

УДК 666.64.492

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

ПРОЦЕСИ РІДКОФАЗНОГО СПІКАННЯ МАС ІЗ ГЛИН РІЗНОГО ХЕМІКО-МІНЕРАЛОГІЧНОГО СКЛАДУ

© Боровець З.І., Гивлюд М.М., Пона М.Г., Солоха І.В., Рокита І.П., 2001

Досліджено процеси рідкофазного спікання керамічних мас із глин різного хеміко-мінералогічного складу.

The processes of liquid-phase sintering of ceramic pastes from clay of different chemical-mineralogical composition ore investigated.

При швидкісному випалі кераміки можливість отримання спеченого черепка з водопоглинанням не більше ніж 4 % головню визначається хеміко-мінералогічним складом глинистої сировини та додатків топників. При цьому визначальними є процеси евтектичного топлення маси, утворення розтопу, його кількість, в'язкість та реакційна здатність.

Для вивчення процесів рідкофазного спікання керамічного черепка проводили дослідження зміни структурної в'язкості експериментальних мас при швидкісному нагріванні (20 °С/хв). Для досліджень вибрали глинисту сировину різного хеміко-мінералогічного складу. Структурну в'язкість розраховували за методом вимірювання швидкості прогину зразка під навантаженням при нагріванні.

На сучасних потоково-конвеєрних лініях труднощі отримання черепка з водопоглинанням не більше ніж 4 % із мас на основі легкотопких гідрослюдиисто-каолінітових чи гідрослюдистих глин зумовлені деформацією та спучуванням виробів. Відомо, що деформація та спучування визначаються переважно кількістю рідкої фази, її складом, будовою, в'язкістю та поверхневим натягом. Утворення і властивості розтопу, своєю чергою, залежать від співвідношення глинистих мінералів у вихідній сировині, особливостей їх кристалічної будови, наявності певних додатків та домішок.

Так, криві зміни структурної в'язкості від температури каолініто-гідрослюдистих веселовської (“Гранітік-Веско”) та никифорівської глин (рис. 1, криві 1,2) знаходяться в області більш високих значень порівняно з кривими гідрослюдиисто-каолінітової нижньокоропецької і гідрослюдиисто-монтморилонітової городоцької глин (криві 3, 4). При цьому температура початку пом'якшення збільшується з переходом від гідрослюдиисто-монтморилонітової глини до каолініто-гідрослюдиистої, що пояснюється відмінністю будови основних глиноутворювальних мінералів.

Найстабільнішим за своїм складом є каолініт, для якого характерна невеликий ступінь ізоморфного заміщення алюмінію залізом або титаном. Підвищений вміст каолініту у складі веселовської та никифорівської глин сповільнює процеси утворення розтопу і зумовлює порівняно високі значення структурної в'язкості.

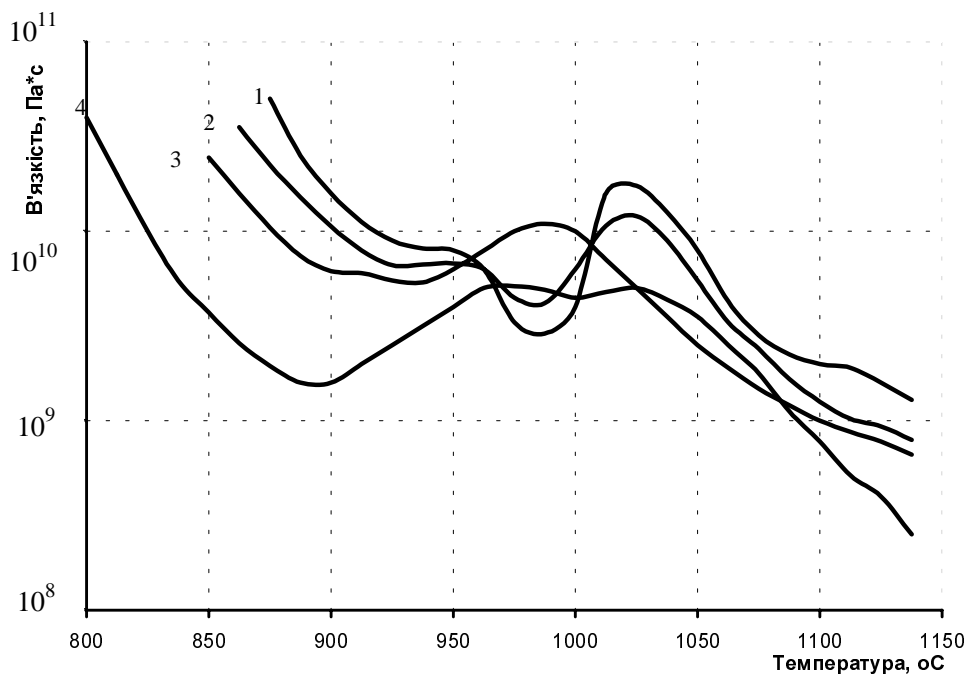


Рис. 1. Зміна структурної в'язкості глини залежно від температури:
1 – веселівська; 2 – никифорівська; 3 – нижньокоропецька; 4 – городоцька

