

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ОДЕРЖАННЯ СИЛІКАТНИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ КАЛІЄВО-ЛІТІЄВОГО РІДКОГО СКЛА

© Романів А.С., Вахула Я.І., 2006

Досліджено взаємодію розчинів лужних силікатів літію, калію з алюмінатом калію та борною кислотою та одержано стійкі до коагуляції та гелеутворення склоутворювальні колоїдні розчини. Встановлено області рН, концентрацію компонентів, об'ємні співвідношення, порядок змішування, зміна яких викликає процес гелеутворення.

**The interaction of alkaline silicates solutions of lithium, potassium with potassium aluminate and boric acid is investigated. The glass-created colloid solutions are to be stable to coagulation and gel – creation are obtained. The pH range, components concentration, volume ratio, order of blending the change of those challenge to gel – creation process are determined.**

**Постановка проблеми.** Серед багаточисленних методів одержання склопокриттів все більшу зацікавленість викликає золь-гельтехнологія [1, 2]. Одним з різновидів золь-гельпроцесу є використання силікатних колоїдних розчинів без стадії гелеутворення.

До переваг технології синтезу склопокриттів з розчинів відносять високу однорідність розподілу частинок, сильно розвинену поверхню порошоків, що сприяє зниженню температури спікання, високу хімічну чистоту і можливість розширення області склоутворення.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Здебільшого основним компонентом для введення  $\text{SiO}_2$  в силікатні розчини є тетраетоксисилан (ТЕОС). Одержання колоїдного розчину силіцієвої кислоти шляхом гідролізу ТЕОС – трудомісткий і тривалий процес. Крім того, необхідність використання свіжоперегнаного ТЕОС ускладнює технологію приготування склоутворювальних колоїдних розчинів [3].

Для синтезу силікатних колоїдних розчинів (СКР), що містять лужні оксиди, доцільно використовувати розчинні силікати лужних металів, а саме: рідке скло [4, 5]. Літієве рідке скло (ЛРС) або водні силікати літію мають значно менше поширення та застосування порівняно із натрієвим і калієвим. Однією з відмінних особливостей ЛРС є стійкість по відношенню до гелеутворення, коагуляції, кристалізації в широкому діапазоні модуля і концентрації. ЛРС можна одержати в області полісилікатів з модулем від 4 до 25 [4].

**Мета роботи** – визначення оптимальних концентрацій компонентів і розробка технологічних параметрів одержання стійких до гелеутворення силікатних колоїдних розчинів для синтезу покриттів на основі калієво-літієвого рідкого скла.

Отже, для синтезу СКР, що містять лужні оксиди, доцільно використовувати розчинні силікати лужних металів, а саме: рідке скло. Проте одержати багатокомпонентні розчини на основі рідкого скла певною мірою важко. Спільна присутність багатьох солей з розчинами лужних силікатів ускладнюється дотриманням таких вимог:

- 1) відсутність реакції з рідким склом із утворенням гетерогенної системи;
- 2) висока розчинність;
- 3) мінімальна температура розкладу і топлення.

Слід мати на увазі ще й той факт, що солі алюмінію повністю гідролізуються за надлишку водних розчинів силікатів натрію і калію. За стехіометричного співвідношення ці сполуки утворюють пластівчастий осад, в якому можна припустити наявність силікату алюмінію [4]. Враховуючи специфіку хімії розчинів лужних силікатів (рідкого скла), а саме – взаємодію з катіонами дво-, три-, чотиризарядних металів ( $R^{2+}$ ,  $R^{3+}$ ,  $R^{4+}$ ), для запобігання утворенню гелю чи осаду доцільно використовувати алюмінати лужних металів, в яких алюміній знаходиться в аніонній формі. Для введення бору до складу СКР використовувалась борна кислота.

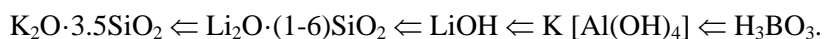
Раніше в [6] встановлено, що в розчинах на основі калієвого і натрієвого рідкого скла має місце “порог коагуляції” – критична концентрація  $Al_2O_3$ , за якої утворюється гомогенна рідка система. В зв’язку з цим, для вибору оптимальних складів і розробки технологічного процесу одержання гомогенних СКР на основі літєво-калієвого рідкого скла, алюмінату калію і борної кислоти проведено ряд досліджень для визначення критичної концентрації компонентів, перевищення якої спричиняє гелеутворення розчину, або утворення осаду, а також порядок змішування окремих компонентів.

В усіх експериментах цих досліджень концентрація лужних силікатів становила 0.3 моль/л. Концентрації алюмінату калію і борної кислоти також залишались постійними – 0.1 і 0.5 моль/л відповідно. Така концентрація компонентів вибрана з метою одержання СКР максимальної концентрації (солеміст) 3–8 %.

