

*Канд. техн. наук З. І. Боровець, О. В. Кобрин,  
канд. хім. наук В. В. Кочубей, канд. техн. наук М. Г. Пона,  
канд. техн. наук І. В. Солоха  
(Національний університет «Львівська політехніка»,  
м. Львів, Україна)*

## **Фазоутворення в системі «глина—тоберморит» при випалі**

### **Вступ**

Тенденції зменшення енергозатрат у технології будівельної кераміки за рахунок зниження максимальної температури випалу та скорочення загальної тривалості цього процесу в багатьох випадках є причиною недостатньої довговічності виробів у ході їх експлуатації. Зниження експлуатаційних властивостей кераміки, отриманої низькотемпературним випалом за швидкісними режимами, першочергово пов'язане з недостатньо високим вмістом у структурі черепка новоутворених кристалічних фаз, що визначає актуальною задачу направленою регулювання процесів фазоутворення при випалі керамічних мас.

Однією з кристалічних фаз багатьох видів кераміки є силікат кальцію у формі  $\beta$ -воластоніту, завдяки якому вироби з воластонітовмісної кераміки характеризуються підвищеною міцністю, меншими показниками вологісного розширення, підвищеною білизною, вищими діелектричними властивостями [1].

Через обмеженість запасів природного воластоніту у світі значної актуальності набуває питання його штучного отримання. Одностадійний спосіб отримання воластоніту, який полягає у високотемпературному твердофазовому спіканні кальційвмісного та кремнеземвмісного компонентів за температур понад 1100—1200 °С, зумовлює значні енергозатрати синтезу штучного силікату кальцію [2].

Перспективним методом отримання штучного воластоніту є використання двостадійної технології, яка полягає в гідротермальній синтезі гідросилікатів кальцію у формі тобермориту з кремнеземо-вапняної суміші стехіометричного складу та подальшому низькотемпературному випалі до  $\beta$ -CaO·SiO<sub>2</sub> за температур, нижчих, ніж для класичної технології спікання суміші карбонату кальцію та кварцового піску [3—8]. Застосування

цього способу в технології отримання воластонітвмісної кераміки введенням до сировинної маси синтетичного воластоніту також є достатньо трудомістким та енергозатратним процесом, оскільки поєднує в собі три послідовні стадії термічної обробки: гідротермальний синтез гідросилікату кальцію, випал гідросилікату для перетворення його у воластоніт і кінцевий випал виробу. У зв'язку з цим актуальним є встановлення можливості синтезу воластоніту з гідросилікату кальцію безпосередньо в структурі матеріалу в ході випалу відформованого і висушеного напівфабрикату, в складі маси якого міститься синтезований тоберморит. Важливим при цьому є вивчення закономірностей процесів фазоутворення при випалі модельних мас системи «глина—тоберморит».

### Експериментальна частина

Для дослідження використовували наступні сировинні матеріали: дрібнозернисті відпадки обкатування кусків кременю за ТУ У21-752-73 в технології отримання мелючих тіл для кульових млинів (ВАТ «Гіпсовик»); гашене вапно І сорту за ДСТУ Б В.2.7-90-99 виробництва будівельних розчинів і в'язучих матеріалів (ПП «Арка — Сервіс»), крейду марки МК-1 за ТУ 21-10-73-90, що застосовується для виробництва скла, глину Дружківського родовища марки ВЕСКО-ГРАНІТІК за ТУ У26.2-00190503-294:2007 виробництва санітарної кераміки.

Характеристики кремнезему, гашеного вапна і крейди наведено в табл. 1, глини — в табл. 2.

