

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

цим, знання механізму утворення чорної серцевини і розуміння процесів, що супроводжують її утворення, має як наукову, так і практичну цінність.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Незважаючи на численні дослідження, до сьогодні механізм утворення чорної серцевини залишається нерозкритим, немає єдиної думки в оцінці ролі окремих чинників, що призводять під час випалу до формування чорноти всередині керамічних виробів. Більшість дослідників пов'язує утворення чорної серцевини з відновленням оксидів заліза до закисної форми. Проте це не пояснює її виникнення в масах на основі малозалізистих компонентів. Утворення чорної серцевини також не може бути пояснено лише кристалізацією феросполук. Так, герциніт може бути як у виробках, що мають чорну серцевину, так і в зразках, де вона відсутня. Утворення магнетиту, хоча і спостерігається під час високотемпературного формування керамічного черепка, проте не є причиною утворення чорної серцевини, оскільки під час випалу його кількість постійно змінюється майже до повного зникнення і це не позначається на зміні інтенсивності забарвлення чорноти від моменту її виникнення. Обвуглення органічних домішок, вміст яких в масах на основі глини каолініто-гідролудистого складу порівняно невеликий, також не може бути єдиною причиною вказаного процесу. У зв'язку з цим, не усі наведені в літературі рекомендації щодо зменшення чорної серцевини давали позитивний ефект.

**Мета роботи** – вивчення процесів, що відбуваються за швидкісного випалу будівельної кераміки і розроблення концепції механізму утворення чорної серцевини у внутрішніх шарах виробів.

Об'єктом досліджень було вибрано масу для виробництва керамічних плиток для підлоги такого хімічного складу (на прожарену речовину), мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 61,2;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 23,2;  $\text{TiO}_2$  – 0,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,9;  $\text{FeO}$  – 1,1;  $\text{CaO}$  – 1,1;  $\text{MgO}$  – 1,3;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,1;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,3. В основу досліджень було покладено вивчення характеру зміни основних властивостей керамічного черепка під час випалу в роликівій печі потоково-конвеєрної лінії за швидкісним режимом (рис. 1, крива 5). Для цього з кожної секції роликівій печі відбирали зразки плиток і різко їх охолоджували на повітрі.

Візуальна оцінка дослідних зразків показала, що, починаючи з 3 секції печі (температура пічного середовища становила 720 °C), на зламі плиток з'являється відмінність в інтенсивності забарвлення зовнішніх і внутрішніх шарів. При цьому внутрішній темніший шар становив близько 3/4 товщини плитки. Із збільшенням температури відмінність в інтенсивності забарвлення шарів стає щораз помітнішою, а товщина внутрішнього темнішого шару дещо зменшується. У 6–7 секціях печі (температура пічного середовища – 870–880 °C) внутрішній шар набуває чітких контурів і виразне сіре забарвлення, яке за подальшого нагрівання, включно до 11 секції, не змінюється. В 11 секції сіре забарвлення серцевини переходить в інтенсивно чорне і вже у 12–13 секціях процес формування чорної серцевини практично завершується.

Вивчаючи процеси утворення чорної серцевини, необхідно враховувати, що між температурою пічних газів, поверхневих і внутрішніх шарів плитки постійно існує певний перепад. Так, для дослідних зразків завтовшки 10 мм під час випалу в лабораторних умовах за постійної швидкості нагрівання 20 °C/хв перепад між температурою печі і серединою зразка визначений за методикою [1], становив 40–60 °C, а його максимальне значення в інтервалі температур 600–700 °C досягало 90–100 °C. Очевидно, що в реальних умовах випалу в роликівій печі, де швидкість нагрівання на окремих ділянках печі досягає 50–60 °C/хв та накладаються ендотермічні фізико-хімічні процеси, перепад температур може бути значно більшим.

Для оцінки характеру перебігу окисно-відновних процесів в температурно-часовому інтервалі (рис. 1, криві 1–4) з відібраних зразків методом валового хімічного аналізу визначали вміст  $\text{FeO}$  та  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  у зовнішніх та внутрішніх шарах плиток. Безсумнівно є те, що утворення чорної серцевини зумовлене появою відновного середовища у внутрішніх шарах черепка. На початковій стадії випалу (1 секція печі) спостерігається незначне окислення  $\text{FeO}$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , що пояснюється відсутністю інтенсивного газовиділення із внутрішніх шарів і можливістю дифузії кисню всередину виробу. Проте підвищення температури вище 450 °C приводить до дегідратації глинистих мінералів із виділенням хімічно зв'язаної води. Крім того, за цих температур починається окислення тонкодисперсних органічних домішок. Виділення продуктів розкладу і вигорання органіки

припиняє доступ кисню до внутрішніх шарів, сприяючи утворенню всередині плитки відновного середовища. При цьому концентрація кисню в печі у цей період випалу не впливає на зміну середовища всередині виробу і на вигорання вуглецю [2].

