

*Д-р техн. наук Г. В. Лісачук,
канд. техн. наук Л. О. Білостоцька, Ю. Д. Трусова,
Л. В. Павлова, Ю. Д. Островна, О. О. Гренішена
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна)*

Шляхи інтенсифікації процесів фазоутворення в масах та поливах для санітарного фарфору

Вступ

Характерною ознакою сьогодення є зростання ролі санітарного фарфору з високими експлуатаційними показниками. Висока енергоємність такого виробництва обумовлює необхідність створення та впровадження енергоощадних технологій.

Виробництво санітарно-будівельної кераміки переважним чином базується на польовошпатовій сировині. Україна має значні запаси кварц-польовошпатової сировини пегматитового характеру, гранітів та інших порід, багатих на лужні алюмосилікати. Більшість кристалічних утворень Українського кристалічного щита складаються з кварц-польовошпатових матеріалів, які, за умови проведення збагачувальних заходів, досягають рівня якості, що необхідний для технології санітарно-будівельних виробів [1; 2].

На сьогодні накопичено суттєвий науковий і практичний досвід інтенсифікації процесів твердофазового синтезу кераміки за рахунок використання мінералізуючих добавок. Проте проблема одночасної активації процесів рідкофазового спікання та фазоутворення залишається актуальною.

Проблема дослідження

Склади мас та нефритованих полив для санітарного фарфору можна розглядати як склокристалічні матеріали системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, причому співвідношення названих оксидів зумовлюють розташування точок складів в області існування муліту при ізотермах від 1300 до 1500 °С [3]. У зв'язку з цим реактивну здатність лужноалюмосилікатного розплаву значною мірою визначає додаткова присутність модифікуючих агентів, що чинять вплив на процес інтенсифікації спікання мас, а також утворення поливного розплаву.

За свідченням авторів [3], дія іонів, з точки зору трансформації структури розплавів та процесів мінералоутворення, які відбуваються за температури нижче температури ліквідуса, визначається їх геометричними та енергетичними характеристиками, а саме, термодинамічним критерієм (відношенням величин вільної енергії утворення оксидів) та кристалохімічним критерієм (відносна різниця радіусів та зарядів іонів).

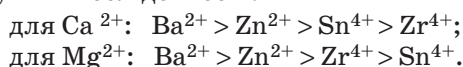
Про здатність іонів до поляризації судять за їх рефракцією: іони, які мають високу рефракцію, здатні до поляризації [4]. Чим ближче значення відношення показників поляризації катіонів до одиниці ($P_1/P_2 \rightarrow 1$), тим більш схожий вплив вони чинитимуть на аніон. І навпаки — чим більшою є різниця показників поляризації катіонів ($P_1 \gg P_2$ або $P_1 \ll P_2$), тим більшим буде вплив катіона і тим імовірнішим є утворення сполук у системі [5]. Значення іонних радіусів за Полінгом [6] дозволили отримати дані (табл. 1), які дають змогу спрогнозувати ефективність дії оксидів як добавок, що здатні інтенсифікувати фазоутворення у фарфорових масах та поливах.

Таблиця 1

Відношення активних поляризацій електричних полів катіонів

$\frac{P_{Ca^{2+}}}{P_{Mg^{2+}}}$	$\frac{P_{Ca^{2+}}}{P_{Ba^{2+}}}$	$\frac{P_{Ca^{2+}}}{P_{Zn^{2+}}}$	$\frac{P_{Ca^{2+}}}{P_{Sn^{4+}}}$	$\frac{P_{Ca^{2+}}}{P_{Zr^{4+}}}$	$\frac{P_{Mg^{2+}}}{P_{Ba^{2+}}}$	$\frac{P_{Mg^{2+}}}{P_{Zn^{2+}}}$	$\frac{P_{Mg^{2+}}}{P_{Sn^{4+}}}$	$\frac{P_{Mg^{2+}}}{P_{Zr^{4+}}}$
0,44	1,87	0,56	0,13	0,16	4,28	1,28	0,30	0,38

За ефективністю мінералізуючої дії в присутності лужноземельних оксидів кальцію та магнію розглянуті катіони розташовуються в наступній послідовності:



З даних табл. 1 зроблено висновок, що найбільш позитивний вплив з точки зору інтенсифікації спікання та фазоутворення керамічних мас за зниженої температури випалу чинитимуть іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , а для полив — як аналоги — іони Ba^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{4+} та Zr^{4+} , що в найбільшій мірі сприяють деполімеризації структурної сітки алюмосилікатних розплавів.

