



KAPITEL 1 / CHAPTER 1 ¹ STRUCTURE FORMATION AND PROPERTIES OF CHEMICALLY RESISTANT CERAMICS

DOI: 10.30890/2709-2313.2025-36-02-007

Вступ

Сучасна кераміка включає клас матеріалів, що широко використовуються в будівництві, побуті, багатьох областях техніки та промисловості, в тому числі хімічної.

Розвиток керамічної промисловості, зокрема технології хімічно стійких виробів, передбачає практичну реалізацію досягнень науково-технічного прогресу в напрямках розширення сировинної бази та підвищення експлуатаційних властивостей.

Наукові дослідження в області кераміки мають забезпечити модернізацію технології та обладнання для підвищення ефективності виробництва з урахуванням сучасних вимог ресурсозбереження, енергоощадження та екології.

1.1. Структуроутворення і технологічний процес виробництва кераміки

Експлуатаційні властивості керамічних виробів пов'язані з їх складом та структурою. Працями українських вчених С.П.Ничипоренко, М.М.Круглицького та їх шкіл [1-5] показано, що технологічний процес виробництва керамічних матеріалів є за своєю суттю процесом формування та послідовних перетворень їх структури. Отже для ефективного регулювання властивостей та підвищення якості кераміки, у тому числі хімічно стійкої, слід комплексно розглядати процеси структуроутворення мас і виробів та технології виробництва. При цьому виділяють три основних типа структур, що формуються в сучасних технологічних процесах: коагуляційну, конденсаційну та кристалізаційну.

¹Authors: Chernyak Lev Pavlovich

Number of characters: 72869

Author's sheets: 1,83



Формування структур дисперсних матеріалів є результатом хімічних і фазових перетворень в дисперсних системах, що супроводжується переходом структур з оборотними за міцністю атомними або коагуляційними контактами до структур з міцними фазовими контактами, що руйнуються необоротно.

Коагуляційна структура керамічних мас утворюється при взаємодії частинок дисперсної фази та води. Така структура може бути характеризована структурно-механічними та технологічними властивостями.

До основних показників структурно-механічних властивостей слід віднести умовний модуль деформації E_c , що відображує ступінь сил молекулярної взаємодії часток, та граничний напруження зсуву P_{kl} , а до основних технологічних показників – в'язкість, плинність та коефіцієнт згустимості, пластичність.

Виявлено, що величини структурно-механічних констант і енергії зв'язку E_c залежать від кристалічної структури глинистого мінералу. Глинисті мінерали подані трьома типами просторового розташування атомів в кристалічній структурі (1:1, 2:1, шарово-стрічковим), але здатні до сорбції, обміну іонами, утворенню стійких коагуляційних структур в широкому інтервалі показників вказаних властивостей. Це пов'язується [6,7] з тим, що мінерали різного структурного типу мають різноманітні зовнішні аніонні сітки, а мінерали одного типу мають різну ступінь структурної упорядкованості, що впливає на величину та розподіл заряду на поверхні та на енергію взаємодії суміжних шарів.

Заряд на поверхні глинистих мінералів за своєю величиною та знаком не є ідентичним в різних місцях кристалів і особливо змінюється в їх торцевих частинах – на так званих “розірваних” зв'язках. Молекули та іони дисперсійного середовища взаємодіють головним чином з кисневими атомами поверхні шарів з утворенням слабких водневих зв'язків.

Проведено значний обсяг досліджень гідрофільності глин, що багато в чому визначає їх фізико-хімічні та технічні властивості. Вказується на суттєву роль водневого зв'язку в процесі взаємодії між водою та поверхнею твердих фаз. Змочуваність водою пов'язується з кристалохімічною будовою твердих тіл, молекулярною природою поверхні і наявністю на ній таких центрів чи радикалів,



що приєднують до себе молекули води за допомогою водневих зв'язків. Енергетична ненасиченість поверхневих молекул глинистих частинок зумовлює інтенсивне притягання молекул дисперсійного середовища.

Дисперсні структури особливо проявляються в системах, що складаються із високодисперсних і анізодіаметричних частинок, які внаслідок взаємодії утворюють коагуляційну структуру з пружньо-крихкими властивостями. Коли в дисперсних системах частинки поділені шаром дисперсійного середовища, що відіграє роль гідродинамічного мастила, коагуляційні структури набувають пластично-в'язких властивостей. Збільшення товщини водних оболонок виявляє пластифікуючу дію.

Ступінь досконалості коагуляційних структур і регулювання властивостей керамічних мас пластичного формування практично здійснюють шляхом зміни дисперсності компонентів; композиційним шихтуванням компонентів; зміною концентрації дисперсної фази; регулюванням ступеню взаємодії дисперсних часток з водою з використанням електролітів, поверхнево-активних речовин (ПАР), електромагнітної та ультразвукової обробки; диференціацією способів підготовки мас [8-10].

Особливістю способу пластичного формування є ущільнення пластичної маси в вакуумних стрічкових пресах та допресувальних пристроях для надання виробам певної форми. Перевага пластичного способу міститься в тому, що навіть складна форма виробів досягається при відносно низьких зусиллях формування. Здатність маси формуватися визначається її структурно-механічними властивостями.

Визнано, що формування структури і властивостей керамічних виробів незалежно від технології виготовлення і складу маси пов'язаний із зміною стану вологості і цей процес включає [11] ряд послідовних структурних переходів: вихідна дисперсна система (маса різної концентрації) → колоїдне тіло (коагуляційна структура) → колоїдне капілярне-пористе тіло (перехідна структура) → твердоподібне капілярне-пористе тіло (конденсаційна або конденсаційно-кристалізаційна структура).



Процес переходу від коагуляційної до коагуляційно-конденсаційної та конденсаційної структур в сучасній технології будівельної кераміки має місце на трьох виробничих етапах:

- отримання прес-порошків в баштових розпилових сушарках;
- відбору вологи в пористих ливарних формах з наступною сушкою;
- сушки виробів пластичного формування.

Кінетика та динаміка цього процесу структуроутворення є різними для кожного з зазначених технологічних етапів. Найінтенсивніше цей процес здійснюється шляхом розпилової сушки керамічних суспензій (шлікеру), а найменш інтенсивно шляхом відбору вологи в пористих ливарних формах, в першу чергу – гіпсових.

На етапі сушки виробів пластичного формування має місце безпосередній перехід від коагуляційної до конденсаційної структури. Ступінь досконалості конденсаційних структур мас та виробів пластичного формування практично регулюють зміною вологості мас, ступеню вакуумування та потужності формувального агрегату, режимів сушки виробів.

Конденсаційна структура керамічних мас може бути характеризована структурно-механічними та технологічними властивостями. При цьому до основних технологічних показників відносять міцність напівфабрикату керамічних виробів.

Конденсаційні структури мають у порівнянні з коагуляційними значно більшу міцність та характеризуються точковими контактами частинок, що відповідають площинам в один або кілька атомів, або вічко кристалічних ґраток.

Кристалізаційні структури кераміки формуються при випалюванні, коли при значному підвищенні температури атомні контакти часток шляхом спікання переходять у міцні фазові контакти. Особливості формування та параметрів кристалізаційної структури глинистих мінералів [12,13] та керамічних виробів, вивчені працями українських вчених П.П.Буднікова, А.С.Бережного, Г.В.Куколева, В.І.Бабушкіна, М.І.Рищенко та їх шкіл [14,15], здійснюють визначальний вплив на кінцеві – експлуатаційні властивості виробів.