Таблиця 1

#### Характеристика сировинних матеріалів

Оксидний склад відпадків механічної обробки кременю												
Оксид		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	В.п.п.
Масова частка, %	від	91,55	0,43	0	0,32	0,38	0,05	0,16	0,04	0,03	0,10	1,15
	до	96,96	0,73	0,12	0,43	3,13	0,19	0,21	0,07	0,00	0,33	3,52
	сер.	94,24	0,58	0,06	0,38	1,76	0,12	0,19	0,06	0,05	0,22	2,34

Оксидний склад кускового вапна							
Оксид		CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	В.п.п.
Масова частка, %		93	1,6	1,4	1,5	0,15	2,35

Оксидний склад крейди		
Оксид	У перерахунку на CaCO <sub>3</sub> , не менше / у тому числі MgCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , не більше
Масова частка, %	98,0/2,0	0,1

Таблиця 2

## Характеристика глинистої сировини

Оксидний склад									
Оксид	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	В.п.п.
Мас. %	60,35	1,39	26,00	0,93	0,56	0,46	1,95	0,47	7,89

Фізико-механічні властивості після випалу за 1200 °С			
Вогневе з'єднання, мас. %	Міцність на згин, кг/см <sup>2</sup>	Вогнетривкість, °С	Водопоглинання, %
11,5	600	1690	2,5

Гранулометричний склад						
Фракція, мм	1,00—0,25	0,25—0,05	0,05—0,01	0,01—0,005	0,005—0,001	<0,001
Вміст, мас. %	0,13	0,1	3,9	6,85	20,7	68,32

За мінералогічним складом досліджувана сировина належить до каолініто-гідрослюдястих глин при вмісті 40 % каолініту, 28 % ілліту, 22 % кварцу і до 10 % інших мінералів.

Дериватограма проби глини (рис. 1) характеризується ендотермічними ефектами з втратою фізично зв'язаної води до 240 °С і дегідратацією глинистих мінералів каолінітової та іллітової груп за 450—650 °С. При подальшому нагріві спостерігається початок екзотермічного ефекту за 960—1000 °С з максимумом за 980, який обумовлений кристалізацією з метакаолініту мулітової фази, що узгоджується з результатами рентгенографічних досліджень ( $d = 0,53; 0,338; 0,268; 0,252; 0,220$  нм) (рис. 2).

Синтез тобермориту здійснювали із суміші гашеного вапна і кремнезему в лабораторному автоклаві об'ємом 20 л за температури 180 °С і тиску водяної пари 1,0 МПа. Синтезований тоберморит сушили за температури 100 °С і мололи до залишку 1 % на ситі № 0063.

З метою вивчення впливу додатку тобермориту на фазоутворення під час випалу в системі «глина—тоберморит» готували ма-

