/n = 0,424; 0,334; 0,212$ нм) та новоутвореного з гідросилікату кальцію воластоніту ($d/n = 0,760; 0,383; 0,309; 0,297; 0,247$ нм). Такий характер дифрактограми підтверджує попередньо запропоновану концепцію отримання воластонітовмісної кераміки в умовах низькотемпературного випалу. Підвищення максимальної температури випалу до 1000 °С обумовлює збільшення на дифрактограмі інтенсивності всіх ліній воластоніту та появу чітких дифракційних максимумів ($d/n = 0,319; 0,294; 0,251; 0,213$ нм) (рис. 9г), які свідчать про утворення анортиту.

При збільшенні температури випалу до 1100 °С рентгенографічно зафіксовано (рис. 9д) утворення муліту ($d/n = 0,541; 0,338; 0,254$ нм). При цьому інтенсивність ліній кварцу дещо зменшується, анортиту – зростає, а висота максимумів воластоніту не змінюється. Можна припустити, що саме утворення муліту та анортиту при високотемпературному випалі системи «глина–тоберморит» гальмує подальшу кристалізацію воластонітової фази. У зв'язку з цим для отримання з керамічних мас та штучного гідросилікату воластонітовмісного матеріалу достатнім є випал при температурі, що не перевищує 1100 °С.

При дослідженні фазового складу черепка, отриманого з тієї ж глини з добавкою кременю та крейди, в кількостях та співвідношенні, еквівалентних вмісту CaO та SiO₂ в тобермориті, навіть з випалом при 1100 °С не виявлено утворення як воластоніту, так і муліту (рис. 9б). Кристалічна фаза такого випаленого зразка

представлена кварцом ($d/n = 0,424; 0,334; 0,212$ нм) і новоутвореними анортитом ($d/n = 0,376; 0,319; 0,294; 0,253$ нм) та кристобалітом ($d/n = 0,403; 0,313; 0,249$ нм), причому інтенсивність ліній анортиту є значно більшою, ніж для зразка з тоберморитовмісної маси.

Таким чином, проведений комплекс досліджень підтвердив можливість утворення воластонітової фази безпосередньо в процесі випалу глиняно-тоберморитовмісних мас при понижених температурах, причому утворення воластоніту спричиняє також кристалізацію муліту та анортиту. Всі три вказані кристалічні фази виконують роль армуючої складової в структурі матеріалу та забезпечують підвищення міцності, а наявність воластоніту сприяє зменшенню вологісного розширення черепка.

Аналіз впливу вмісту тоберморитового гідросилікату на характер спікання мас показав, що добавка тобермориту спричиняє при випалі збільшення пористості та водопоглинання черепка пропорційно вмісту гідросилікату в масі (рис. 10а). Це, очевидно, пов'язано з гальмуванням спікання матеріалу за рахунок наявності у складі тобермориту структурної води, виділення залишків якої накладається на температурний інтервал початку спікання мас. Такий вплив тобермориту однозначно вимагає використання в складах мас топників. Вплив вмісту тобермориту на показник вогневого зсідання мас є відносно незначним і неоднозначним. Більш вагомим чинником впливу на цей параметр виступає максимальна температура випалу (рис. 10б). При цьому помітний вплив тобермориту при випалі понад 1000 °С на зниження величини вогневого зсідання обумовлений формуванням і ростом кристалів воластоніту з волокнистою структурою, а також утворенням анортиту з частини дегідратованого гідросилікату та метакаолінової фази. Істинна густина анортиту ($\rho = 2,76$ г/см³) є меншою за густину воластоніту