Хімічні реакції при високих температурах, характерні для процесів спікання кераміки, отримали назву піросилікатних, до яких відносять наступні типи:

- поліморфні перетворення силікатів і оксидів в твердому стані;
- реакції в твердих фазах – реакції взаємодії елементів, оксидів і силікатів в твердому стані;
- реакції за участю речовин в газоподібному стані – реакції дисоціації карбонатів, сульфатів і оксидів, розкладу глин при нагріві, дегідратації гідратів, гідросилікатів і гідроалюмінатів, реакції силікатоутворення за участю газоподібної фази;
- реакції за участю рідинної фази – реакції, пов'язані з утворенням розплаву, та реакції в розплавах;
- комбіновані реакції за участю твердої, рідинної та газоподібної фаз.

У більшості випадків спікання виробів будівельної кераміки є твердофазовим у присутності рідинної фази, концентрація якої найменша при швидкісному випалюванні облицювальних плиток та значно більша при випалюванні санітарної кераміки. При цьому найбільш поширеними кристалічними новоутвореннями є муліт, кристобаліт, гематит.

Уявлення про фазові перетворення при випалюванні глин різного мінералогічного складу були розвинуті дослідженнями В.Ф.Павлова [16]:

- в малолужних каолінітових глинах утворюються муліт (при максимальній температурі не менш 1100 °С), кристобаліт, гематит;
- в гідрослюдисто-каолінітових глинах утворюються муліт (при максимальній температурі не менш 1000 °С), кристобаліт, гематит;
- в монтморилоніто-каолінітових глинах утворюються муліт (при максимальній температурі не менш 1000 °С), кристобаліт, гематит, шпінель (при 1100-1120 °С).

Кристалізаційна структура кераміки характеризується [17] видом, кількістю, ступенем морфологічної досконалості кристалічних утворень, складом склофази, кількісним співвідношенням кристалічної та склофаз, особливостями розподілу кристалічних утворень у склофазі, пористістю та



розподілом пор по різновидам.

Основними показниками властивостей керамічних виробів, що визначаються кристалізаційною структурою, є міцність, густина, морозостійкість, термостійкість, хімічна стійкість. Найбільш поширеним технологічним показником є водопоглинання.

Властивості та довговічність матеріалів багато в чому визначаються дисперсністю і концентрацією твердих фаз в дисперсних системах, з яких ці матеріали утворюються, в тому числі керамічні вироби після спікання. Визнано, що вид і концентрація дефектів та неоднорідностей структури визначає ступінь зниження структурно-механічних характеристик: густини, міцності, модулів пружності, довговічності в умовах сполучення механічних впливів з впливами агресивного зовнішнього середовища.

До основних умов підвищення якості матеріалів та виробів на завершальних стадіях хімічних і фазових перетворень відносять:

- підвищення міцності фазових контактів до рівня міцності міжатомних зв'язків;
- формування щільної дрібнокристалічної структури з мінімальним обсягом пор (для щільних матеріалів – типу хімічно стійкої кераміки).

Вплив на ступінь досконалості кристалізаційної структури практично здійснюють шляхом:

- оптимізації хіміко-мінералогічного складу керамічних мас;
- введення мінералізаторів;
- зміни режимів випалу.

1.2. Спікання та фазові перетворення при випалі кераміки

Спікання в процесі випалювання є важливою стадією технологічного процесу виготовлення кераміки, внаслідок чого завершується формування структури і визначаються показники властивостей виробів. Кристалізаційна



структура виробів, що на кінець визначає їх властивості, формується при випалюванні і її параметри багато в чому залежать від характеру та ступеню спікання.

З технологічної точки зору [18] спікання являє собою процес отримання міцного та малопористого каменеподібного тіла під дією високих температур. Зовнішніми ознаками спікання звичайно служать зменшення розмірів тіла – усадка, зменшення пористості та підвищення густини. При спіканні можливі внутрішні процеси: зміни пористості, кристалізація, утворення рідинної фази, просторовий перерозподіл фаз, зменшення концентрації дефектів в кристалічних фазах, поліморфні перетворення певних фаз, хімічні реакції в твердих фазах та реакції за участю рідинної фази, утворення нових фаз і твердих розчинів.

В технологічному відношенні спікання характеризується по А.С.Бережному узагальненим коефіцієнтом спікання:

$$Z = C_1 (\Pi_1 - \Pi_2) / \Pi_1 + C_2 (F_2 - F_1) / F_1,$$

де $(\Pi_1 - \Pi_2) / \Pi_1$ - відносні зміни пористості, $(F_2 - F_1) / F_1$ – відносне підвищення міцності, C_1 та C_2 – коефіцієнти.

Запропоновано розподіл технологічних факторів, що впливають на спікання, на механічні, теплотехнічні та хімічні:

- хімічна активація здійснюється при змелюванні вихідних матеріалів, внаслідок чого збільшується вільна енергія та кривизна частинок;
- теплове активування спікання базується на залежності швидкості процесу від максимальної температури випалювання та швидкості підйому температури;
- хімічне активування стосується введення добавок (мінералізаторів).

В хімічній технології кераміки та вогнетривів для кількісної оцінки процесу спікання слід використовувати залежність густини зразків виробів від ступеню термічної обробки, що визначається максимальною температурою та тривалістю випалювання.

Вірогідність досягнення заданих параметрів спікання можливо оцінити [19,20] по хіміко-мінералогічному складу сировини. В цьому зв'язку аналіз



експериментальних даних свідчить, що графічні криві спікання глин різного хіміко-мінералогічного складу та керамічних мас на їх базі можуть бути подані (рис. 1) на основі лінійних функцій трьома моделями А, С, D, що є частковими випадками загальної моделі S.

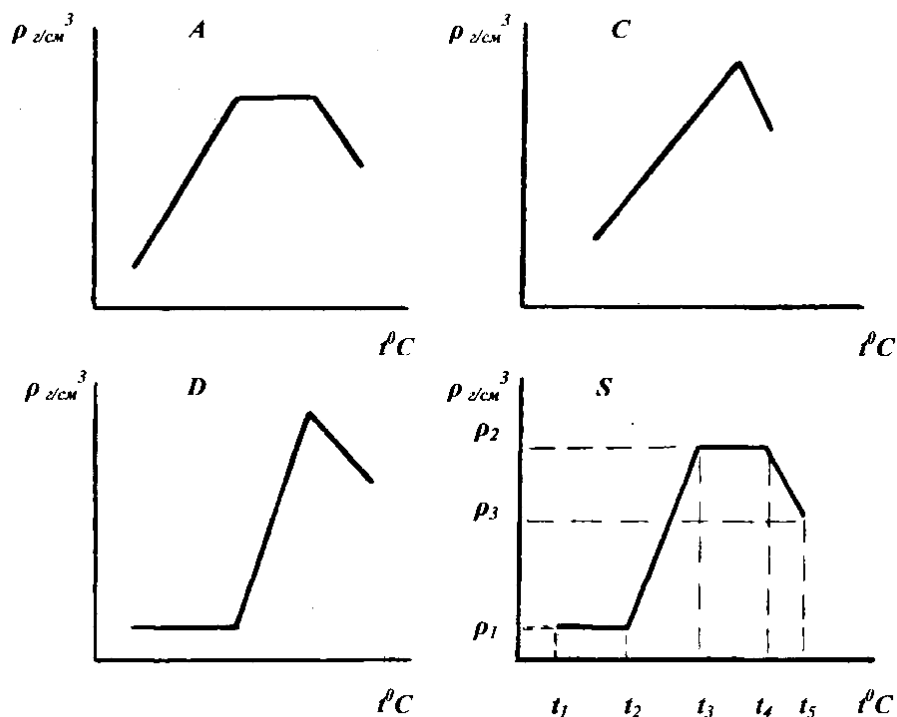


Рисунок 1 - Моделі спікання глин та керамічних мас: температурні параметри - початок випалювання t_1 , початок ущільнення t_2 , максимум ущільнення t_3 , завершення ущільнення t_4 , спучення t_5 ; параметри густини - вихідна густина ρ_1 , максимальна густина ρ_2 , густина при спученні ρ_3