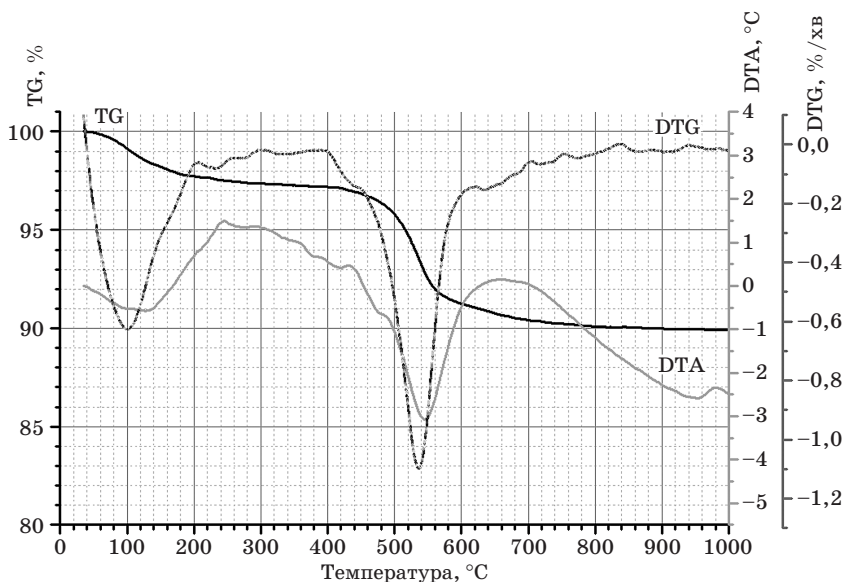


Рис. 1. Дериватограма глини ВЕСКО-ГРАНІТІК

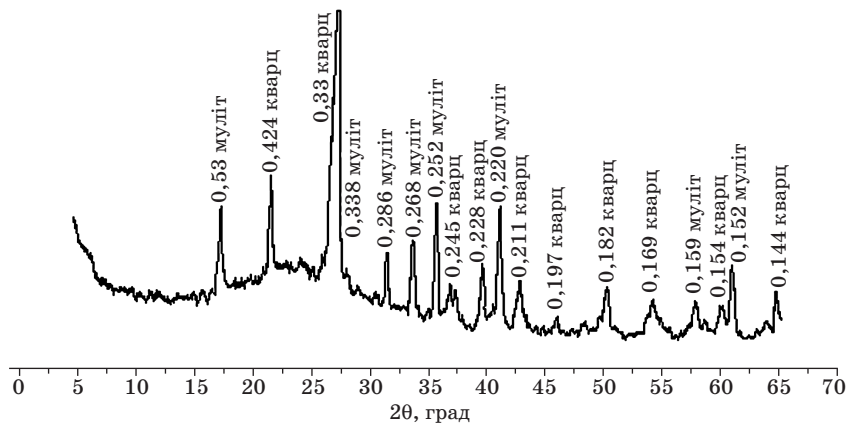


Рис. 2. Дифрактограма глини ВЕСКО-ГРАНІТІК, яку випалено за температури 1100 °С (цифри над піками — міжплощинні відстані, нм)

су, що містить 70 % глини, 30 % меленого тобермориту і 65 % води (шлікерна маса). Для порівняння готували масу, яка містить кальцієвокремнеземвмісний додаток у вигляді кременю і крейди з дотриманням такої ж дисперсності, як мелений тоберморит, у кількостях та співвідношенні, що еквівалентні вмісту тобермориту.

Випал зразків здійснювали за температури 1100 °С з витримкою 5 год.

Термогравіметричні дослідження виконували на дериватографі типу Q1500D системи Паулік—Паулік-Ердей, рентгенофазові — на дифрактометрі загального призначення типу ДРОН-3. Фазовий склад визначали за даними картотеки PDF-1 [10].

## Результати та їх обговорення

Продукт, що отримано в автоклаві, представляє собою тверду монолітну каменеподібну масу, кристалічна фаза якої, за даними рентгенофазового аналізу (рис. 3), представлена гідросилікатом кальцію типу CSH(B) [9; 10] у формі тобермориту 1,13 нм ( $d = 1,13; 0,54; 0,308; 0,297; 0,281; 0,228$  нм), а також непрореагованим залишковим  $\beta$ -кварцем ( $d = 0,425; 0,334; 0,245; 0,228$  нм) [4; 9; 10].

Характер послідовності процесів при нагріванні тобермориту оцінювали за даними кривих його термічного аналізу (рис. 4).

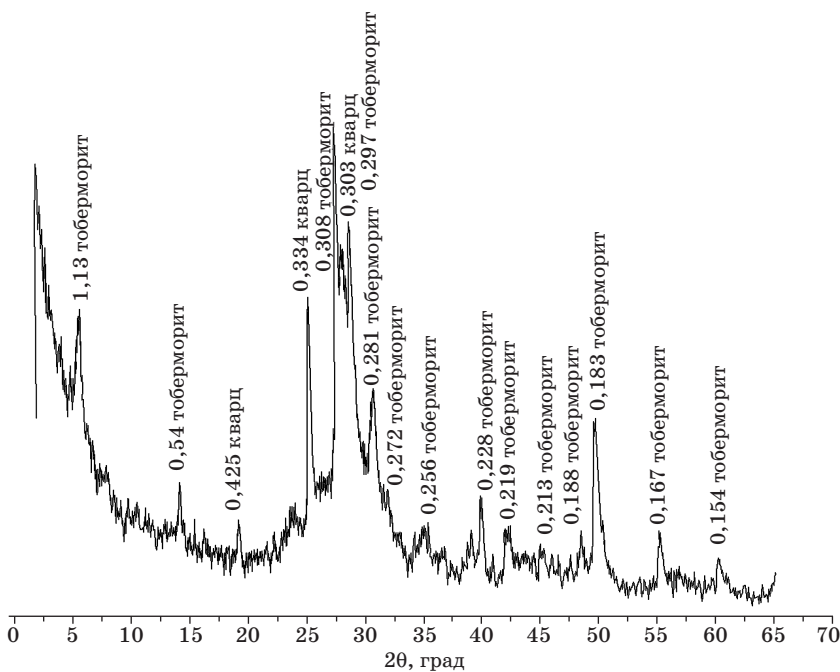


Рис. 3. Дифрактограма синтезованого гідросилікату кальцію (цифри над піками — міжплощинні відстані, нм)