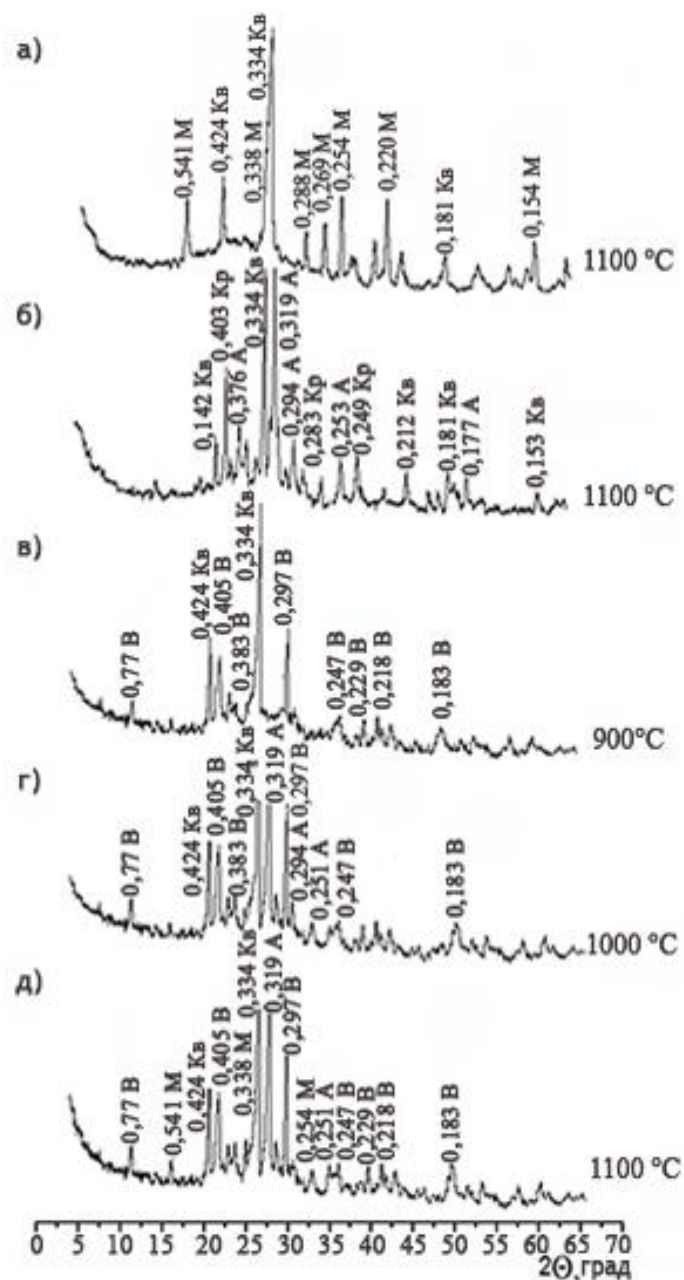


Рис. 9. Дифрактограми випалених зразків глини (а), глини з добавкою кременю і карбонату кальцію (б) та глини з добавкою штучного тобермориту (в, г, д) А – анортит, В – воластоніт, Кв – кварц, М – муліт

при випалі понад 1000 °С на зниження величини вогневого зсідання обумовлений формуванням і ростом кристалів воластоніту з волокнистою структурою, а також утворенням анортиту з частини дегідратованого гідросилікату та метакаолінової фази. Істинна густина анортиту ($\rho = 2,76$ г/см³) є меншою за густину воластоніту

($\rho = 2,92 \text{ г/см}^3$), внаслідок чого збільшується сумарний об'єм кристалічних новоутворень. Саме кристалізація воластоніту та анортиту зумовлює зменшення вогневого зсідання мас при вмісті тобермориту 20 – 40 мас%.

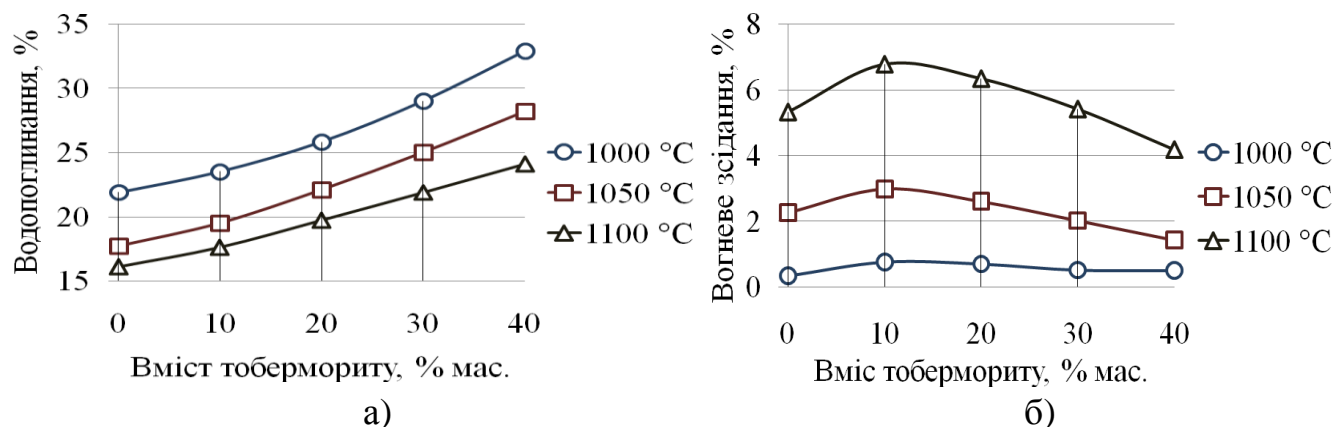


Рис. 10. Вплив вмісту штучного тобермориту на водопоглинання (а) та вогневе зсідання (б) випалених зразків на основі іванцівської глини

Неоднозначний вплив виявляє добавка гідросилікату кальцію також на зміну міцності при згині випалених зразків системи «глина–тоберморит» (рис. 11). Так, введення до глини 10 % мас. тобермориту при всіх температурах випалу призводить до незначного зменшення міцності при згині. Очевидно, кількість новоутвореного воластоніту є недостатньою для компенсації деструктивного впливу процесів розкладу гідросилікатів і глинистих мінералів на процес спікання. Подальше збільшення вмісту тобермориту до 40 % мас. супроводжується зростанням міцності на згин. При цьому найбільш суттєве підвищення міцності спостерігається для зразків, випалених за температур 1050 °C та 1100 °C, що, перш за все, є наслідком більш інтенсивної кристалізації воластоніту з волокнистою структурою.