Модель А характерна для каолінітових і гідрослюдисто-каолінітових глин, тоді як моделі С і D відповідають полімінеральним глинам з різним співвідношенням породоутворюючих мінералів.

За зміною хіміко-мінералогічного складу та дисперсності керамічних мас спостерігаємо відповідні зміни зазначених нами параметрів спікання:

- виродження загальної моделі в одну з часткових (модель S $\rightarrow$ D при $t_3 = t_4$, модель S $\rightarrow$ A при $t_1 = t_2$, модель S $\rightarrow$ C при $t_1 = t_2$, $t_3 = t_4$);
- перехід від однієї часткової моделі до іншої (модель A $\rightarrow$ C при $t_3 = t_4$, модель D $\rightarrow$ C при $t_1 = t_2$)

При цьому відповідно змінюються параметри кристалізаційної структури та



показники властивостей керамічних виробів.

Практично в технології кераміки, головним чином, прагнуть створити та використовувати маси, для спікання яких характерно:

- початок ущільнення за можливо меншої температури випалу
 $t_2 - t_1 \rightarrow \min;$
- досягнення максимуму ущільнення за можливо меншої температури випалу $t_3 \rightarrow \min;$
- досягнення максимуму ущільнення у можливо більшому температурному інтервалі $t_4 - t_3 \rightarrow \max;$
- максимальне ущільнення $p_2 - p_1 \rightarrow \max;$
- мінімальна спученість $p_3 - p_2 \rightarrow \min.$

При цьому співвідношення параметрів $p_2 - p_1$ та $t_3 - t_2$ визначає потенціал спікання, а співвідношення параметрів $p_3 - p_2$ та $t_5 - t_4$ визначає потенціал спученості керамічних мас та виробів.

П.П.Будніков класифікував керамічні вироби за ступенем спікання на два класи: з пористим черепком при водопоглинанні понад 5%, з суцільним черепком при водопоглинанні до 5%. В свою чергу вироби із суцільним черепком поділені на фарфор та кам'яний товар, до якого віднесені клінкер, кислототриві та каналізаційні труби.

Визнано, що спікання керамічних матеріалів протікає при високих температурах і його енергетичною основою є вільна енергія на фазових межах кристал – кристал, кристал – розплав, кристал – газ, вільна енергія порушень кристалічної ґратки. При цьому фактори, що приводять до збільшення вільної енергії системи, сприяють прискоренню дифузійних процесів та інтенсифікації спікання.

Відзначається, що при реакційному спіканні [21] тіло, що нагрівається, зазнає глибоких внутрішніх перетворень: змінюються енергетичний стан та фазовий склад, маса, пористість, густина, а також відповідно механічні, термічні, теплофізичні, електрофізичні та інші властивості.

Відомо, що гетерогенні системи містять не менше двох фаз, при цьому



фазою позначається сукупність гомогенних частин системи з однаковими хімічними та термодинамічними властивостями, що відокремлена від інших фаз поверхнею розділу.

Вказується, що матеріал на межах зернин характеризується більшою реакційною здатністю, а інколи навіть відрізняється від самих зернин за хімічним складом внаслідок збільшення чи зменшення концентрацій домішок в цій області.

Більшість хімічних процесів в твердому тілі протікає в "дифузійній області", коли швидкість змін концентрацій реагуючих речовин, починаючи з певного значення, визначається швидкістю їх дифузії до зони реакції.

Процес спікання включає перебудову кристалітів твердого тіла. Модель процесу передбачає утворення на поверхні пор вакансій, що дифундують потім до меж зернин, які служать пастками вакансій. Рухливою силою дифузії служить поверхнева енергія пор, що генерують вакансії. Вільна енергія зменшується зі зменшенням поверхні і тому частинки намагаються зменшити свою поверхню шляхом згладжування кутів та ін.

Значний обсяг досліджень [22, 23] дозволив виявити роль рідинної та твердої фаз при спіканні кераміки. Визнано, що спікання інтенсифікується з підвищенням температури, кількості та поверхневого натягу розплаву, зі зменшенням розмірів частинок дисперсної фази, при цьому побудова розплаву має превалююче значення над в'язкістю .

Відзначаючи важливу роль рідинної (скловидної) фази в фізико-хімічному процесі спікання вказується, що її кількість має мати певний оптимум: надто мала кількість недостатня для виконання функцій зчеплення поміж собою окремих частинок дисперсної фази та їх перекристалізації. Навпаки – занадто велика кількість розплаву робить кераміку менш міцною (крихкою), зменшує вогнетривкість, термостійкість та хімічну стійкість.

Спікання керамічного матеріалу залежить від фізико-хімічної природи як скловидної так і твердої фаз. Спікання інтенсифікується, якщо тверда фаза характеризується високою дисперсністю та дефектами кристалічної ґратки. Для



прискорення спікання було запропоновано застосовувати швидкісні реакції обміну між кислотним ангідридом та оксидами, зменшувати температуру початку реакцій, використовувати вихідні компоненти в високодисперсній активній формі (в тому числі за рахунок тонкого помелу), здійснювати нагрів при пресуванні. Використовують реакційні суміші, отримані внаслідок спільного помелу реагентів. Такі суміші полідисперсні, швидкість реакцій в них більша на початку процесу за рахунок дрібних фракцій і менше в кінці за рахунок великих частинок.

Диспергування вихідних речовин є ефективним засобом інтенсифікації процесу спікання та підвищення показників властивостей виробів. Кількість контактів зерен в одиниці об'єму при помелі збільшується обернено пропорційно кубу радіусу зерен, зростає поверхня взаємодії твердих частинок поміж собою та з рідиною, розвиваються поверхневі порушення та збільшується коефіцієнт поверхневої дифузії. Ріст питомої поверхні зерен збільшує запас вільної поверхневої енергії, що є термодинамічною передумовою активації спікання. Це пов'язується з тим, що швидкість гетерогенних хіміко-технологічних процесів визначається величиною активної міжфазної поверхні. Її зростання в одиниці об'єму системи та збільшення дисперсності і концентрації дисперсної фази в дисперсійному реакційному середовищі дозволяють інтенсифікувати гетерогенні хіміко-технологічні процеси при випалюванні.