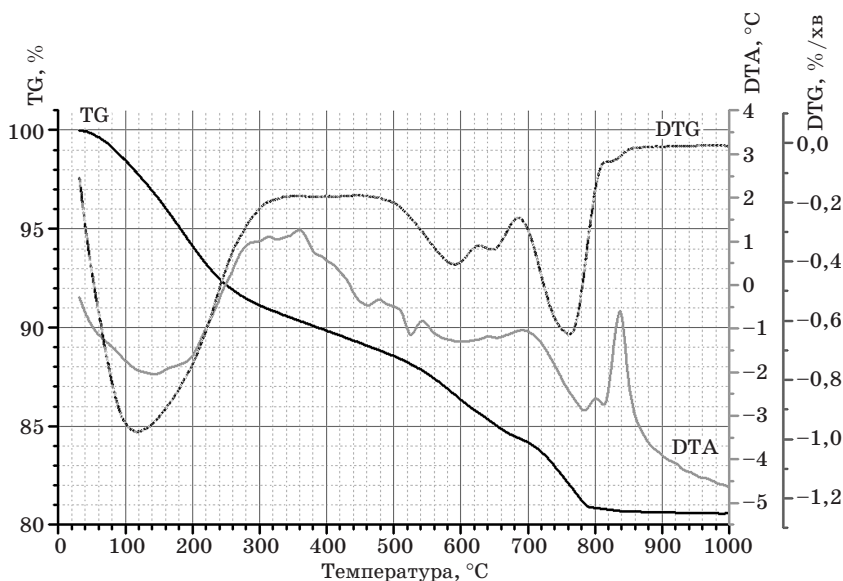


Рис. 4. Дериватограма синтезованого тобермориту

Крива TG фіксує зменшення маси проби на 19 %, причому цей процес протікає монотонно і завершується за 780 °С. Крива DTA є типовою для групи гідросилікатів кальцію і характеризується інтенсивним ендотермічним ефектом виділення адсорбованої фізичної води до температури 300 °С. Характерний ендотермічний ефект в області 680—780 °С відзначається дуплетом за 780 і 820 °С, що можна пов'язати відповідно з завершенням стадії дегідратації тобермориту і найбільшим ступенем розпорядкування його структури в цьому температурному інтервалі. Після завершення вказаних процесів крива DTA фіксує інтенсивний екзотермічний ефект за 820—860 °С з максимумом за 840 °С.

За даними рентгенофазових досліджень зразків синтезованого гідросилікату після випалу за температури 1000 °С єдиною новоутвореною кристалічною фазою є  $\beta$ -CS ( $d = 0,769; 0,384; 0,350; 0,330; 0,296$  нм) (рис. 5). Це підтверджує природу екзотермічного максимуму за 840 °С на кривій DTA гідросилікату як результат кристалізації воластоніту. Підвищення температури випалу до 1100 °С не викликає зміни як фазового складу продуктів випалу, так і інтенсивності дифракційних максимумів  $\beta$ -воластоніту.