Експериментальна частина

У дослідженнях були використані нові сировинні матеріали, хімічний склад яких наведено в табл. 2. У складах нефритованих полив додатково застосовувались як модифікатори та глушники

такі технічні речовини: карбонат барію, цинкові білила, циркон та діоксид олова.

Таблиця 2

Хімічний склад нових сировинних матеріалів

Найменування матеріалу	Масова частка компоненту, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta m_{\text{прк}}$
Пегматит грузлівецький	71,96	16,88	0,41	—	0,36	—	4,17	5,58	0,64
Граніт грузлівецький	73,97	16,08	0,34	0,45	0,15	—	3,77	4,42	0,81
Метаморфізований пегматит грузлівецький	73,14	16,48	0,21	—	1,08	—	2,81	5,63	0,65
Пірофіліт кур'янівський	61,36	29,53	1,05	0,68	0,01	0,02	0,05	0,04	6,44

На рис. 1 наведено результати рентгенофазового аналізу кварц-польовошпатової сировини.

Як бачимо на рис. 1, у мінеральному складі грузлівецького пегматиту переважає альбітова складова. Кількість біотиту є мінімальною. Метаморфізований пегматит містить однакову кількість вільного кварцу з пегматитом і дещо більшу кількість слюдистого мінералу, а у його польовошпатовій складовій переважає мікроклін.