Хід процесу спікання полікомпонентних силікатних систем, до яких відносяться керамічні маси, загалом визначається характером діаграм стану компонентів [24]. Різниця в теоретичному та фактичному фазовому складі керамічного матеріалу пов'язується з багатокомпонентністю сировини, повільним ходом розвитку фаз та установаження рівноваги внаслідок великої в'язкості силікатних розплавів при звичайних температурах виробничого випалу. Розвиток фаз при випалюванні відбувається від кристалів до розплаву, тоді як при аналізі рівноважних систем процес йде в зворотному порядку.

В залежності від характеру взаємодії компонентів мас та умов процесу виділяють спікання в твердій фазі та спікання в присутності рідинної фази.



Останнє найбільш поширене в технології кераміки. Легкоплавкі компоненти керамічної маси утворюють при випалюванні рідинну фазу, що активізує усадку і ущільнення, забезпечує отримання виробів з малою пористістю та високими властивостями. Відзначені закономірності, характерні для спікання з утворенням рідинної фази:

- утворення рідинної фази при спіканні супроводжується збільшенням усадки;
- ефект збільшення усадки окрім фізико-хімічних характеристик компонентів визначається кількістю рідинної фази, розміром тугоплавких частинок та вихідною щільністю відформованого виробу;
- в деяких випадках рідинна фаза присутня при спіканні не весь час. В процесі спікання утворюються інші тугоплавкі фази і процес протікає в твердій фазі;
- відзначаються відмінності мікроструктури, що пов'язані не з умовами рівноваги на межі фаз тверда – рідинна, а з кінетичними умовами розчинення та дифузії тугоплавкої складової в твердій фазі.

Утворення рідинної (скловидної) фази при випалюванні мас будівельної кераміки можна розглядати [77] як евтектичний розплав в вигляді тонких прошарків за рахунок дифузії катіонів (переважно лужних та лужноземельних оксидів, оксидів заліза) в місцях контакту аморфних продуктів руйнування породоутворюючих мінералів.

Дія мінералів-плавнів, що містять лужні та лужноземельні оксиди, оксиди заліза, при температурах випалу $950-1000^{\circ}\text{C}$ проявляється дуже незначно. Інтенсивний флюсуючий вплив зафіксовано при температурі випалу понад 1050°C .

Незначним також є утворення нових кристалічних фаз в виробках, що випалюються на максимальну температуру до 1000°C . Окрім модифікаційних переходів кварцу, із гідроксидів заліза, при цьому можлива кристалізація гематиту Fe_2O_3 , вюстити FeO , а також утворення фаяліту $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$.

При підвищенні температури випалу інтенсифікуються процеси спікання,



утворення рідинної та нових кристалічних фаз. Рідинна фаза діє при випалюванні подвійним чином: фізично – наближуючи частинки дисперсної фази за рахунок енергії свого поверхневого натягу, і хімічно – розчинюючи частинки мінералів та виділяючи із розчину нові кристалічні фази, що є більш термодинамічно стійкими при певних температурах і концентраціях. Швидкість реакцій в присутності рідинної фази значно збільшується і зростає із збільшенням частки евтектичних розплавів (в яких частково або повністю розчинюються компоненти маси та з яких кристалізуються нові фази), при підвищенні температури і дисперсності вихідних компонентів [25].

Спікання та рекристалізація відрізняються тим, що в першому випадку (при більш низьких температурах) атоми переміщуються головним чином усередині окремих частинок – вздовж їх поверхні, а при рекристалізації – від одного зерна до іншого і поперек контактних ділянок, при цьому система прагне перейти до більш рівноважного стану з меншою сумарною поверхнею меж.

Відомо, що фізичні та хімічні властивості твердих тіл суттєво залежать від їх електронної та атомної структури. Електронна теорія спікання [26] базується на конфігураційній моделі, за якою валентні електрони ізольованих атомів при з'єднанні останніх в конденсований стан поділяються на локалізовані і нелокалізовані. При цьому обмін електронами між стабільними конфігураціями і нелокалізованими електронами відповідає за сили притягання між атомами (іонами), а взаємодія між нелокалізованими електронами – за сили відштовхування. В процесі спікання шляхом електронного обміну підвищується ступінь локалізації на поверхні частинок і контактних ділянках. В місцях контактів частинок є найбільш вірогідним перехід поверхневих атомів з низькою локалізацією до стану об'ємних атомів з більш високою локалізацією та меншим запасом вільної енергії. Вказується, що особливо інтенсивний електронний обмін здійснюється при спіканні в присутності рідинної фази, де сильно порушені локалізації намагаються відновитися в процесі нагріву та охолодження з зовнішнім проявом стягуючих капілярних сил.

Значну роль в процесі спікання кераміки відіграють модифікаційні



перетворення кремнезему [27-29]. Відомо, що кремнезем SiO_2 володіє складним поліморфізмом. Виявлено більш ніж десять форм кристалічного кремнезему, три види кремнеземистого скла, аморфний кремнезем. До основних модифікацій відносяться α – та β - кварц, α - , β - та γ - тридиміт, α - та β - кристобаліт, що значно відрізняються кристалічною структурою та фізичними властивостями. Перетворення між ними протікають повільно, для їх прискорення потрібно вводити мінералізатори.

Зроблені висновки, що при випалюванні кварц перетворюється у неупорядкований кристобаліт–метакристобаліт. При подальшому нагріванні метакристобаліт перетворюється в анізотропний кристобаліт. У випадку присутності мінералізаторів кварц спочатку переходить в кристобаліт, який з появою рідинної фази трансформується в тридиміт. При малому вмісті лужних компонентів можлива переважна кристобалітизація кварцу, а підвищений вміст плавнів сприяє утворенню змішано-прошарового кристобаліт-тридиміту.

Поліморфні перетворення SiO_2 мають важливе практичне значення в зв'язку із суттєвими змінами густини та об'єму. Це може викликати тріщинуватість виробів в процесі термообробки та експлуатації. Особливо небезпечні в цьому відношенні перетворення β -кварцу в α -кварц, β -кристобаліта в α -кристобаліт, що супроводжуються найбільшими змінами об'єму.

Активацію спікання розуміють як інтенсифікацію змін густини та властивостей зразків кераміки під впливом додаткових факторів: дисоціації оксидів, зміни температури, впливу магнітного поля, ультразвукових коливань та ін. Всі ці додаткові впливи спрямовані на збільшення кількості дефектів, що підвищують дифузійну активність. При цьому методи активації спікання поділяються на фізичні та хімічні.

Визнано, що добавки різних оксидів є одним із факторів, здатних впливати на процес спікання. При цьому можливі утворення додаткової рідинної фази, твердого розчину, нової твердої фази або присутність добавки як самотійної твердої фази. Вищевказані зміни в системі можуть діяти одночасно, викликаючи



зміни вільної енергії та характеру спікання.

П.П. Будніковим запропонована класифікація добавок, що інтенсифікують спікання кераміки:

- що утворюють тверді розчини з кристалічною фазою – наприклад, іони Fe^{3+} при утворенні муліту входять до його кристалічної ґратки. При цьому знижуються температурні піки екзо- та ендотермічних процесів, що супроводжують розклад каолініту з наступним утворенням муліту;

- що зменшують температуру плавлення склофази. Такі добавки обирають на підставі діаграм стану багатокомпонентних систем. згідно запропонованого А.С.Бережним та М.І.Рищенко методом розрахунку температури утворення евтектик.

1.3. Аспекти складу та властивостей кераміки

Спрямоване регулювання складу та структури кераміки дозволяє оптимізувати властивості виробів, в тому чпслі хімічну стійкість.