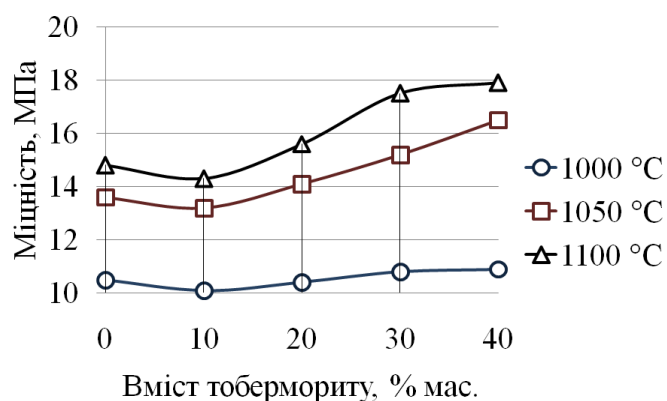


Рис. 11. Вплив вмісту тобермориту на міцність на згин зразків випалених на основі іванцівської глини

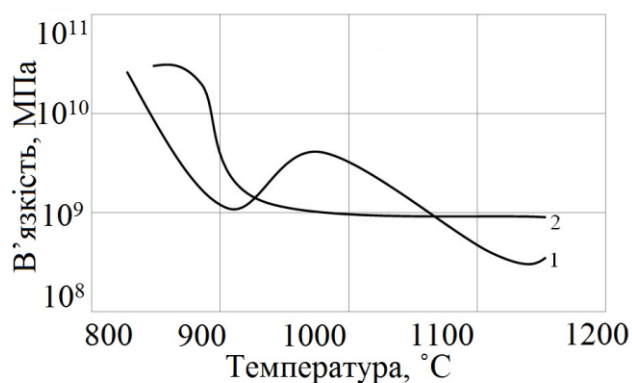


Рис. 12. Зміна структурної в'язкості мас при нагріванні: 1 – іванцівська глина, 2 – глина з добавкою 30 % мас. тобермориту

Вагомим критерієм оцінки спікання та фазоутворення під час випалу керамічних мас є характер зміни їх структурної в'язкості в ході нагрівання (рис. 12). Крива в'язкості під час нагрівання іванцівської глини є типовою для глини, в яких

основними мінералами є каолінит та гідрослюда. На кривій зміни структурної в'язкості проявляється характерний максимум в області 920 – 1040 °С, природу якого пов'язують з трансформацією метакаолінітової фази в муліт та насиченням утвореного розтопу алюмо- та силіційкисневими структурними групами з виникненням додаткової кількості зв'язків Si–O–Si та Si–O–Al.

Для зразка з добавкою тобермориту в інтервалі 850 – 920 °С абсолютні значення структурної в'язкості є значно більшими, ніж у випадку зразка чистої глини. Базуючись на вище наведених результатах рентгено- та термографічних досліджень, можна зробити висновок, що такий характер кривої структурної в'язкості обумовлений перекристалізацією дегідратованого тобермориту до воластоніту. Виявлений при подальшому нагріванні практично горизонтальний характер кривої в'язкості засвідчує продовження протікання кристалізаційних процесів у системі «глина – тоберморит». Відзначена особливість стабільності структурної в'язкості тоберморитоглиняної маси в широкому температурному інтервалі є визначальним критерієм високої деформаційної стійкості керамічних плиток під час випалу.

З метою розробки мас облицювальних плиток проведено оптимізацію їх складів з використанням двофакторного планування експерименту. Враховуючи літературні дані та напрацьований практичний досвід, при проектуванні складів мас, вибрано постійний вміст глинистої складової, представленої 35 мас. % іванцівської глини і 10 мас. % берегівського каоліну. Як топник використовували суміш гранітних відсівів та перліту при співвідношенні 1:1. Для приготування базової маси вибрано крейду та кварцовий пісок (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика досліджуваних мас

Шифр мас	Шихтовий склад мас							Температура випалу, °С	Властивості плиток		
	Компоненти, мас. %								водопоглинання, %	міцність при згині, МПа	вологісне розширення, %
	глина	каолін	гранітні відсів	перліт	крейда	пісок	тоберморит				
М1	35	10	15	15	15	10	–	1000	20,8	12,93	0,196
								1050	17,2	14,07	0,182
								1100	12,53	18,67	0,168
М2	35	10	12,5	12,5	–	–	30	1000	17,0	15,8	0,055
								1050	15,8	21,3	0,037
								1100	15,2	26,8	0,017
М3	35	10	15	15	–	–	25	1000	15,7	13,8	0,084
								1050	13,2	23,6	0,059
								1100	12,6	27,4	0,043
М4	35	10	17,5	17,5	–	–	20	1000	14,9	12,6	0,106
								1050	12,0	20,4	0,098
								1100	11,6	22,9	0,081

Отримані математичні залежності вологісного розширення та міцності при згині від вмісту в масах тобермориту і температури випалу зразків графічно інтерпретовані у вигляді подвійних діаграм (рис. 13). Як видно з представлених графічних залежностей, зі збільшенням вмісту добавки синтетичного тобермориту та температури випалу показники вологісного розширення зразків дослідних мас зменшуються, а міцність на згин – зростає.

При зіставленні результатів факторного планування експерименту отримано діаграму взаємного перекривання ізоліній вологісного розширення і міцності зразків дослідних мас та вибрано область технологічно прийнятних значень цих показників. В результаті аналізу отриманих даних визначено оптимальний вміст добавки синтетичного тобермориту 24 – 27 мас. % та інтервал максимальних температур випалу 1065 – 1100 °С.