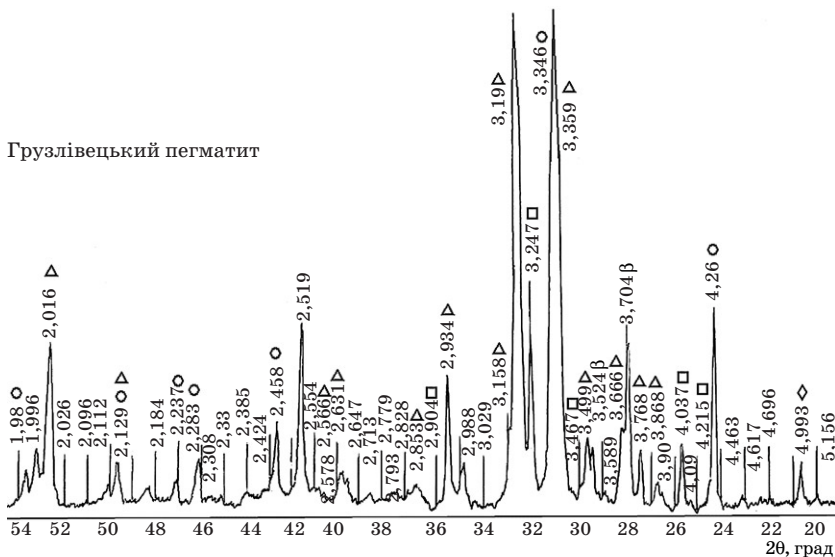
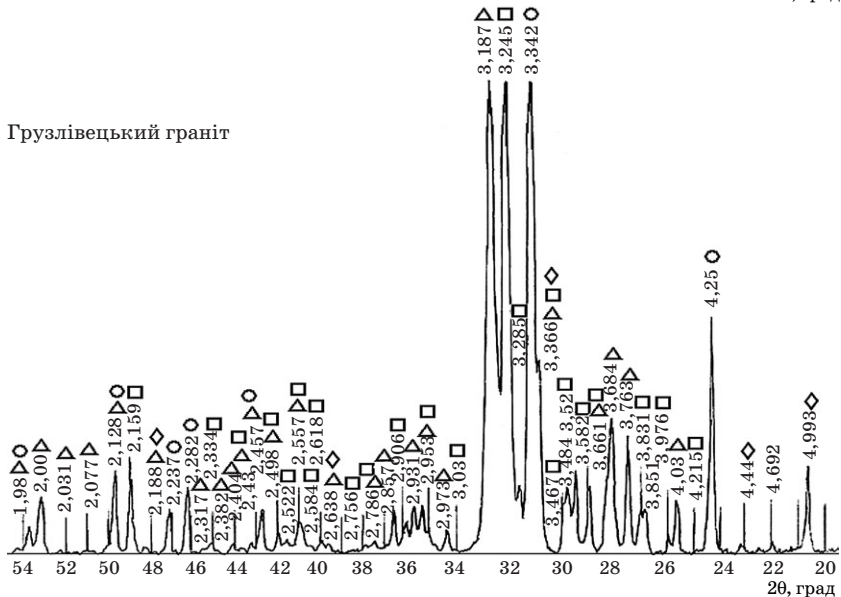
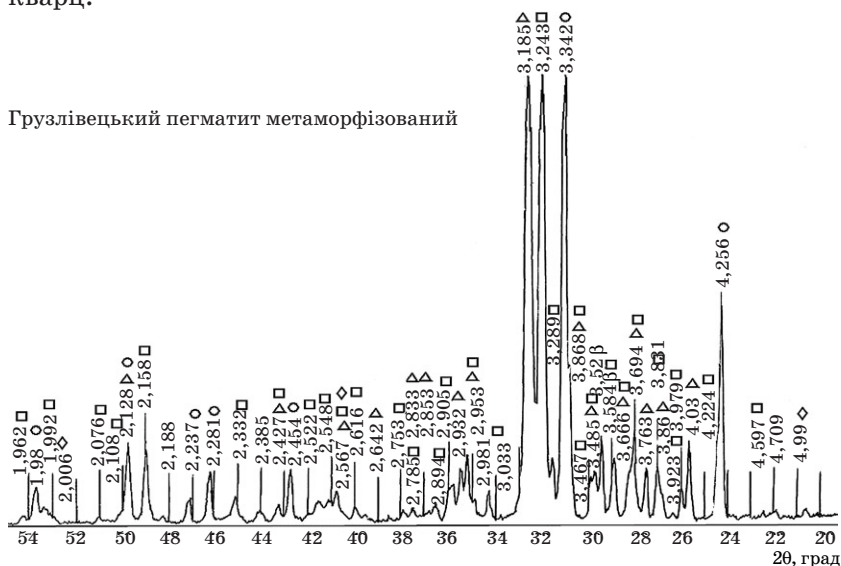


Рис. 1. Дифрактограми кварц-польовошпатової сировини Грузлівецького родовища: ○ — SiO₂ (кварц), □ — KAS₆ (мікроклін), △ — NAS₆ (альбіт), ◇ — біотит

Вивчення фазового складу пірофіліту проводили з використанням РФА та диференційно-термічного аналізу (рис. 2 а, б). Пірофіліт кур'янівський містить пірофіліт, серицит, каолініт, кварц.