Так, аналіз хімічних властивостей показує, що більша частина водних кислот, крім HF , на кремнезем не діють. Кристалічні форми кремнезему відносно стійкі до водних розчинів NaOH , проте розкладаються під дією розплаву NaOH . Кристалічний кремнезем стійкий до дії збагачених залізом шлаків за умови низького вмісту в них лугів та вапна. Відзначається також висока хімічна активність аморфного кремнезему, що існує в природі у вигляді діатомиту, трепелу, опоки.

Кремнеземистий розплав легко переохолоджується в кремнеземисте (кварцове) скло, що має високі термостійкість, вогнетривкість, хімічну та радіаційну стійкість. Його висока термостійкість зумовлена малим коефіцієнтом лінійного розширення (к.л.т.р.). Кварцове скло характеризується хімічною стійкістю до кислот, крім плавикової та фосфорної, але не є стійким до дії лугів. Відмічається, що під впливом повторних періодичних дій кислот стійкість



кварцового скла із часом зменшується. Розчини лугів, фосфорної та плавикової кислот здатні із часом повністю зруйнувати скло внаслідок взаємодії з кремнеземистою складовою. Алюмосилікатне скло, що містить оксиди цирконію, стронцію, лантану відрізняються підвищеною лугостійкістю.

Найбільш стійкою формою глинозему до дії водних розчинів кислот та лугів вважається [30] корунд α - Al_2O_3 (гексагональна модифікація Al_2O_3). Він стійкий до дії розплавів солей, лугів, металів, шлаків, має високу міцність. Відзначається важливе значення для сучасної техніки спеціальних видів фарфору, що містить в складі маси α - Al_2O_3 .

Підвищений вміст корунду з розміром зерна біля 1 мк дозволяє отримати вироби з більшою міцністю та хімічною стійкістю. Вказується, що кристалічні ґратки корунду і шпінелі MgAl_2O_4 мають велику міцність та стійкість внаслідок щільного пакування іонів: гексагонального – в першому випадку та кубічного – в другому. Оксид магнію MgO розкладається під дією сильних кислот.

Хроміт (змішані шпінелі на основі сполук хрому, заліза, алюмінію, магнію та кисню) розчиняється у гарячій концентрованій сірчаній кислоті, частково розчиняється в інших кислотах, проте є стійким до дії їдких лугів.

Визначено [28], що головні продукти випалу глин подані мулітом $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, склом складного складу, кристобалітом, що лишився не розчиненим у склофазі, та кварцом. При наявності серед породоутворюючих мінералів глин монтморилоніту відзначається можливість формування при випалюванні алюмомагнезійної шпінелі та кордієриту.

О.П.Мchedлов-Петросян запропонував загальну схему перетворень основних глинистих мінералів груп каолініту та монтморилоніту, що протікають при збільшенні температури в процесі випалювання. При цьому він виділив чотири етапи перетворень глин: низько- та високотемпературну дегідратацію, перебудову ґратки та високотемпературні зміни. Проте автор не торкався в цій роботі особливостей мулітоутворення в гідрослюдисто-каолінітових глинах та анортитоутворення в полімінеральних глинах, що містять монтморилоніт.

Аналізуючи вплив складу та структури кераміки на її властивості,



відзначається [31], що, наприклад, у фарфорі муліт найбільше впливає на міцність та білизну. Вказується, що муліту властиві висока вогнетривкість, велика механічна міцність, хімічна інертність. Кислотостійкість кераміки також пояснюється розвитком при випалюванні кристалізаційної структури на основі $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Сучасні уявлення про процес мулітоутворення [32] пов'язуються з трансформацією під час випалу гратки каолініту $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Визнано, що з підвищенням температури та тиску, коли виникає можливість об'ємного дрейфу катіонів в структурі, каолініт зазнає відчутної структурної перебудови. На швидкість і спрямованість перетворень суттєво впливає ступінь досконалості структури. Відмічено, що найбільш недосконалий каолініт вже при 275°C повністю втрачає структурну упорядкованість.

Енергія активації початку процесу перекристалізації каолініту не перевищує 2-3 ккал/моль. Виходячи з того, що це значення енергії активації достатньо для початку делокалізації протонів від гідроксилів структури, зроблено висновок, що процес перекристалізації каолініту починається з дифузії (делокалізації) позитивних зарядів при край незначних температурах від різних структурних груп гідроксилів.

Слід відзначити результати [33] оригінальних експериментальних досліджень процесу мулітоутворення при взаємодії чистих оксидів SiO_2 і Al_2O_3 при нагріві в тонких плівках. Простежено поліморфні перетворення аморфного кремнезему та процеси мулітоутворення. Структура матеріалу при 1573 К характеризується наявністю $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ та α -кристобаліту. Підтверджено, що добавки FeO та Na_2O , утворюючи з кремнеземом легкоплавкі двокомпонентні евтектики, сприяють зменшенню температури мулітоутворення. Морфологічні особливості кристалів муліту при цьому можуть бути пов'язані з впровадженням катіонів в кристалічну гратку муліту із заміщенням частини Al^{3+} на Fe^{2+} .

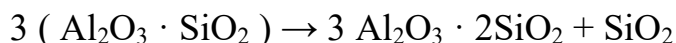
П.П. Будніковим зроблено висновок, що муліт утворюється головним чином за рахунок каолініту в сировині, тоді як додатково введений Al_2O_3 лишається в



вигляді корунду. Досліджено інтенсивність мулітоутворення при випалюванні гідрослюдиисто-каолінітових глин Часов-Ярського та Ново-Райського родовищ України та полозького каоліну. Встановлено, що після випалу на 1200-1300 °С при витримці 1 годину кількість муліту становить в зразках часов-ярської глини 20-22,9%, ново-райської 25-28,5%, полозького каоліну 28,5-30,3%. Утворення рідинної фази при випалюванні глин сприяє інтенсифікації мулітоутворення.

Підтверджено [34], що оксид алюмінію, що міститься в природній сировині, є більш активним в процесі випалювання, тому що він входить до складу хімічних сполук, що при нагріві потерпають змін кристалічної ґратки. До такої природної сировини належить кіаніт, по якому при випалюванні утворюються муліт та кристобалітове скло.

Дослідження залежності фазового складу кіанітового концентрату від температури випалу показали, що починаючи з максимальної температури 1300 °С йде процес розкладу кіаніту з утворенням муліту по реакції:



Після випалювання на 1600 °С кіаніт практично повністю переходить в муліт та кремнеземисте скло. При підвищенні температури випалу до 1750 °С зафіксовано також утворення корунду.

Використання в сучасній технології кераміки, в тому числі хімічно стійкої, сировини відмінного хіміко-мінералогічного складу зумовлює варіантність фазового складу матеріалу після випалювання. Відомо, що SiO_2 і CaO утворюють між собою чотири хімічні сполуки: метасилікат кальцію $CaO \cdot SiO_2$, трьохкальцієвий дисилікат $3CaO \cdot 2SiO_2$, ортосилікат $2CaO \cdot SiO_2$, трьохкальцієвий силікат $3CaO \cdot SiO_2$. Метасилікат кальцію $CaO \cdot SiO_2$ існує в вигляді трьох модифікацій: воластоніт (низькотемпературна форма), параволастоніт (метастабільна модифікація), псевдоволастоніт (високотемпературна форма).