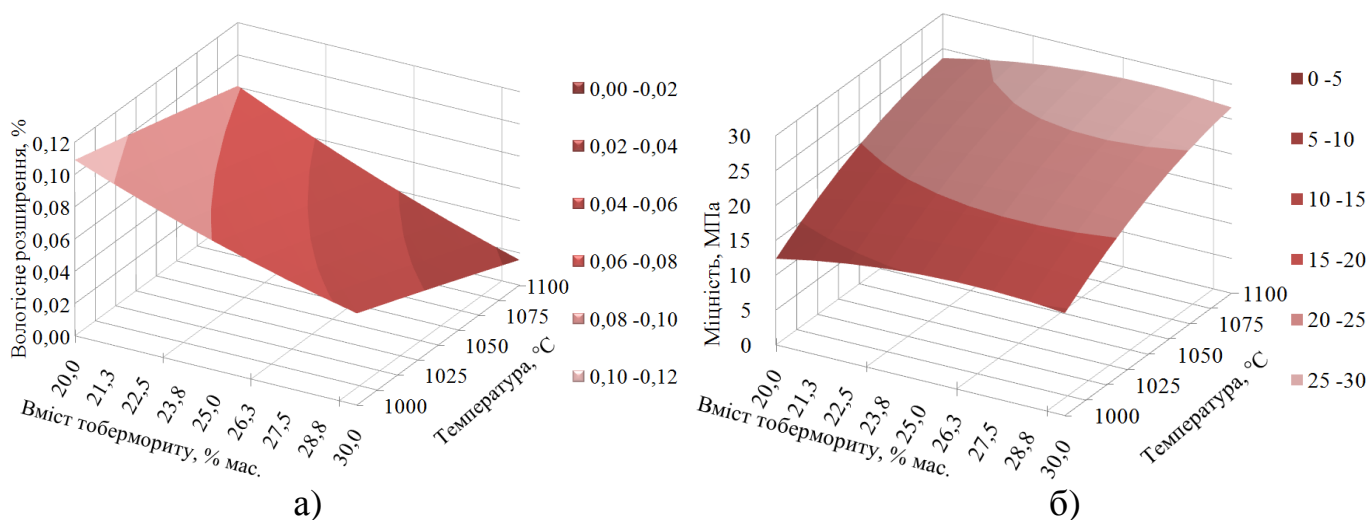


Рис. 13. Поверхня відгуку функції впливу добавки тобермориту та температури випалу на вологісне розширення (а) та міцність на згин (б) плиток

Виходячи з отриманих результатів, для промислової апробації рекомендовано такий склад маси, мас. %: глина іванцівська – 35, каолін берегівський – 10, гранітні відсівки – 15, перліт – 15, тоберморит – 25.

П'ятий розділ присвячено дослідженню впливу синтетичного воластоніту на топкість і властивості фритованих полив для облицювальних плиток, а також промисловій апробації розроблених воластонітовмісних мас і полив.

За результатами досліджень впливу вмісту синтетичного воластоніту на характер топкості воластонітовмісної поливи на основі фрити ФБЦ-50Б встановлено, що при додаванні воластоніту в кількості до 20 мас. % температура початку розм'якшення та топлення зростають відповідно з 840 °С та 880 °С до 890 °С та 940 °С, в той час, як температура початку розтікання практично не змінюється та збільшується лише з 1000 °С до 1010 °С. При 30 %-му вмісті воластоніту вплив добавки є більш значним, оскільки температури початків розм'якшення, топлення та розтікання зсуваються у вищу температурну область, досягаючи відповідно значень 970 °С, 1010 °С та 1050 °С (рис. 14а). Введення до складу поливи 40 мас. % воластоніту суттєво гальмує процеси топлення. При цьому початок розтікання поливи не фіксується навіть при випалі за температури 1150 °С.

Оскільки низькотемпературний випал плиток в умовах сучасного виробництва пов'язаний з використанням швидкісних режимів випалу, при яких протікання всіх фізико-хімічних процесів, в тому числі газовиділення з черепка, зсуваються в область вищих температур, то особливо позитивним є виявлене для воластонітовмісних полив значне зміщення температур проявлення процесів початку розм'якшення та початку топлення при вмісті воластоніту до 30 мас. % в більш високотемпературну область (відповідно на 170 °С та на 130 °С) при підвищенні температури початку розтікання на 40 °С.