За даними термогравіметричних досліджень (рис. 6) виявлено, що характер кривих термічного аналізу тоберморитовмісної

модельної маси є результатом накладання ефектів кожної із складових маси і загалом відображає ті процеси, які протікають у ході нагрівання глини та гідросилікату. При цьому за-

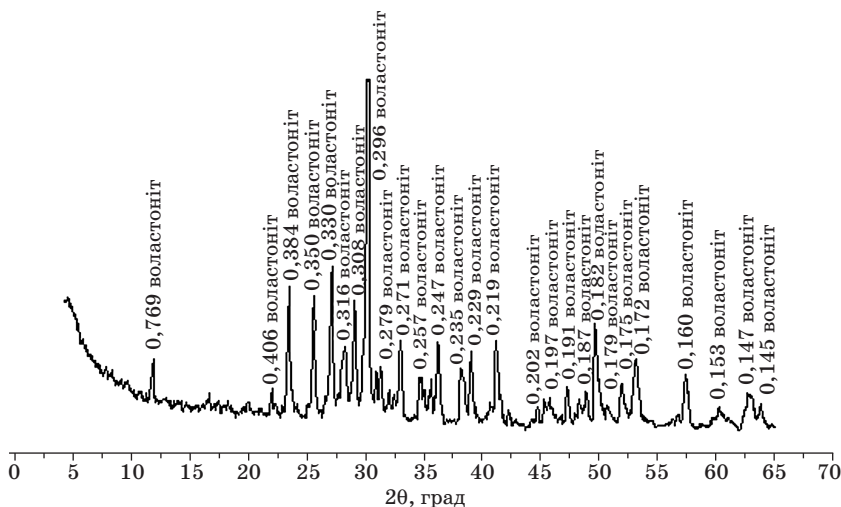


Рис. 5. Дифрактограма синтезованого гідросилікату кальцію після його випалу за температури 1000 °С (цифри над піками — міжплощинні відстані, нм)

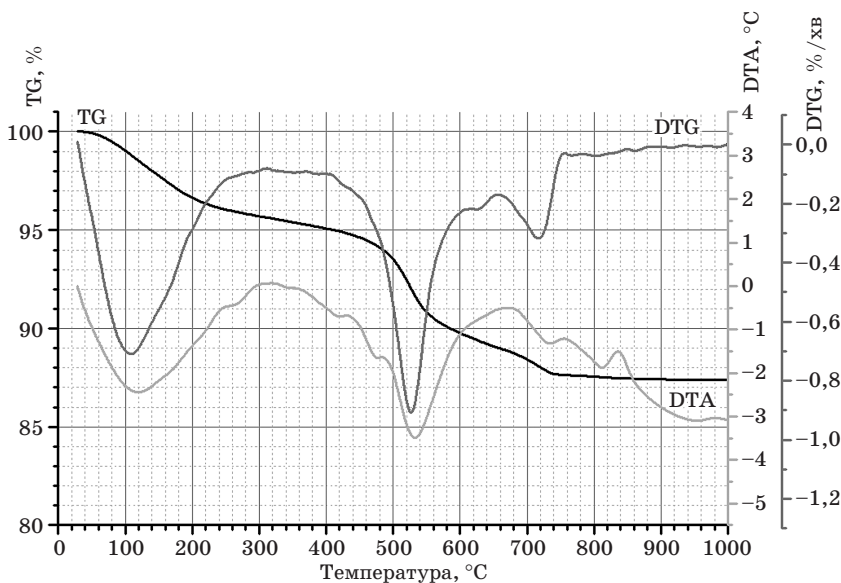


Рис. 6. Дериватограма зразка глини з додатком тобермориту

слуговує уваги виявлена деяка невідповідність у температурах проявлення окремих максимумів. Так, для тоберморитовмісної проби крива TG фіксує завершення втрати маси в більш ранній період, ніж для чистого гідросилікату кальцію, аналогічно до цього спостерігається зсув максимуму ендотермічного ефекту на кривій DTA з 780 до 740 °С. Можна припустити, що продукт дегідратації глинистих мінералів у формі метакаолініту активує деструкцію гідросилікату кальцію в температурній області, близькій до початку кристалізації воластоніту.