В системі $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ слід відмітити анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, що існує в триклинній, ромбічній та гексогональній модифікаціях. Природний анортит – поширений породоутворюючий мінерал (вапняний польовий шпат). Він відносно легко утворюється при кристалізації розплаву або при реакціях в



твердому стані. Відмічено [35], що анортит є хімічно мало стійким, руйнується кислотами. Геленіт $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ утворюється в металургійних шлаках і не стійкий до дії кислот. Утворює ряд твердих розчинів з окерманітом $\text{MgO} \cdot 2\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, що називається мелілітом.

Підвищення морозостійкості фасадних плиток досягається введенням [36] комбінованого плавня, що містить 15 мас.% цеолітової породи Закарпаття та 15 мас.% паливного шлаку Бурштинської ТЕС. Підвищення властивостей плиток пов'язується з наявністю після швидкісного випалювання кристалічної фази, що містить анортит та воластоніт.

Дослідження В.Ф. Павлова і Є.Н. Верічева термостійкості керамічних кислототривів із шамотованих мас на основі гідрослюдисто-каолінітових глин, в тому числі Веселовського та Часов-Ярського родовищ (Донецька обл.), виявили вплив складу склофази, що утворюється при випалюванні. За висновками авторів позитивну роль відіграє насичення склофази тонкодисперсним кремнеземом. Для виготовлення кислототривів з підвищеною термостійкістю розроблено склад шамотованої маси на основі композиції 50-75 мас.% каоліну чи вогнетривкої глини та 10-25% легкоплавкої глини з добавками 5-25 мас. % матеріалів, що містять магній (магнезит, тальк, дуніт).

Дослідження В.Ф. Павлова і С.Ю. Фарсіянца деяких видів металургійних шлаків показали, що вони характери-зуються низькою кислотостійкістю 30-37 мас.% при значно більшій лугостій-кості 79-85 мас.%. Після випалювання в інтервалі максимальних температур 950-1080 °C зафіксовано суттєве зростання кислотостійкості проб шлаків при незначних змінах лугостійкості.

Досліджені [37] особливості фазових перетворень при випалюванні зоологліняних матеріалів із маси на основі композиціях 85 мас.% золи ТЕС та 15 мас.% полімінеральної глини, що випалювали в інтервалі максимальних температур 1050-1150 °C. Виявлено формування при випалюванні кристалічної фази на основі кварцу, кристобаліту, анортиту та муліту, кількісне співвідношення та ступінь морфологічного вдосконалення яких залежать від режиму випалу.



1.4. Розвиток виробництва і загальна характеристика керамічних кислототривів

Керамічні вироби займають важливе місце серед хімічно стійких будівельних матеріалів. Хімічна і нафтохімічна галузі промисловості, агропромисловий комплекс використовують технології, пов'язані із застосуванням агресивних середовищ. При цьому виникає потреба в хімічно стійких матеріалах, у тому числі керамічних, підвищення якості та розширення асортименту яких, в свою чергу, сприяють розвитку вищевказаних галузей промисловості.

За призначенням кислототриву підрозділяють на три групи: футерувальні та насадочні вироби, хімічна апаратура, в тому числі труби та фасонні частини до них. При цьому до футерувальних відносять цеглу, плитку та фасонні вироби.

Фізико-механічні характеристики та експлуатаційні властивості сучасних будівельних матеріалів регламентовані діючими стандартами. Останні [38] характеризують кислототривкі керамічні вироби як композиційні будівельні матеріали на основі вогнетривкої чи тугоплавкої глинистої сировини, здатні після випалу протягом тривалого часу чинити опір дії кислих агресивних середовищ та визначають сфери і особливості їх застосування.

Кислототривка цегла призначена для захисту апаратів та будівельних конструкцій, що працюють в умовах кислих агресивних середовищ та при футерівці димових труб для відводу газів з агресивними речовинами. Регламентуються водопоглинання цегли 6-8 мас.% (прямого, клинового та радіального класів) та 8-10 мас.% (фасонного класу), кислотостійкість 96-97,5 мас.% (прямого, клинового та радіального класів) та 95-96 мас.% (фасонного класу).

Кислототривкі термостійкі плитки призначена для футерування реакційних апаратів, башт відбілювання, ємностей, апаратів в гідролізній промисловості, котлів варки целюлози, а також для захисту будівельних конструкцій. Регламентуються водопоглинання плиток 5,5-8 мас.% (марок КШ та ТКШ) та



0,4-2,8 мас. % (марок КФ та ТКД), кислотостійкість 97-97,3 мас. % (марок КШ та ТКШ) та 97,5-99 мас. % (марок КФ та ТКД).

Керамічні каналізаційні труби призначені для будівництва безнапірних сітей каналізації, що транспортують промислові, побутові та дощові неагресивні та агресивні стокові води. Регламентуються водопоглинання труб 7,5-8 мас. %, кислотостійкість 93-94 мас. % .

Проте зазначені стандарти не регламентують лугостійкість виробів, хоча визначено, що керамічні кислототриви повинні протистояти діям різних хімічних реагентів: гарячих кислот, лугів, газів та ін. Це призводить до негативних наслідків їх практичного використання, зокрема на підприємствах харчової промисловості агропромислового комплексу.

1.4.1. Довговічність та експлуатаційні властивості керамічних виробів

В залежності від умов експлуатації на вироби діють численні фактори, що впливають на структуру та властивості матеріалів. Довговічність при цьому оцінюють як розрахунковий термін служби, протягом якого матеріали та вироби зберігають свої властивості та задані характеристики під дією агресивних факторів. Довговічними вважаються вироби із матеріалів, що є стійкими в конкретних умовах до зовнішнього впливу протягом заданого терміну експлуатації.

Довговічність виробів будівельної кераміки в залежності від їх експлуатаційного призначення визначається відповідними характеристиками: міцністю, термостійкістю, морозостійкістю, хімічною стійкістю. Зважаючи на давнину та переважну поширеність використання в будівництві цегли, архітектурно-оздоблювальних виробів та плиток, значний розвиток отримали дослідження щодо факторів, які впливають на міцність та морозостійкість кераміки.

Значні обсяги використання керамічних матеріалів в будівництві обумовили потребу в розвитку уявлень щодо морозостійкості виробів [39-41]. Оцінка основних технологічних факторів та властивостей керамічних фасадних плиток



швидкісного випалювання дана В.Є. Гонтмахером [42]. Визначено, що максимум морозостійкості плиток досягається при ступені спікання з рівнем водопоглинання не більше 6 мас. % і вона підвищується при формуванні в матеріалі кристалічної фази, що містить муліт, анортит, диопсид, воластоніт.

Хімічна стійкість характеризує властивість матеріалів протистояти руйнівній дії лугів, кислот, розчинів солей і газів, органічних розчинників та визначається по втраті маси матеріалу під впливом агресивного середовища.

Л.В.Соколова та Р.М.Зайонц оцінили вплив умов промислової експлуатації керамічних кислототривів та залежності кислотостійкості виробів, в тому числі продукції підприємств України, від концентрації та терміну дії H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , $H_2SO_4 + ZnSO_4$. Виявлено, що найбільш агресивне середовище 70% H_2SO_4 , а найбільш кислотостійкі - вироби з глин без магніймістких компонентів. Зменшення кислотостійкості кераміки зв'язують із відповідно меншим ступенем мулітизації кристалізаційної структури.