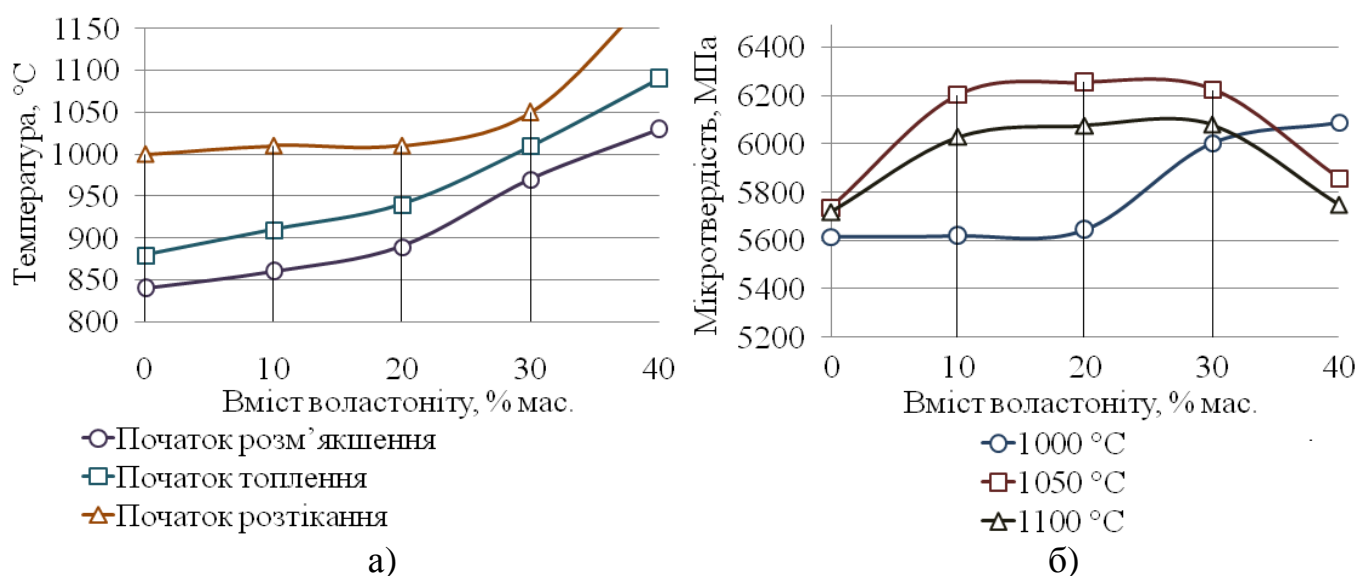


Рис. 14. Вплив температури випалу та вмісту синтетичного воластоніту на топкість (а) та мікротвердість (б) поливи

Присутність воластоніту в складі глухої фритованої поливи також позитивно впливає на мікротвердість полив'яного покриття, причому визначальним для цього показника є вплив як вмісту добавки синтетичного силікату кальцію, так і температури формування покриття (рис. 14б). Найвищих показників мікротвердості покриття (до 6220 МПа) досягнуто при додаванні синтетичного воластоніту в кількості 10 – 30 мас. % при температурі випалу 1050 °С. Використання в складах поливи природного воластонітового концентрату обумовлює подібний характер кривих зміни мікротвердості від вмісту добавки, проте досягнуті показники мікротвердості при 10 – 30 %-му його вмісті є на 3,7 % меншими, ніж в поливах з синтетичним додатком, а при 40 % вказана різниця є незначною (до 1 %).

Дослідженнями впливу вмісту воластоніту низькотемпературного синтезу на структуру полив встановлено, що введення його до 20 мас. % підвищує показник блиску поверхні покриттів. Збільшення вмісту воластоніту в складах полив від 30 до 40 мас. % призводить до підвищення вмісту у склофазі кристалічної фази, завдяки чому покриття набуває матовості.

Для перевірки та промислової апробації результатів теоретичних і експериментальних досліджень в умовах НВ ТЗОВ «Кокер» випущено дослідно-промислову партію синтетичних тобермориту та воластоніту. На даному підприємстві виготовлено 1200 шт. кахлів пічних і 20 м² плиток, покритих поливою наступного складу, мас. %: фрита ФБЦ-50Б – 65, синтетичний воластоніт – 30,

каолін – 5. На ДП «Мукачівська кераміка» ЗАТ «Львівський керамічний завод» випущено 610 м² плиток для внутрішнього облицювання стін з маси складу, мас. %: глини – 35, каоліну – 10, гранітних відсівів – 15, перліту – 15, тоберморитового гідросилікату – 25. Плитки покривались воластонітовмісною поливою вище зазначеного складу. Результати випробувань засвідчили, що за усіма фізико-механічними показниками виробу відповідають вимогам відповідних стандартів. Поряд з тим, воластонітовмісні полив'яні покриття характеризувались підвищеною мікротвердістю, а керамічний черепок – підвищеною міцністю на згин і низьким вологісним розширенням.

ВИСНОВКИ

1. Одержано нові наукові та експериментальні результати, що дозволили розв'язати конкретну задачу – розробити технологію воластонітовмісних плиток для внутрішнього облицювання стін з пониженою температурою випалу.

2. Експериментально підтверджено висунуту гіпотезу отримання воластоніту через проміжну стадію гідротермального синтезу гідросилікатів кальцію тоберморитового складу при оптимальних параметрах: $C/S = 1$, $V/T = 1$, $P = 1,0$ МПа, $T = 180$ °С, $\tau = 10$ год, з подальшою їх перекристалізацією у β -CS випалом за температур 850 – 1000 °С, що є на 150 – 200 °С нижчою, порівняно з технологією твердофазового спікання кварцового піску з крейдою.

3. Вперше встановлено та досліджено мінералізуючу дію борної кислоти та фториду натрію на морфологію кристалів гідросилікатів кальцію при гідротермальній обробці вапняно-кремнеземистої шихти на основі кременю, а також синтезованого з них воластоніту. Для отримання воластоніту з максимальними розмірами кристалів (70 – 80 мкм) перевагу має вибір добавки 1 – 1,5 % H_3BO_3 та випал штучного гідросилікату кальцію до 1050 – 1100 °С.

4. Встановлено можливість отримання воластонітовмісного черепка низькотемпературним випалом системи «глина–гідросилікат кальцію». Показано, що при вмісті в масі 24 – 27 мас. % тобермориту керамічний матеріал, випалений при 1050 – 1100 °С, характеризується високим ступенем кристалічності завдяки утворенню воластоніту, муліту та анортиту.