Дифрактограма тоберморитової маси, випаленої за температури 1100 °С (рис. 7), характеризується серією дифракційних максимумів, які вказують на присутність у структурі черепка непрореагованого кварцу ( $d = 0,424; 0,335; 0,213$  нм) і новоутворених кристалічних фаз, представлених  $\beta$ -воластонітом ( $d = 0,760; 0,381; 0,309; 0,298; 0,247$  нм), мулітом ( $d = 0,542; 0,339; 0,269$  нм) та анортитом ( $d = 0,370; 0,319; 0,269$  нм). При цьому інтенсивність ліній муліту є значно меншою, ніж на дифрактограмі випаленої глини без додатку. Можна припустити, що утворення анортиту при випалі пов'язане з взаємодією метакаолініту з дегідратованим гідросилікатом за температур вище 1000 °С, оскільки окремого екзотермічного ефекту кристалізації анортитової фази на кривій DTA до вказаної температури не виявлено.

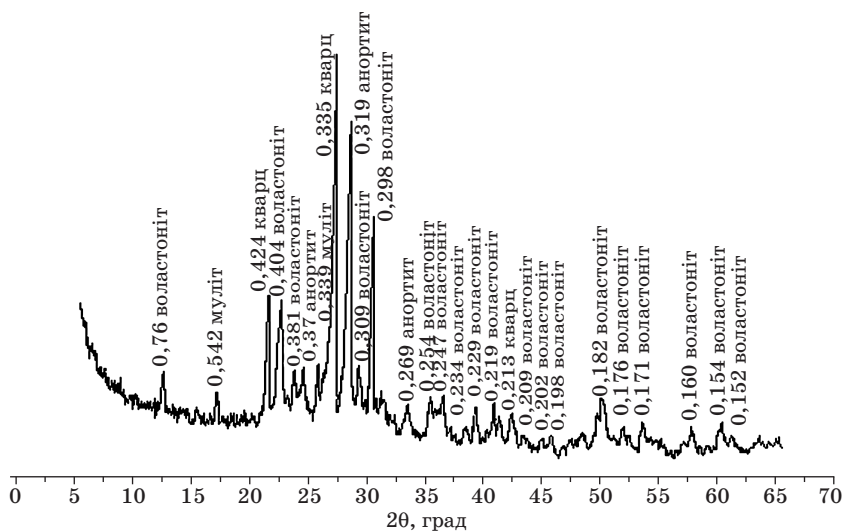


Рис. 7. Дифрактограма зразка глини з додатком тобермориту, випалених за температури 1100 °С (цифри над піками — міжплощинні відстані, нм)



Для маси, до складу якої входить кальцієвокремнеземвмісний додаток у вигляді кременю та крейди, при випалі за температури 1100 °С рентгенографічно утворення воластоніту не зафіксовано (рис. 8). На дифрактограмі відсутні також лінії муліту. Кристалічна фаза випаленого зразка при цьому представлена кварцем ( $d = 0,423; 0,226; 0,213$  нм) і новоутвореними анортитом ( $d = 0,376; 0,318; 0,293; 0,250$  нм) та кристобалітом ( $d = 0,402; 0,313; 0,249$  нм), а інтенсивність ліній анортиту є значно більшою, ніж для зразка з тоберморитовмісної маси.

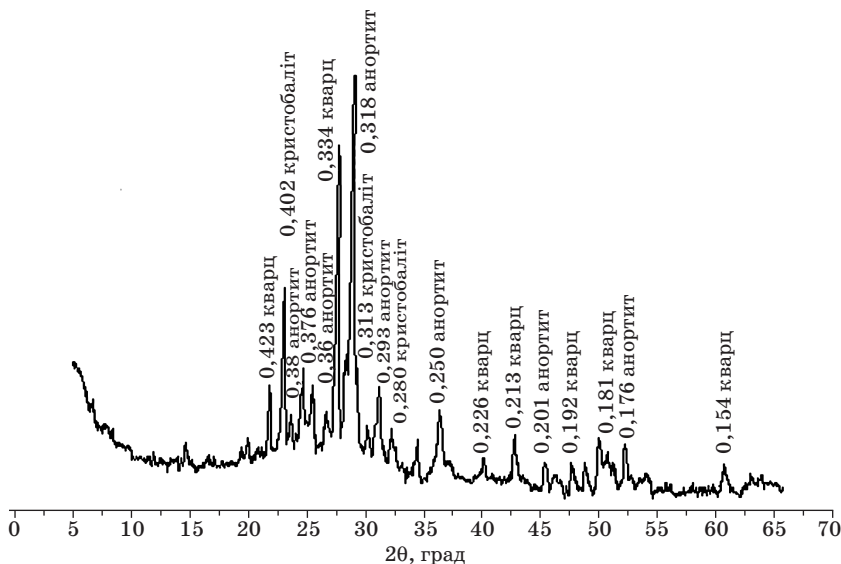


Рис. 8. Дифрактограма зразка глини з додатком кременю і карбонату кальцію, випаленого за температури 1100 °С (цифри над піками — міжплощинні відстані, нм)