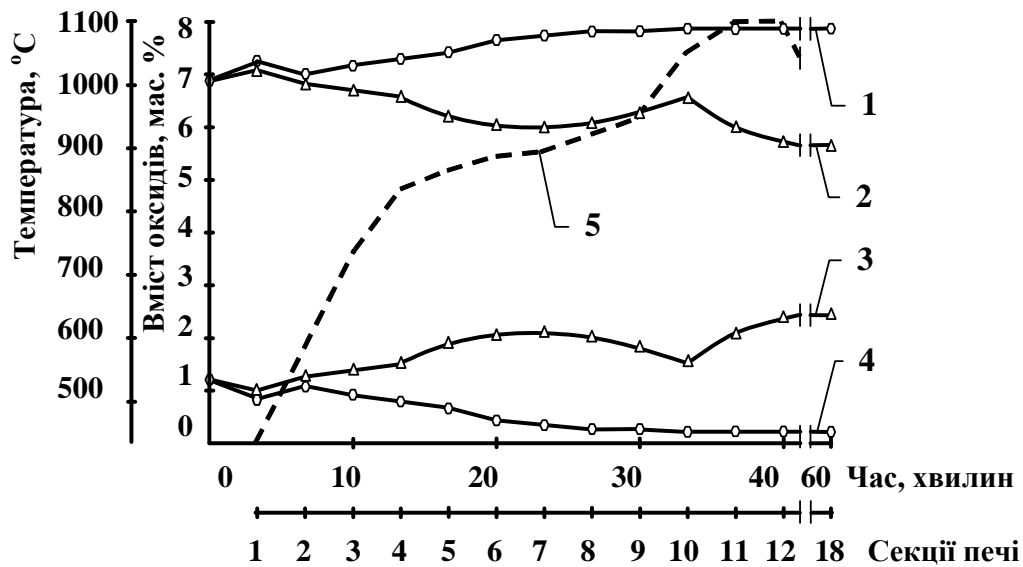


Рис. 1. Зміна вмісту оксидів заліза у внутрішньому і поверхневому шарах плиток в процесі швидкісного випалу: 1 –  $Fe_2O_3$  – зовнішній шар; 2 –  $Fe_2O_3$  – внутрішній шар; 3 –  $FeO$  – внутрішній шар; 4 –  $FeO$  – зовнішній шар; 5 – крива випалу

Утворення відновного середовища супроводжується переходом  $Fe_2O_3$  в  $FeO$ . На поверхні виробу цей процес триває недовго і, вже починаючи з 3 секції печі і до кінця випалу, вміст  $FeO$  зменшується (рис. 1). У внутрішніх шарах плиток відновне середовище зберігається до 6 секції печі (температура пічного середовища –  $870\text{ }^\circ\text{C}$ ), що, враховуючи перепад між температурою пічного середовища і внутрішніх шарів плиток, збігається з температурним інтервалом розкладу глинистих мінералів. Крім того, виділення газоподібних продуктів реакцій і дифузія кисню всередину плиток в цей період дещо сповільнюється частковим спіканням черепка у 5–7 секціях печі, яке фіксується незначним зменшенням відкритої пористості (рис. 2).