5. За результатами комплексного дослідження тоберморитовмісних мас та оптимізації їх складів розроблено склад маси для виготовлення плиток для внутрішнього облицювання стін (мас. %: глина – 35, каолін – 10, гранвідсів – 15, перліт – 15, тоберморит – 25), що забезпечує отримання з випалом при пониженій температурі (1060 °С) виробів підвищеної міцності на згин (не менше 25 МПа) та низьким вологісним розширенням (не більше 0,06 %).

6. За результатами дослідження впливу вмісту добавки синтетичного воластоніту на топлення полив облицювальних плиток низькотемпературного випалу встановлено, що збільшення вмісту β -CS в складах полив до 30 мас. % супроводжується зміщенням температур початку їх розм'якшення і топлення в більш високотемпературну область (відповідно на 170 °С та на 130 °С), в той час як температура початку розтікання зростає лише на 40 °С, що є позитивним для швидкісних режимів однократного випалу керамічних плиток. Виявлено ефективний вплив воластоніту низькотемпературного випалу на мікротвердість поливи.

7. За результатами досліджень здійснено випуск дослідно-промислових партій синтетичних тобермориту та воластоніту, а також воластонітовмісної кераміки на їх основі в умовах НВ ТзОВ «Кокер» та ДП «Мукачівська кераміка» ЗАТ «Львівський керамічний завод». Отримано кахлі пічні та плитки для внутрішнього облицювання стін із мас з добавкою тобермориту, а також поливи з добавкою воластоніту. Плитки дослідної партії характеризувались рівномірною матовою поверхнею, водопоглинанням – 14,8 %, міцністю на згин – 26,4 МПа, термостійкістю поливи – 150 °С, вологісним розширенням – 0,055 %.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРАЦІЇ

1. Shulypa, O. Low-temperature roasted wollastonite in designing easily meltable glazes of an increased hardness [Text] / O. Shulypa, Y. Vakhula, Z. Borovets, M. Pona, I. Solokha // «Eastern-European Journal of Enterprise Technologies». – 2015. – Vol. 3, № 11 (75). – P. 14-18. *(Особистий внесок автора: проведення та аналіз експериментальних досліджень щодо впливу добавки синтетичного воластоніту на властивості полив).*
2. 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. *(Особистий внесок автора: дослідження умов синтезу воластоніту за двостадійною технологією, обробка результатів досліджень).*
3. Пона, М. Г. Електронно-мікроскопічні дослідження фазоуторень при випалі штучного тобермориту [Текст] / М. Г. Пона, З. І. Боровець, О. В. Кобрин, У. Є. Ворона // Вісник Нац. Ун-ту «ЛП», «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2013. – № 761. – С. 317-322. *(Особистий внесок автора: електронно-мікроскопічні дослідження структури воластоніту низькотемпературного випалу).*
4. Солоха, І. В. Матові поливи на основі відходів промисловості [Текст] / І. В. Солоха, О. В. Кобрин, З. І. Боровець, О. М. Вахула // Вісник Нац. Ун-ту «ЛП», «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2014. – № 787. – С. 99-103. *(Особистий внесок автора: одержання матових полив на основі тобермориту).*
5. Боровець, З. І. Формування структури низькоосновних гідросилікатів системи $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ з хімічними додатками при автоклавуванні [Текст] / З. І. Боровець, М. Г. Пона, М. В. Чекайло, О. В. Кобрин // Вісник Нац. Ун-ту «ЛП», «Хімія, технологія речовин та їх застосування». – 2014. – № 787. – С. 59-65. *(Особистий внесок автора: проведення експериментальних досліджень щодо вивчення впливу добавок різної хімічної природи на фазоутворення у системі « $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ »).*
6. Боровець, З. І. Фазоутворення в системі «глина–тоберморит» при випалі [Текст] / З. І. Боровець, О. В. Кобрин, В. В. Кочубей, М. Г. Пона, І. В. Солоха // Збірник наук. праць ПАТ «УКРНДІВ ІМЕНІ А.С. БЕРЕЖНОГО». – 2014. – №114. – С. 106-115. *(Особистий внесок автора: отримання воластонітовмісної кераміки при введенні в склад керамічних мас синтетичного гідросилікату кальцію у формі тобермориту).*
7. Шихта для синтезу воластоніту [Текст] : пат. на винахід 101580 UA: МПК С04В 35/03 / Пона М. Г., Боровець З. І., Солоха І. В., Кобрин О. В.; заявник і власник Національний університет «Львівська політехніка». – №. 201202449; опубл. 10.04.2013, Бюл №7. *(Особистий внесок автора: експериментальне підтвердження ідеї винаходу, підготовки матеріалів до подачі заявки на патент.).*