У мінералів гідрослюдистої, а особливо монтморилонітової груп до 1/6 частини силіцію може бути ізоморфно заміщено атомами алюмінію. Викликаний цим заміщенням від'ємний заряд врівноважується в основному катіонами калію, а також частково кальцію, магнію та натрію. Заміщення в кристалічній ґратці силіцію в тетраедричній координації алюмінієм чи алюмінію в октаедричній сітці магнієм, залізом, літєм і т. ін. приводить до локалізації від'ємного заряду, який компенсується обмінними катіонами, адсорбованими між структурними шарами і навколо їх країв. Під час нагрівання обмінні та ізоморфнозаміщені катіони відіграють роль каталізаторів, що пришвидшують руйнування кристалічної ґратки глинистих мінералів, їх аморфізацію та переведення в розтоп. Такі особливості будови кристалічної ґратки глинистих мінералів і визначають більш раннє утворення розтопу і нижчі значення його в'язкості при нагріванні гідрослюдисто-каолінітової нижньокоропецької та гідрослюдисто-монтморилонітової городоцької глини.

Очевидно, що глини з переважанням у своєму складі каолініту, у якого більш досконала структура та менша частка ізоморфізму, будуть менше схильними до спучування та деформації, ніж глини із вищим вмістом гідрослюди та монтморилоніту. Так, під час швидкісного випалу каолініто-гідрослюдисті веселівська та никифорівська глини в досліджуваному температурному інтервалі не спучуються, а після введення до складу мас на їх основі додатків-топників характеризуються вищими температурами спучування порівняно з масами на основі гідрослюдисто-каолінітової нижньокоропецької глини. Гідрослюдисто-монтморилонітова городоцька глина, що містить каолініт у вигляді незначних домішок, спучується в інтервалі температур 1075–1100 °С. За схильністю до спучування досліджувану глинисту сировину можна розмістити у такий ряд: малозаліzysta каолініто-гідрослюдиста веселівська < високозаліzysta каолініто-гідрослюдиста никифо-

рівська < залізна гідрослюдисто-каолінітова нижньокоропецька < залізна гідрослюдисто-монтморилонітова городоцька.

Для мінералів каолінітової групи, що характеризуються слабким ізоморфізмом, із дегідратованих глинистих частинок можливе виділення нових кристалічних фаз без утворення значної кількості рідкої фази. Так, для веселовської та никифорівської глини в температурному інтервалі 1 000–1 050 °С спостерігається різке підвищення в'язкості (рис. 1, криві 1, 2), що зумовлено структурними перетвореннями глинистих мінералів, розчиненням в розтопі аморфного SiO₂, що виділяється при руйнуванні кристалічної ґратки глини, а також кристалізаційними процесами.

Для мінералів гідрослюдистої та монтморилонітової груп з великим вмістом іонів заліза, лужних та лужноземельних металів можливе утворення рідкої фази відразу після зневоднення. При цьому для нижньокоропецької та городоцької глини спостерігається зменшення інтенсивності максимуму наростання в'язкості та зміщення його в область більш низьких температур, що, очевидно, зумовлено збільшенням реакційної здатності розтопу та сповільненням кристалізаційних процесів.