Стабільність колоїдних розчинів залежить не тільки від їх складу, але й від порядку змішування окремих компонентів. Змінюючи порядок змішування складових СКР, можна отримати прозорий, однорідний розчин або викликати процес гелеутворення, коагуляції.

Для визначення оптимального порядку змішування компонентів випробувано різні схеми. В усіх випадках в розчин базового компонента (суміш калієвого і літєвого рідкого скла) додавали малими порціями за інтенсивного перемішування гідроксид літію, потім алюмінат калію і борну кислоту.

Порядок змішування компонентів СКР на основі рідкого скла виглядає так:



Слід зазначити, що під час додавання в систему алюмінату калію, а згодом борної кислоти згідно зі схемою, отримати однорідний стабільний розчин певною мірою важко. Відомо [7], що силікатні розчини мають високу стабільність в лужній області рН. Враховуючи цей факт, для підвищення рН в розчин додатково вводили КОН і LiOH.

Разом з тим, отримання прозорої суміші залежить від співвідношення компонентів за об’ємом. Згідно з проведеними експериментами калієве і літєве рідке скло змішуються добре, незалежно від порядку змішування і співвідношення об’ємів, не утворюючи осаду.

Аналіз експериментів показав, що кількість розчину алюмінату калію і  $H_3BO_3$ , яка вводиться в суміш рідкого скла, залежить від співвідношення об’ємів останніх. Чим більша кількість літєвого рідкого скла в суміші і чим більший його модуль, тим більшу кількість розчину алюмінату калію і  $H_3BO_3$  можна ввести без утворення осаду чи процесу гелеутворення (таблиця). Спостерігаються і певні тенденції у кількості введених в СКР компонентів за зміни модуля літєвого рідкого скла. За введення до літєвого рідкого скла модуля  $M=1-3$  навіть незначної кількості алюмінату калію (0.2–0.1 мл) відбувається моментальне гелеутворення (№ 2, 6, 11). У разі використання ЛРС з модулем  $M=4-6$  додавання навіть 0.5–1 мл алюмінату калію і 5 мл розчину борної кислоти не викликає процесу гелеутворення (№ 15, 20). На відміну від калієвого рідкого скла (КРС) модуля  $M=3.5$  введення алюмінату калію заданої концентрації в літєве рідке скло  $M=1-3$  є неможливим без порушення однорідності.

**Вплив співвідношення компонентів на стабільність силікатного розчину  
на основі рідкого скла**

№ з/п	Модуль калієвого рідкого скла (М)	Калієве рідке скло, мл	Модуль літєвого рідкого скла (М)	Літєве рідке скло, мл	Алюмінат калію, мл	Борна кислота, мл	Характеристика розчину
1	3.5	0,5	1	-	0,5	3-4	прозорий розчин
2	3.5	-	1	0,5	0,2	-	гелеутворення
3	3.5	0,5	1	1	0,5	4-5	прозорий розчин
4	3.5	1	1	0,5	0,5	3-4	прозорий розчин
5	3.5	1	1	1	1	5	прозорий розчин
6	3.5	-	2	0,5	0,2	-	гелеутворення
7	3.5	0,5	2	1	0,5	3-4	розчин без ознак гелеутворення
8	3.5	1	2	0,5	0,5	4-4,5	розчин без ознак гелеутворення
9	3.5	1	2	1	1	2	гелеутворення
10	3.5	1	2	1	0,5	4	розчин без ознак гелеутворення
11	3.5	-	3	1	0,5	-	гелеутворення
12	3.5	0,5	3	1	0,5	3-4	розчин без ознак гелеутворення
13	3.5	1	3	0,5	0,5	4-4,5	розчин без ознак гелеутворення
14	3.5	1	3	1	0,5	5	розчин без ознак гелеутворення
15	3.5	-	4	1	1	5	розчин без ознак гелеутворення
16	3.5	1	4	1	1	1	розчин без ознак гелеутворення
17	3.5	1	4	1	1,5	1	поступове гелеутворення
18	3.5	1	4	1	0,5	5	розчин без ознак гелеутворення
19	3.5	1	4	1	1	3	розчин без ознак гелеутворення
20	3.5	-	6	1	0,5	6-8	розчин без ознак гелеутворення
21	3.5	0,5	6	1	0,5	4	розчин без ознак гелеутворення
22	3.5	1	6	0,5	0,5	4	розчин без ознак гелеутворення
23	3.5	1	6	1	0,5	4	розчин без ознак гелеутворення
24	3.5	1	6	5	0,5		розчин без ознак гелеутворення
25	3.5	1	6	5	1		гелеутворення

Використання суміші калієвого і літєвого рідкого скла за рівного об'ємного співвідношення КРС/ЛРС=1 дає змогу ввести в розчин до 1 мл алюмінату і до 5 мл борної кислоти. Слід зазначити, що зменшення співвідношення КРС/ЛРС від 1 до 0,1 значно підвищує стійкість СКР. Ця тенденція спостерігається і за зменшення концентрації алюмінату калію. Можна припустити, що внаслідок більшого розведення водою відбувається часткова деполімеризація силосанових зв'язків, що приводить до більшої стійкості СКР до коагуляції чи гелеутворення.