8. Шихта для одержання нефритованої поливи [Текст] : пат. на винахід 104565 UA: МПК С03С 8/02 / Вахула О. М., Пона М. Г., Боровець З. І., Солоха І. В., Кобрин О. В.; заявник і власник Національний університет «Львівська політехніка». – №. 201305644; опубл. 10.02.2014, Бюл № 3. (*Особистий внесок автора: проведення патентного пошуку, експериментальне підтвердження ідеї винаходу*).
9. Пона, М.Г. До питання фазоутворення в системі $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ при гідротермальній обробці [Текст] / М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин // Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»: тези доповідей. – Харьков, 2012. – С. 31-33. (*Особистий внесок автора: дослідження фазоутворення в системі «CaO-SiO₂-H₂O» при гідротермальній обробці*).
10. Пона, М.Г. Синтез штучного воластоніту через стадію гідротермальної обробки [Текст] / М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин // VI міжнародна науково-технічна WEB-конференція «Композиційні матеріали»: матеріали конференції. – Київ, 2012. – С. 100-101. (*Особистий внесок автора: дослідження та виявлення чинників, які впливають на синтез воластоніту*).
11. Пона, М.Г. Фазоутворення при випалі штучного тобермориту [Текст] / М.Г. Пона, З.І. Боровець, Т.Б. Жеплинський, О.В. Кобрин // Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»: тези доповідей. – Харьков, 2013. – С. 69-70. (*Особистий внесок автора: дослідження фазоутворення під час випалу тобермориту*).
12. Пона, М.Г. Двостадійна технологія отримання штучного воластоніту [Текст] / М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин // XI міжнародна науково-технічної конференція «АВІА-2013»: матеріали конференції. – Київ, 2013. – С. 28.50-28.53. (*Особистий внесок автора: дослідження впливу добавок мінералізаторів на структуроутворення воластоніту при випалі штучного тобермориту*).
13. Пона, М.Г. Фазоутворення при синтезі гідросилікатів кальцію [Текст] / М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин // Міжнародна науково-технічна конференція «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів»: тези доповідей. – Дніпропетровськ, 2013. – С. 33-34. (*Особистий внесок автора: вивчення впливу добавки синтетичного тобермориту на структуроутворення в системі «CaO-SiO₂-H₂O»*).
14. 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. (*Особистий внесок автора: дослідження впливу іонів мінералізаторів на структуроутворення воластоніту*).
15. Borovets, Z. Artificial Tobermoryte as Raw Material for Low Temperature Burning [Text] / Z. Borovets, M. Pona, O. Kobryn // «Chemistry & Chemical Technology 2013» (CCT-2013). – Lviv, 2013. – p. 24-27. (*Особистий внесок автора: проведення електронно-мікроскопічних досліджень впливу добавки синтетичного тобермориту на синтез гідросилікату кальцію*).
16. Пона, М.Г. Технологічні аспекти синтезу воластоніту [Текст] / М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин // Всеукраїнська наукова конференція молодих учених та аспірантів «Наукові розробки молоді на сучасному етапі»: тези доповідей. – Київ, 2013. – 391 с. (*Особистий внесок автора: відпрацювання технологічних параметрів*

гідротермального синтезу гідросилікатів кальцію та утворення воластоніту під час їх низькотемпературного випалу).

17. Боровець, З.І. Фазоутворення в системі «глина–тоберморит» при випалі [Текст] / З.І. Боровець, О.В. Кобрин, В.В. Кочубей, М.Г. Пона, І.В. Солоха // Международная научно-техническая конференция «Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности»: тези доповідей. – Харьков, 2014. – С. 83-85. (*Особистий внесок автора: вивчення процесів структуро- та фазоутворення в системі «глина–тоберморит»*).

АНОТАЦІЯ

Шулипа О.В. Воластонітовмісні плиткі для внутрішнього облицювання з пониженою температурою випалу. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний університет «Львівська політехніка» Міністерства освіти і науки України, Львів, 2015. Дисертація присвячена розробленню технології отримання воластонітовмісних плиток для внутрішнього облицювання стін з використанням в складах мас низькоосновних гідросилікатів кальцію тоберморитового складу.

В роботі встановлено можливість отримання воластоніту з низькоосновних гідросилікатів кальцію тоберморитового складу через проміжну стадію їх гідротермального синтезу при оптимальних параметрах із подальшою перекристалізацією у воластоніт випалом до температури 1100 °С, яка є нижчою, порівняно з технологією твердофазового спікання кварцового піску з крейдою. Виявлено мінералізуючу дію сполук бору та фтору на процеси гідросилікатуутворення при гідротермальному синтезі та кристалізацію воластоніту при випалі тобермориту.

Встановлено можливість отримання воластонітовмісного черепка низькотемпературним випалом системи «глина–гідросилікат кальцію». Показано, що при вмісті в масі 24 – 27 мас. % тобермориту черепок характеризується високим ступенем кристалічності завдяки утворенню воластоніту, мулітової фази та анортиту. Визначено оптимальні склади керамічних мас і полив для виробництва воластонітовмісних плиток для внутрішнього облицювання стін із забезпеченням високих міцнісних характеристик.

Ключові слова: керамічні плиткі, синтетичний воластоніт, тоберморит, гідротермальний синтез, низькотемпературний випал, мінералізатор.

АННОТАЦИЯ

Шулипа О.В. Воластонитосодержащие плитки для внутренней облицовки со сниженной температурой обжига. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. - Национальный университет «Львовская политехника» Министерства образования и науки Украины, Львов, 2015. Диссертация посвящена разработке технологии получения воластонитосодержащих плиток для внутренней облицовки стен с использованием в составах масс низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитового состава.