Стосовно лугостійкості кераміки відмічено руйнування футерувальних виробів у котлах варки целюлози. Визначено [43], що руйнування керамічних кислототривів збільшується при застосуванні напіврозчинних та розчинних амонійних, натрієвих та інших основ із коливанням рН середовища від 1,5 до 10. Підвищення експлуатаційних властивостей кераміки проводилось шляхом коригування складу маси та використання плитки пластичного формування з меншим ступенем набухання, більшою термостійкістю та кислотостійкістю (98,7 мас. %). Проте проблема підвищення лугостійкості керамічних виробів не розроблялась.

Обстеження підприємств харчової промисловості дозволило виявити, що керамічні плитки для підлог руйнуються під дією органічних кислот, спиртів та жирів. Негативну дію агресивного середовища автори пов'язують з руйнуванням склофази керамічного матеріалу. При цьому під дією розчинів кислот і лугів силікати склофази гідролізуються, утворюючи розчинні у воді луги та гель кремнієвої кислоти, що порушує цілісність поміж частинками керамічного матеріалу, призводить до зменшення його міцності.



Футерівка апаратів, що працюють в умовах перемінних температур, вимагає виробів з підвищеною термостійкістю. Це досягається за умови введення до мас тальку, дуніту та утворенням кордієриту ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Термокислотостійкі плитки ТКШ і ТКД витримують відповідно не менш 8 і 15 теплзмін. Однак плитки ТКД виготовляються з маси з дунітовим наповнювачем, що має вузький інтервал спікання ($20-30^\circ\text{C}$). Крім того, кордієрит, що утворюється при випалі таких мас, нестійкий у розчинах сірчаної кислоти слабкої і середньої концентрацій.

Визначено, що подальше збільшення обсягів практичного використання хімічно стійкої кераміки потребує підвищення показників властивостей виробів: збільшення міцності та лугостійкості, теплопровідності та термостійкості.

1.5. Фактори, що визначають хімічну стійкість кераміки

За висновками В.Ф. Павлова кислотостійкість керамічних виробів залежить від ряду факторів:

- фазового складу та ступеню мулітизації;
- вмісту в масі глинозему;
- густини матеріалу;
- пористості;
- вмісту в масі оксидів заліза, кальцію, магнію.

Встановлено, що кислотостійкість кераміки залежить не тільки від хімічного складу матеріалу, а й від мінералогічного складу, складу склофази та досконалості структури кристалічних фаз. На кислотостійкість кераміки впливає не тільки кількість мулітоутворення, а й ступінь кристалічної досконалості кристалів муліту. Так за рівним ступенем випалу в гідрослю-дисто-каолінітових глинах за участю рідинної фази формується муліт з більш вдосконаленою структурою, ніж у зразках малолужних каолінітових глин. Керамічний матеріал на основі гідрослю-дисто-каолінітових глин є більш кислотостійким.



Показано, що кислотостійкість високотемпературної модифікації кремнезему – кристобаліту є меншою, ніж кварцу. При цьому модифікація кристобаліту з аморфного кремнезему відрізняється меншою кислотостійкістю від модифікація кристобаліту з кварцу. Утворення при випалюванні кристалів гематиту зменшує кислотостійкість кераміки, а перехід оксидів заліза у скловидний стан підвищує кислотостійкість.

Склад і будова склофази значно впливають на кислотостійкість керамічних виробів. Випалювання лугомистких каолінітових та гідрослюдисто-каолінітових глин супроводжується утворенням лужно-силікатної рідинної фази, в якій розчиняються Al_2O_3 та інші оксиди, утворюючи розплав певного складу та будови, що сприяє кислотостійкості кераміки. При випалюванні гідрослюдисто-каолінітових глин із підвищеним вмістом лугів оксиди заліза входять до структури склофази, при цьому іони заліза оточуються кремнієвокисневими тетраедрами, що захищає від дії агресивного середовища.

Властивості керамічних виробів визначаються як фазовим складом, так і текстурою черепка, під якою розуміють кількісне співвідношення та взаємний розподіл твердих частинок і пор по відношенню одне до одного.

Хімічна стійкість кераміки залежить окрім того від характеру пор. При випалі керамічних матеріалів на основі глини різного хіміко-мінералогічного складу утворюються пори різних конфігурацій і розмірів. Характер пористості, в тому числі розмір наскрізних пор, визначається джерелами утворення та видами кристалічних фаз, кількістю та властивостями склофази. Зокрема проникливість виробів із шамотованих мас пов'язується з структурними порушеннями на стадії усадки глини в проміжках між зернами шамоту та з утворенням кристобаліту із аморфного кремнезему, що виділяється внаслідок мулітоутворення.

Показана [44] можливість виготовлення корундових матеріалів, що є стійкими в агресивних середовищах: у воді та водяних парах при високому тиску, кислотах та лугах, розплавах металів та ін. Проте питання синтезу корунду розглядається лише при випалюванні при температурах 1700-1800 °С.



Відзначено, що наявність корунду суттєво підвищує експлуатаційні властивості керамічних вогнетривів – шлако- та термостійкість.

Дослідження фарфорових мас для виготовлення хімічної апаратури показали [45], що при випалюванні в інтервалі максимальних температур 1250-1300 °С вироби характеризуються кислотостійкістю 98,4-99,8 мас.% та лугостійкістю 56-79 мас.%. При цьому кристалічна фаза кераміки подана мулітом та кордиєритом. Вказується [46] на позитивний вплив добавок 1,3-2 мас.% базальту та 0,4-1,5 мас.% BaCO_3 в шамотовану масу на основі глини та дуніту. В цьому випадку отримана хімічно стійка кераміка з кислотостійкістю 98,5% та лугостійкістю 80%. Запропонована маса для виготовлення хімічної апаратури при випалюванні в інтервалі максимальних температур 1320-1380 °С, що містить (мас. %): 4-9 базальту, 10-15 глини, 17-20 каоліну, 22-26 циркону, 8-12 пегматиту, 10-12 глинозему, 1-3 TiO_2 , 1-3 ZnO , 0,5-1 Cr_2O_3 та 6-17 фарфорового бою.

Відомий ряд досліджень в напрямку вирішення задач підвищення лугостійкості кераміки. За даними А.І. Августиніка збільшення вмісту ZrO_2 , BeO , MgO , CaO , BaO в складах керамічних мас сприяє підвищенню лугостійкості виробів. Відзначається, що хімічно стійка кераміка, структура якої характеризується кристалами муліту та кварцу, розподілених у склофазі, має високу стійкість проти дії кислот, проте значно легше розчиняється в лугах. Лугостійкість підвищується при вводиті в склад маси певної кількості корунду та BaCO_3 . При випалюванні мас, що містять BaCO_3 , утворюються лугостійкі кристалічні сполуки – барієвий осумиліт, цельсіан, форстерит та лугостійка склофаза.

У зв'язку зі створенням нових виробництв, у яких агресивним середовищем є лужні розчини підвищеної концентрації, а також інтенсифікацією технологічних процесів у хімічній, нафтохімічній і деяких інших галузях промисловості зростає попит на лугостійкі керамічні футеровочні вироби, здатні ефективно та довгостроково працювати не тільки в кислотних, але й у лужних середовищах. Відомо, що лугостійкість алюмосилікатних кислототривів,



виготовлених: з тугоплавких і вогнетривких глин, не перевищує 60 мас.%. Розчинність керамічних виробів у лужному середовищі навіть при відносно малій концентрації NaOH у кілька разів більше, ніж у кислій. Лугостійкість кераміки значно зменшується із збільшенням концентрації лугу [47].