Аналізуючи попередні дослідження, можна прийти до висновку, що стійкість до гелеутворення і коагуляції розчинів лужних силікатів залежить від багатьох чинників, а саме: модуля, літійового рідкого скла (кількості високополімерних форм  $\text{SiO}_2$ ), концентрації компонентів і їх співвідношення, підтримання оптимального значення  $\text{pH}=10.8\text{--}11.8$ .

**Висновок.** Вивчення взаємодії розчинів лужних силікатів калію і літію з алюмінатом калію та борною кислотою дало можливість одержати стійкі до коагуляції та гелеутворення силікатні колоїдні розчини. Встановлено, що основними умовами для приготування стійкого розчину є: концентрація розчинів компонентів, порядок змішування, об'ємні співвідношення компонентів, зміна яких спричиняє коагуляцію або процес гелеутворення,  $\text{pH}$  силікатних розчинів.

Варто зауважити, що зростання вмісту та модуля ЛРС у суміші калієво-літійового рідкого скла дає змогу одержати однорідний розчин за більшої кількості алюмінату калію та борної кислоти.

1. Хашиковский С.В., Чепик Л.Ф., Кузнецова Л.А. Растворимая технология получения стекловидных неорганических пленок и стеклокерамических покрытий // Физикохимия силикатов и оксидов. – Л., 1998. – С. 277–286. 2. Хашиковский С.В., Шилова О.А., Лапенкова В.Я. Золь-гель метод получения стекловидных и стеклокерамических покрытий в микроэлектронике и электротехнике // Создание и использование новых перспективных материалов для радиоэлектронной аппаратуры и приборов: Тез. докл. научн.-техн. конф. – М., 2000. – С. 69–71. 3. Яцишин И.Н., Вахула Я.И., Романив А.С. Разработка стеклообразующих коллоидных растворов для тонкослойных покрытий на основе тетраэтоксисилана // Вопросы химии и химической технологии. – Дніпропетровськ. – 2001. – № 1. – С. 80–82. 4. Корнеев В.И., Данилов В.В. Производство и применение растворимого стекла. – Л., 1991. 5. Яцишин И.Н., Вахула Я.И., Васийчук В.А., Романив А.С. Формирование температуроустойчивых тонкослойных стеклопокрытий на основе растворимого стекла: Труды XVII Сессии по температуроустойчивым функциональным покрытиям. – СПб., 1997. – Ч. 2. – С. 73–76. 6. Вахула Я.И., Яцишин И.Н., Васийчук В.А., Романив А.С., Семчук О.Р. Особенности получения стеклообразующих коллоидных растворов на основе жидкого стекла для синтеза стеклопокрытий. Т. 2 // ЖПХ. – 2001. – Т.74, Вып. 12. – С. 1830–1833. 7. Айлер Р. Химия кремнезема. – М., 1982.

УДК 666.646

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

## ОСОБЛИВОСТІ ШВИДКІСНОГО ВИПАЛУ КЕРАМІКИ

© Боровець З.І., Гивлюд М.М., Пона М.Г., Солоха І.В., 2006

**Досліджено процеси, що відбуваються під час швидкісного випалу кераміки. Запропоновано пояснення механізму утворення чорної серцевини у внутрішніх шарах керамічного черепка.**

**Processes which take place during high rate burning of ceramics are investigated. New explaining of mechanism black zone creating inside of ceramic products is proposed.**

**Постановка проблеми.** Під час випалу виробів будівельної кераміки (керамічна плитка, цегла, черепиця, кахлі тощо) всередині черепка нерідко з'являється сіра або чорна зона, яку називають “чорною серцевиною”. Особливо часто утворення чорної серцевини спостерігається за швидкісних режимів випалу і її розміри можуть сягати 2/3 товщини виробу. Оскільки серцевина відсутня у зовнішніх шарах її утворення не вважається дефектом. Проте процеси, що перебігають під час утворення чорної зони всередині керамічного черепка, можуть призвести під час випалу до його надмірного пом'якшення і деформації, а в окремих випадках і до його спучування. У зв'язку з