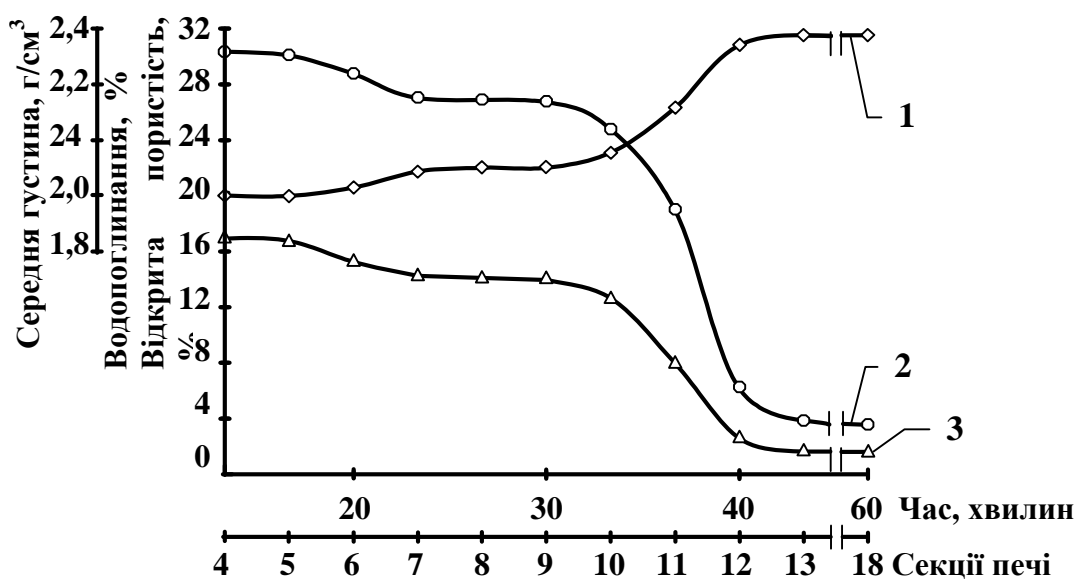
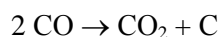
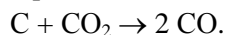


Рис. 2. Спікання зразків з дослідної маси: 1 – середня густина; 2 – відкрита пористість; 3 – водопоглинання

Відновне середовище у внутрішніх шарах випалюваного матеріалу зразка спричиняє перебіг низки реакцій відновлення оксидів заліза включно до металевого. При цьому наявність оксидів лужних і лужно-земельних металів у складі керамічних мас значно прискорює ці реакції [3, 4]. Утворення навіть незначної кількості тонкодисперсного металевого заліза каталізує реакцію розкладу монооксиду вуглецю



з інтенсивним відкладенням вуглецю на поверхні пор виробу. За даними [3, 5] розклад CO без каталізуючої дії заліза практично не відбувається. На нашу думку, саме каталітичне відкладення вуглецю і є причиною утворення сірої серцевини всередині виробів. У подальшому в реакцію з двооксидом вуглецю, що виділяється внаслідок каталітичного розкладу CO і термодеструкції карбонатів, вступають обвуглені залишки органічних домішок:



Те, що CO<sub>2</sub> взаємодіє з органічними домішками, а не каталітично відкладеним вуглецем, визначається реакційною здатністю останнього, яка згідно з [3, 6], обумовлена розмірами його кристалічної ґратки. Так, розмір кристалів графітізованого вуглецю, відкладених на залізному каталізаторі за температури 550 °C становить 15–16 нм, в той час, як для вуглецю, отриманого термодеструкцією природних вуглеводнів, досягає меж 1,5–3 нм. У зв'язку з цим, найбільш імовірним механізмом посилення інтенсивності сірого забарвлення внутрішніх шарів є зменшення вмісту обвуглених продуктів термодеструкції за рахунок взаємодії їх з двооксидом вуглецю і збільшення кількості графітізованого вуглецю, що виділяється за каталітичного розкладу монооксиду.

У 7–8 секціях печі (температура пічного середовища – 880–910 °C) у внутрішніх шарах плиток спостерігається перебіг окислювальних процесів, що фіксується зменшенням вмісту FeO і збільшенням вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). Це зумовлено можливістю дифузії кисню за рахунок зменшення газовиділення з черепка внаслідок завершення процесів дегідратації глинистих мінералів. При цьому частина закисних форм заліза переходить в окисну і кристалізується у вигляді гематиту. Одночасно збіднення рідкої фази FeO зменшує її реакційну здатність, що призводить до сповільнення спікання керамічного черепка (рис. 2). У часовому вимірі цей процес є порівняно нетривалим і не дає можливості окислити відкладений вуглець і усунути утворену серцевину.

Більшість з існуючих теорій пояснюють утворення чорної серцевини лише процесами, пов'язаними з відновленням оксидів заліза до FeO, чи кристалізацією феросполук з участю Fe<sup>2+</sup>. Проте вміст FeO у внутрішніх шарах плиток під час перебування їх в 10 секції печі приблизно дорівнює вмісту його в зразках, відібраних з 4 секції, однак серцевина в 10 секції є чітко вираженим темно-сірим прошарком, у той час, як в 4 секції тільки починається ледь помітне розділення забарвлення верхніх і внутрішніх шарів. Крім того, з 7 по 10 секцію печі спостерігається зменшення вмісту FeO, що однак не позначається на зміні забарвлення серцевини.