Закінчення рис. 1

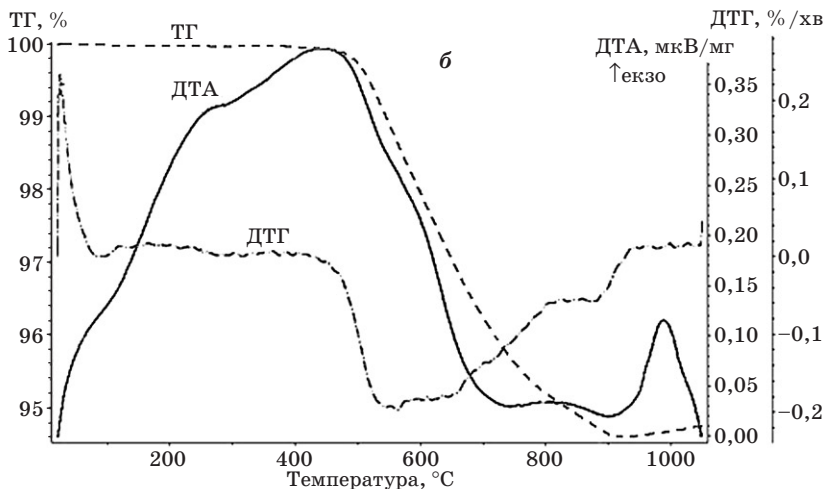
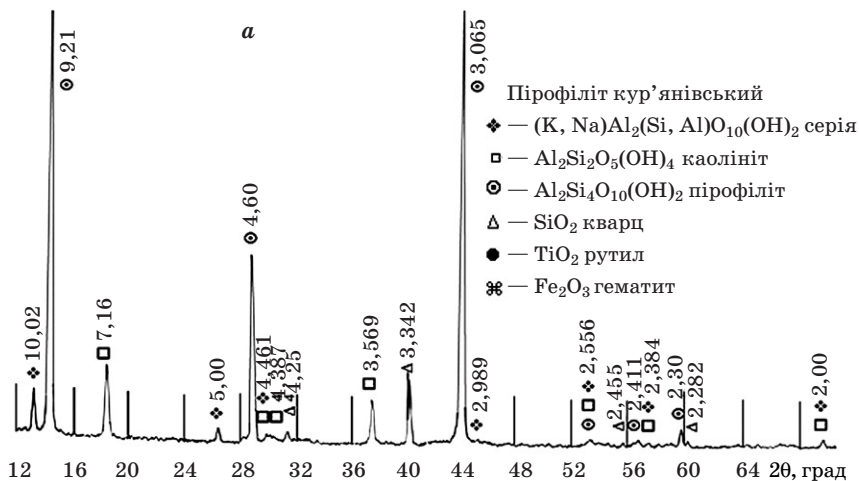


Рис. 2. Рентгенограма (а) та термограма (б) кварц-пірофілітової породи Кур'янівського родовища

Встановлено, що в температурному інтервалі 500—900 °С відбувається видалення конституційно зв'язаної води та розкладання продуктів дегідратації серициту. Екзофект, який спостерігається за 980 °С, свідчить про утворення муліту [7].

З використанням нових видів вітчизняної мінеральної сировини були розроблені експериментальні склади фарфорових мас та нефритованих полив, що орієнтовані на температуру випалу не вище 1180 °С, хімічні склади фарфорових мас наведено в табл. 3.

Хімічний склад фарфорових мас

Склад	Хімічний склад, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta t_{\text{прк}}$
0	59,64	21,82	0,54	0,48	2,34	1,67	2,07	3,41	8,04
2	58,93	23,31	0,49	0,48	2,56	1,63	2,10	3,51	7,99
3	59,14	22,21	0,53	0,52	2,40	1,63	2,34	3,21	8,03
4	61,36	21,45	0,59	0,43	2,24	1,56	1,99	3,25	7,17
5,6	66,71	22,35	0,62	0,39	0,23	0,16	2,25	3,3	3,99

За контрольований параметр був обраний вміст суми лужних оксидів, що має знаходитись у проміжку 5,24—5,61 %, та вміст Al₂O₃ у межах 21,82—23,31 %, завдяки чому можна очікувати формування матеріалу при більш низьких температурах, але з покращеними властивостями готових виробів. На рис. 3 подано розташування розроблених санітарно-будівельних мас у системі польовий шпат — каолін — кварцовий пісок.