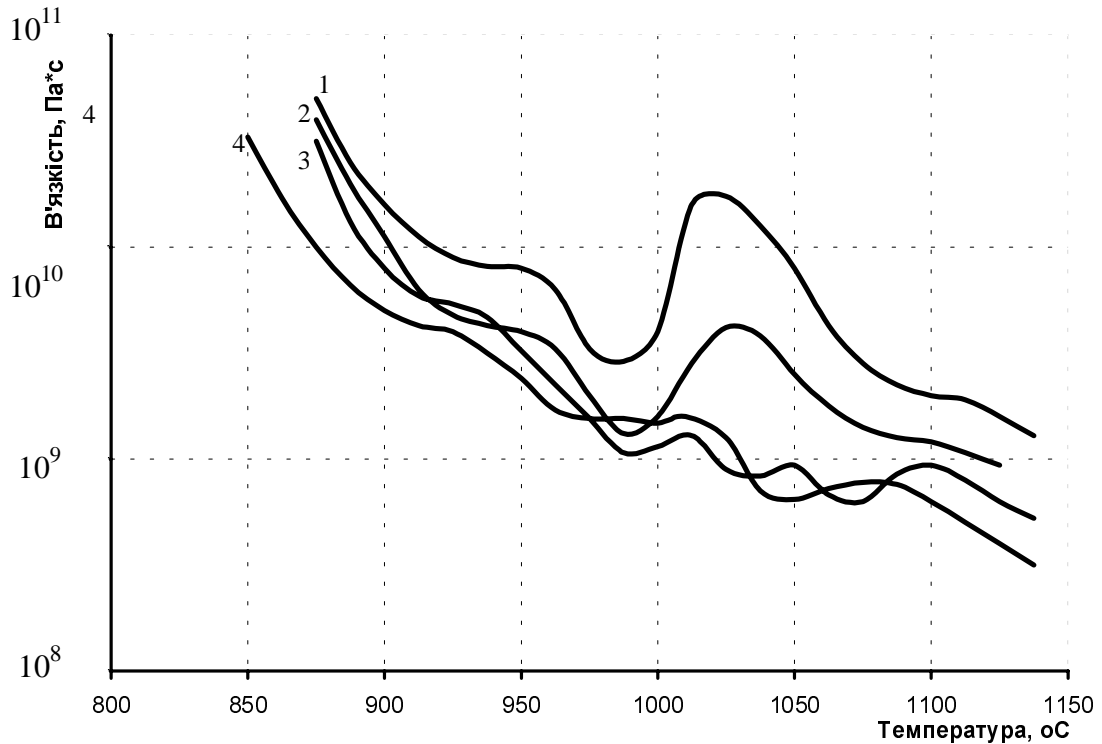
Таким чином, це деякою мірою пояснює, чому керамічні маси з високим вмістом топників, але з переважанням у своєму складі каолініту, є більш стійкими до деформації та схильності до спучування при швидкісному випалі, ніж маси з меншою кількістю топників, але які містять більше гідрослюди і особливо монтморилоніту. Так, дослідні зразки з мас на основі гідрослюдисто-каолінітової нижньокоропецької глини, що містить 9,67 % оксидів топників, характеризується більшою схильністю до спучування, ніж зразки з мас на основі каолініто-гідрослюдистої никифорівської глини, що містить 12,0 % оксидів топників.

При випалі більшості глини рідка фаза з'являється при температурах нижче ніж 1 000 °С. Утворений розтоп, насичений значною кількістю оксидів-топників, починає розчиняти залишки дегідратованих глинистих мінералів. Очевидно, що введення в керамічні маси топників зменшує температуру топлення рідкої фази і підвищує її реакційну здатність.

Так, додаток 30 % шлаку в масу на основі веселовської глини викликає зміщення кривої в'язкості в область більш низьких значень (рис. 2, криві 1, 2), що свідчить про інтенсифікацію процесів утворення рідкої фази. При цьому збільшення в масі оксидів-топників, в основному за рахунок закису заліза, що міститься в шлаках ТЕС, сприяє більш інтенсивному розчиненню продуктів аморфізації глини і деполімеризації утвореного розтопу, що приводить до зменшення максимуму наростання в'язкості в інтервалі температур 1 000–1 050 °С. Введення в масу лужних додатків ще більшою мірою підвищує реакційну здатність розтопу, перешкоджаючи проходженню кристалізаційних перетворень аморфізованих глинистих мінералів, що відзначається більш суттєвим зменшенням максимуму в інтервалі 1 000–1 050 °С (рис. 2, криві 3, 4). Поява максимумів в області 1 050–1 100 °С, очевидно, пов'язана з кристалізацією шлакової складової маси.

Утворення великої кількості рідкої фази приводить до зменшення структурної в'язкості керамічної маси і переходу її в піропластичний стан. При цьому черепок набуває здатність деформуватись. Якщо до цього моменту процеси газовиділення ще не завершилися, зразок спучується. Збільшення швидкості нагрівання не сприяє розчиненню важкотопких компонентів, що приводить до зменшення при даній температурі абсолютних

значень в'язкості. У зв'язку з цим, випал керамічних виробів за швидкісними режимами пов'язаний з підвищеною схильністю їх до спучування.



*Рис. 2. Вплив додатків на зміну структурної в'язкості каолініто-гідрослюдовистих глин:
1 – веселовська глина 100 %; 2 – веселовська глина з додатком 30 % шлаку; 3 – веселовська глина з додатком 15 % шлаку і 15 % нефелінового концентрату; 4 – никифорівська глина з додатком 15 % шлаку і 15 % нефелінового концентрату*

Розглянуті особливості спікання глиняних мас різного хеміко-мінералогічного складу, зокрема на основі полімінеральних місцевих легкотопких глин, можуть бути використані при розробленні мас керамічних плиток, художньо-побутових виробів, ангобових і полив'яних покрить.