В работе установлена возможность получения волластонита из низкоосновных гидросиликатов кальция тоберморитового состава через промежуточную стадию их гидротермального синтеза при оптимальных параметрах с дальнейшей перекристаллизацией в волластонит путем обжига до температуры 1100 °С, которая является более низкой, чем в технологии твердофазного спекания кварцевого песка с мелом. Выявлено минерализирующее влияние соединений бора и фтора на процессы формирования гидросиликатов при гидротермальном синтезе и волластонита при обжиге тоберморита.

Установлена возможность получения волластонитосодержащего черепка путем низкотемпературного обжига системы «глина–гидросиликат кальция». Показано, что при содержании в массе 24 – 27 масс. % тоберморита черепок характеризуется высокой степенью кристалличности благодаря образованию волластонита, мулитовой фазы и анортита. Определены оптимальные составы керамических масс и глазурей для производства волластонитосодержащих плиток для внутренней облицовки стен с обеспечением высоких характеристик прочности.

Ключевые слова: керамические плитки, синтетический волластонит, тоберморит, гидротермальный синтез, низкотемпературный обжиг, минерализатор.

SUMMARY

Shulypa O. Wollastonite containing tiles for internal facing walls with low burning temperature. - The manuscript.

The thesis for the degree of PhD in Technical Sciences in specialty 05.17.11 – Technology of refractory nonmetallic materials. – Lviv Polytechnic National University Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2015.

The thesis is devoted to the development of technology of wollastonite containing tiles for internal facing walls with low burning temperature using the masses with calcium hydrosilicates of tobermoryte composition.

The possibility of obtaining the wollastonite calcium hydrosilicates of tobermoryte composition through the intermediate stage of hydrothermal synthesis at optimal parameters followed by recrystallization of wollastonite during burning at 1100 °C, which is lower than the solid phase sintering technology of silica sand with chalk was established.

The influence of silica nature and calcium containing components on the completeness interaction between them was investigated, higher efficiency of amorphous form of SiO₂, as the basis of silica during its interaction with lime in the synthesis of calcium hydrosilicates of tobermoryte composition was established. The most complete process of Ca (OH)₂ binding with amorphous SiO₂ in the process of hydrothermal treatment is at optimal parameters, which are characterized by indicators C/S = 1, water solid ratio is equal to 1, the water vapor pressure is 1,0 MPa at 180 °C, duration is 10 hours .

The greater efficiency of amorphous form of silica compared to crystalline one for synthesis of calcium hydrosilicates in the form of tobermoryte was confirmed. It was found the influence of water solid relation to completeness of formation processes calcium hydrosilicates at hydrothermal treatment.

The mineralization action of boron and fluorine compounds at silicate formation processes during hydrothermal synthesis and wollastonite formation at burning were found.

The results of research of the phase and structure formation in the system «clay-calcium hydrosilicates» at burning and the possibility of using artificial tobermoryte as the intermediate product for the synthesis of wollastonite in wollastonite containing ceramic technology at low burning temperature were shown.

The concentration influence of calcium hydrosilicates of tobermoryte composition on physical and mechanical properties wollastonite containing ceramics was investigated. It is shown that at the content of the mass of 24 – 27 wt. % artificial tobermoryte the pot is characterized by a high degree of crystallinity due to wollastonite formation and intensification of mulite and anorthite phase crystallization. Based on the result analysis of research the optimum mass composition of wollastonite containing tiles for internal facing walls with high strength characteristics was developed.

The concentration influence of the application of artificial wollastonite on glaze melting of facing tiles of low temperature burning was investigated. It was found that the introduction of β -CS in glaze masses is accompanied by temperature shift of melting point at high-temperature region, while the temperature of spreading increases slightly, which is positive for the high-speed ceramic tiles firing.

The presence of wollastonite in the mate glazes composition shows its effectiveness in microhardness, and determining is the content of artificial calcium silicate and the maximum burning temperature.

Research of concentration influence of low-temperature synthesis of wollastonite on the glaze coating structure shows that the introduction of synthetic wollastonite to 20 wt. % increases the surface coating brightness. Further increase of wollastonite addition in glaze composition leads to an increase at burning the part of particles distributed in the glass phase of crystalline one and intensity of light scattering in all directions, and the coating structure takes matte effect.

According to the research the production of artificial tobermoryte and wollastonite and wollastonite containing ceramics based on them in terms of Ltd «Cocker» was carried out. The industrial testing was done at the SI «Mukachevo Ceramics» and CJSC «Lviv ceramic plant» in the production of tiles for internal facing walls, obtained from tobermoryte containing mass. Tiles of experimental batch covered with wollastonite containing glaze are characterized by a uniform matte surface with following parameters: water absorption is 14,8%, strength is 26,4 MPa, heat resistance is 150 °C, humidity expansion is 0,055%.

Keywords: ceramic tiles, synthetic wollastonite, tobermoryte, hydrothermal synthesis, low temperature burning, mineralizing.

Підписано до друку 20.11.2015 р.
Формат 60×90 1/16. Папір офсетний.
Друк на різнографі. Умовн. друк. арк. 1,5. Обл.-видав. арк. 0,89.
Тираж 100 прим. Зам. 154170.

Поліграфічний центр
Видавництва Національного університету «Львівська політехніка»
вул. Ф. Колесси, 2, 79000, Львів
Регістраційне свідоцтво серії ДК № 4459 від 27.12.2012 р.