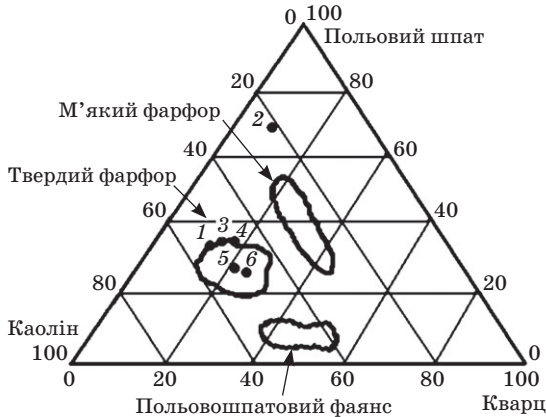


Рис. 3. Области складів фарфорових мас у системі польовий шпат — каолін — кварцовий пісок. Цифрами позначено склади мас

За хімічним і фазовим складами ці маси знаходяться в області між твердим (2) та м'яким (3) фарфором, які відрізняються кількістю та видом складових мінеральних компонентів. Керамічна маса готувалася шлікерним методом і характеризувалася залишком на решітці 0063 1,5 %; вологість готового шлікеру для лиття в гіпсові форми становила 33 %. Вологість пластичної

маси не перевищувала 22 %. Після підв'ялки зразки висушували до залишкової вологості 2 %. Випал дослідних зразків здійснювався за максимальної температури 1150 °С протягом 9 год.

Результати та їх обговорення

Властивості одержаних зразків після випалу за температури 1150 °С подано в табл. 4.

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості зразків, випалених за температури 1150 °С

Властивості	Шифр маси					
	0	2	3	4	5	6
Межа міцності на згин, МПа	70	65,2	68,3	69,6	99,3	86,4
Водопоглинання, %	0,3	0,6	0,16	0,15	0,1	0,1
Усадка загальна, %	12,5	12,1	12,1	11,8	11	11
Усадка повітряна, %	3,8	4,0	4,0	3,9	3,1	3,1
ТКЛР, $\times 10^{-6}$, К ⁻¹	5,8	5,9	5,9	5,4	4,8	4,9

Таблиця 5

Хімічний склад
нефритованих полив, %

Ок-сиди	Шифр поливи			
	0	С-1	С-2	С-3
SiO ₂	62,65	59,08	58,46	60,30
Al ₂ O ₃	10,71	10,66	11,01	16,02
Fe ₂ O ₃	0,23	0,38	0,38	0,53
TiO ₂	0,06	0,21	0,21	0,33
CaO	5,10	3,08	4,81	3,41
MgO	0,17	2,00	0,10	2,26
ZnO	5,34	5,38	5,35	5,48
BaO	5,75	5,79	5,76	6,74
SnO ₂	8,54	8,6	—	—
Na ₂ O	1,35	2,07	2,11	2,12
K ₂ O	0,11	2,75	2,74	2,81
ZrO ₂	—	—	9,06	—

Аналіз даних табл. 4 показав, що експериментальні зразки досягають необхідного рівня спікання, який характеризується водопоглинанням у межах (0,1—0,6 %). Зразки з вмістом пірофіліту 30 % відрізняються вищими показниками міцності на згин (86—99 МПа) та зменшеною повітряною усадкою.

Для фарфорових виробів запропоновано склади нефритованих полив, що мали відповідати показникам розробленої фарфорової маси, їх хімічні склади наведено в табл. 5. Прогнозну оцінку властивостей розплаву поливи та майбутніх показників експлуатаційних характеристик проведено з використанням відомих методик [8] для розроблених полив, які подано в табл. 6.

Таблиця 6

**Розрахункова оцінка властивостей розплаву полив при 1150 °С
та структурного стану полив**

Розрахункові параметри	Значення показників властивостей			
	0	С-1	С-2	С-3
$T_{\text{разл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$ (за Лангендорфом)	988	1035	981	1000
Логарифм в'язкості, $\lg \eta$	3,72	3,54	4,18	4,01
Поверхневий натяг, $\sigma \cdot 10^3$, Н/м	0,316	0,313	0,318	0,318
<i>Розрахункові коефіцієнти</i>	<i>Значення оцінних коефіцієнтів</i>			
f_{Si}	0,38	0,36	0,36	0,35
$K_{\text{кр}}$	32,67	19,61	26,95	18,18