Подальший зразок плиток інтенсифікує процеси утворення рідкої фази і зменшує її в'язкість. При цьому, починаючи з 10 секції печі, спостерігається інтенсивне спікання черепка, що супроводжується різким зменшенням відкритої пористості (рис. 2), а отже, і зменшенням його газопроникності. Це, своєю чергою, знову змінює напрямок окиснювально-відновних процесів і приводить до повторного відновлення оксидів заліза до закисної форми. У цей період випалу забарвлення серцевини змінюється від сірого до темно-чорного (11–13 секції печі), що, очевидно, зумовлено утворенням значної кількості рідкої фази, насиченої FeO, і змочування нею частинок вуглецю, відкладених на поверхні пор виробу.

Для плиток з мас на основі біловипалювальних глин серцевина після випалу характеризується темно-сірим кольором. Утворення сірого прошарку в плитках з мас із низьким вмістом оксидів заліза відбувається в тих самих температурних інтервалах і збігається з вищеописаними процесами під час випалу зразків із високозалістистих глин. Проте у 11–13 секціях печі спостерігається лише незначне посилення кольору утвореного прошарку і забарвлення після випалу залишається сірим.

**Висновок.** Отже, причиною виникнення чорної серцевини є утворення під час випалу у внутрішніх шарах плиток відновного середовища, яке спричиняє одночасний перебіг процесів

відновлення оксидів заліза і каталітичного відкладення вуглецю на поверхні пор. Утворення рідкої фази, насиченої FeO, і змочування нею перевідкладеного вуглецю призводить до переходу сірого забарвлення в чорне.

1. *Тепловые процессы в технологии силикатов / А.В. Ралко, А.А. Крупа, Н.Н. Племяников и др. – К., 1986.* 2. *Beardmore G., Ford R. The interrelationship between carbon and water removal during the firing process // Trans. and J. Brit. Ceram. Soc. – 1986. – V.85. – N.4. – P. 137–143.* 3. *Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. – М., 1956.* 4. *Симонов В.К., Руденко Л.Н., Ростовцев С.Т. Влияние некоторых солей на кинетику восстановления окислов железа в токе СО и на распад окиси углерода // Термодинамика и кинетика процессов восстановления металлов.– М., 1972. – С. 67–70.* 5. *Yung Tsen Chien, Yung Chao Ko. Causes of refractory disintegration in a carbon monoxide environment // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 1983. – V. 62. – № 7 – P. 779–783.* 6. *Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. Ч.1. – М., 1950.*

УДК 666.3.017

**М.М. Гивлюд, Н.І. Топилко, З.І. Боровець**  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології силікатів

## **ОКСИД-СИЛІКАТНІ ЗАХИСНІ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

© Гивлюд М.М., Топилко Н.І., Боровець З.І., 2006

**Запропоновано склади покриттів оксид-силікатного типу. Вивчено їх властивості за високих температур і показано можливість використання таких матеріалів як високотемпературних захисних покриттів.**

**Compositions of oxide–silicate coatings are proposed. The properties of this coatings are investigated in high temperatures. The possibility of their usage as protective high temperature coatings is shown.**

**Постановка проблеми.** Сьогодні, на жаль, не створено сучасних досить ефективних конструкційних матеріалів, які б мали високі міцнісні і корозійні властивості за високих температур. Вирішення проблеми частково можливе за рахунок модифікації поверхні матеріалу різноманітними додатками або захисними покриттями на основі оксид-силікатного чи керамічного складу. Достатнього захисного ефекту можна досягнути під час нанесення на поверхню конструкційних матеріалів покриттів на основі оксидного наповнювача і зв'язки, які під час нагрівання в результаті хімічної взаємодії між компонентами перетворюються в оксид-силікатний шар.

Ця проблема підтверджує актуальність наукових досліджень, спрямованих на вдосконалення існуючих та створення нових високоефективних захисних оксид-силікатних покриттів для підвищення довговічності конструкційних матеріалів, які працюють в умовах високих температур і корозійно-активних середовищ.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вибір конструкційних матеріалів для роботи в режимі високих температур і механічних навантажень залежить від прогнозованого терміну служби. Під час експлуатації виробів в інтервалі температур 300–500 °С використовують термостійкі сталі і сплави, які зберігають міцність і опір газовій корозії, а за температури вище 500 °С – складні сплави на основі Ti, Ni, Cr, Co, W, Fe [1]. Підвищити опір матеріалу до газової корозії за високих температур можливо формуванням на його поверхні якісного захисного покриття, регулюванням відповідного фазового складу. Надійний захисний ефект забезпечується регулюванням відповідного фазового складу і структури оксид-силікатного покриття [2–4].