## Висновки

У результаті проведених досліджень підтверджено можливість отримання воластонітовмісної кераміки при введенні в склад мас синтетичного гідросилікату кальцію у формі тобермориту. При цьому встановлено, що після випалу маси системи «глина—тоберморит» новоутворена кристалічна фаза представлена  $\beta$ -воластонітом, мулітом та анортитом. Використання як кальцієво-кремнеземовмісного компонента крейди та кременю за однакових умов випалу обумовлює кристалізацію лише анор-

титу та  $\beta$ -кристобаліту, в той час як рентгенографічно утворення воластоніту і муліту не зафіксовано.

### Бібліографічний список

1. Курта С. А. Наповнювачі — синтез, властивості та використання : навч. посібник / С. А. Курта. — Івано-Франківськ : Прикарпатський НУ ім. В. Стефаника, 2012. — С. 228—231.

2. Пат. 93092 Україна, МПК С 04 В 35/057, 35/16, 35/64, 35/66. Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту / Примаченко В. В., Казначеева Н. М., Крахмаль Ю.О. ; заявник і патентовласник ВАТ «Укр. н.-д. ін-т вогнетривів ім. А. С. Бережного». — № а 200900234 ; заявл. 13.01.2009 ; опубл. 10.01.2011, Бюл. № 1.

3. Пат. 101580 Україна, МПК С04В 35/03. Шихта для синтезу воластоніту / Пона М. Г., Боровець З. І., Солоха І. В., Кобрин О. В. ; заявник і патентовласник НУ «Львівська політехніка». — № а 201202449 ; заявл. 25.06.2012 ; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7.

4. Використання гідротермальної обробки в технології воластоніту / [Пона М. Г., Боровець З. І., Кобрин О. В., Кочубей В. В.] // Вісник НУ «ЛП». Хімія, технологія речовин та їх застосування. — 2012. — № 726. — С. 303—308.

5. Borovets Z. Artificial Tobermoryte as Raw Material for Low Temperature Burning / Zenon Borovets, Myron Pona, Olesia Kobryn // Chemistry & Chemical Technology 2013 (CCT-2013): intern. conf., Lviv, Ukraine, 2013: proc. — Lviv, 2013. — P. 24—27.

6. Пона М. Г. Двостадійна технологія отримання штучного воластоніту / М. Г. Пона, З. І. Боровець, О. В. Кобрин // АВІА-2013: XI між нар. наук.-техн. конф., Київ, 2013 : матеріали. — К., 2013. — С. 28.50—28.53.

7. Kobryn O. Synthesis of wollastonite from artificial calcium hydrosilicates / Olesia Kobryn // 11<sup>th</sup> Students' Science Conference: Wroclaw University of Technology, Bedlewo, 2013: proc. — Bedlewo: Wroclaw University of Technology, 2013. — P. 391—395.

8. Електронно-мікроскопічні дослідження фазоутворень при випалі штучного тобермориту / [Пона М. Г., Боровець З. І., Кобрин О. В., Ворона У. Є.] // Вісник НУ «ЛП». Хімія, технологія речовин та їх застосування. — 2013. — № 761. — С. 317—321.

9. Горшков В. С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: учеб. пособие / В. С. Горшков, В. В. Тимашев, В. Г. Савельев. — М. : Высш. шк., 1981. — 335 с., ил.

10. JCPDS PDF-1 File [Electronic resource] // ICDD: The International Centre for Diffraction Data, release 1994. PA, USA. — Acces mode: <http://www.icdd.com/>. — Title screen.

Рецензент Крахмаль Ю. О.