Сумісне розглядання комплексу розрахункових коефіцієнтів структурного стану (табл. 6) дозволяє зробити висновок, що експериментальні склади мають характеризуватися доволі щільною структурою ($f_{\text{Si}} = 0,35 \div 0,38$), зниженою температурою утворення розплаву (980—1050 °С) при відносній тугоплавкості і дуже високій схильності до кристалізації. Значення коефіцієнту кристалічності падає в складах С-1 та С-3, що може бути пов'язано з впливом MgO в присутності ZnO та BaO, які суттєво змінюють характеристики розплаву. Розроблені поливи, на відміну від типових складів нефритованих полив, є більш легкоплавкими та, водночас, такими, що легко кристалізуються. Формування кристалічної фази, що стимульоване присутністю оксидів SnO₂ та ZrO₂, здійснюватиметься в присутності в'язкої кремнекисневої матриці. Ці склади повинні мати високі показники білизни та якості поверхні полив і можуть бути рекомендованими як нефритовані покриття для санітарно-фарфорових виробів.

Поливи з вологістю шлікеру 38—40 % наносили на висушені зразки кераміки методом поливу та випалювали за температури 1150 °С. Показники фізико-механічних та експлуатаційних характеристик виробів подано в табл. 7.

Висновки

Таким чином, із застосуванням розрахункових методик оцінки ефективності сировинних матеріалів, прогнозування структурного стану та властивостей мас, розплавів і покриттів було створено склади мас та нефритованих полив із зниженою

Результати дослідження експлуатаційних властивостей полив

Експлуатаційні властивості	Шифр поливи та значення показників властивостей			
	0	С-1	С-2	С-3
ТКЛР, $\times 10^{-6}$, К ⁻¹ розрахунковий експериментальний	4,49 3,55	5,61 3,64	5,19 3,71	5,68 3,85
Термостійкість, тепломіни маса № 2 маса № 4	5 2	1 1	>5 2	>5 2
Білизна, %	82	82	76	64
Блиск, %	61	71	58	47
Твердість за Моосом	6—6,5	6—6,5	6—6,5	6

температурою випалу (1150 °С), в яких використано нові вітчизняні сировинні кварц-польовошпатові та кварц-пірофілітові матеріали.

Бібліографічний список

1. Статистична інформація [Електронний ресурс] // Державний комітет статистики України. — 2010. — Режим доступу : www.ukrstat.gov.ua.
2. Михалев В. В. Каолины для производства санитарно-технических изделий / В. В. Михалев, А. С. Власов // Стекло и керамика. — 2006. — № 9. — С. 17—21.
3. Масленикова Г. Н. Физико-химические процессы образования структуры фарфора / Г. Н. Масленикова // Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. — Л. : Наука, 1989. — С. 202—215.
4. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. — [4-е изд., испр.]. — М. : Высш. шк. — изд. центр «Академия», 2001. — 743 с.
5. Дзеранова К. Б. Прогнозирование фазообразования в системах МГ—ВіГ₃ / К. Б. Дзеранова // Известия Рос. гос. пед. ун-та им. А. И. Герцена. — 2004. — Т. 4. — Вып. 8. — С. 94—98.
6. Физико-химические свойства окислов: справочник / [под ред. Г. В. Самонова]. — М. : Металлургия, 1978. — 471 с.
7. Дайнеко Е. Б. Пирофиллитсодержащие породы Курьяновского и Овручского месторождений (Украина) как сырье для производства плотноспеченной керамики / Е. Б. Дайнеко, А. М. Юминов, А. Г. Токарев // Металлогения древних и современных океанов 2013 : материалы Девятнадцатой научной молодежной школы. — Миасс : ИМин УрО РАН. — 2013. — С. 21—25.
8. Лисачук Г. В. Программа расчета вязкости, поверхностного натяжения и ТКЛР для многокомпонентных стекол / [Лисачук Г. В., Романова О. А., Романов Р. В., Трусова Ю. Д.] // Вісник Нац. техн. ун-ту «ХПІ». — Х. : НТУ «ХПІ», 2008. — № 33. — С. 137—142. — (Темат. вип. «Хімія, хімічна технологія та екологія»).

Рецензент к. т. н. Казначеева Н. М.