Механізм взаємодії кераміки з лужним розчинами не одержав дотепер достатнього теоретичного обґрунтування. Аналіз наявних робіт дозволяє припустити, що низька лугостійкість керамічних виробів пов'язана з наявністю у них значної кількості багатой кремнеземом склофази складного алюмосилікатного складу і вільного тонкодисперсного кремнезему. Тому підвищити лугостійкість глинистих керамічних виробів можна, змінюючи склад кристалічної фази, зменшуючи кількість склофази і зв'язуючи вільний кремнезем у лугостійкі хімічні сполуки.

Р.М.Зайонцем та Г.Г.Ульянковою проведені дослідження, у результаті яких розроблені склад маси і технологія виготовлення лугостійких виробів на основі рядових відходів азбестового виробництва, хімічний склад яких приблизно відповідає серпентиніту.

Вогнетривкість азбевідходів становить 1560-1570 °С, лугостійкість 98-99 %. Однак велика вогнева усадка (27-29 %) і недостатня пластичність маси зі подрібнених та обпалених відходів виключають можливість виготовлення безпосередньо з них якісних лугостійких виробів. Для одержання пластичної маси, що характеризується інтервалом спікання порядку 50 °С, попередньо обпалені рядові відходи змішуються з глиною. Випал відходів необхідний для зниження вогневої усадки мас, він може бути здійснений в обертовій печі. Величина помелу обпалених відходів не повинна перевищувати залишку на ситі 006 рівного 5 мас.% (грубий помел погіршує спікання мас).

Отримані дані дозволили зробити висновок, що при використанні рядових обпалених азбевідходів у суміші з глиною можна одержати вироби з підвищеною хімічною стійкістю. Проте досягти рівновисокої кислото- та лугостійкості в цій роботі не вдалося.



1.5.1. Кераміка з рівновисокою кислото- та лугостійкістю

Рядом сучасних досліджень показана можливість та напрямки досягнення рівновисокої кислото- та лугостійкості кераміки. Так, отримувати хімічно стійкий фарфор запропоновано [48] з використанням маси, до якої при певному співвідношенні (мас.%) SiO_2 61-63, Al_2O_3 29-31, Fe_2O_3 0,4-0,5, $\text{CaO}+\text{MgO}$ 0,7-0,8, $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 4,5-5 додається 0,4-0,6 TiO_2 . При цьому після пластичного формування виробів та випалювання на максимальну температуру 1320°C можливо досягти показників кислотостійкості 99,02 мас.% та лугостійкості 92,66 мас.%.

Досліджено особливості хімічної стійкості кераміки, виготовленої з глин різних мінералогічних типів [49] та встановлено ефективність використання полімінеральних глин для підвищення лугостійкості (рис. 2).

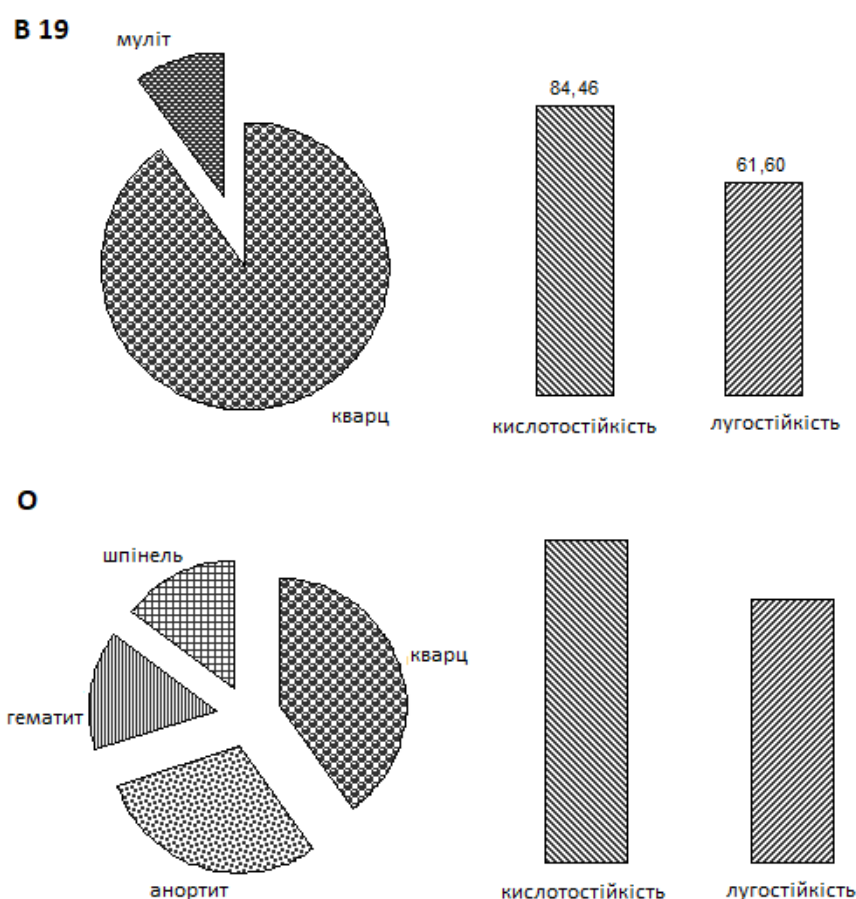


Рисунок 2 - Вплив фазового складу і структури на хімічну стійкість кераміки із гідрослюди сто-каолінітової (B19) і полімінеральної (O) глини після швидкісного випалу на 1040°C



Показано, що кристалізаційна структура, яка формується при випалювання кераміки та визначає її властивості, у випадку полімінеральних глин відрізняється розвитком анортиту $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, шпінелі MgAl_2O_4 , гематиту Fe_2O_3 .

Ефект підвищення кислото- та лугостійкості досягається при використанні раціональних сумішей гідрослюдиисто-каолінітових та полімінеральних глин, в разі чого при випалюванні інтенсифікується спікання, збільшується питома частка закритих пор, кількість склофази та формуються кристалічні комплекси муліт – анортит – шпінель MgAl_2O_4 – кварц – кристобаліт – гематит, муліт – анортит – кварц – кристобаліт – гематит.

Використання мінералізаторів для інтенсифікації спікання та підвищення експлуатаційних властивостей, в тому числі хімічної стійкості кераміки ефективно як при тривалому, так і при швидкісному режимах випалу [4,50-53].

Ефект підвищення хімічної стійкості залежить від типу та концентрації мінералізатора в складі маси. Після швидкісного випалу зразків досягається:

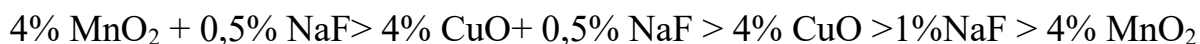
- при вводі 1 мас. % NaF кислотостійкість 96,9 мас. % і лугостійкість 72,9 мас. % проти відповідно 79,5 та 59,4 мас. % для глини;
- при вводі 4 мас. % CuO кислотостійкість 93,8 мас. % і лугостійкість 82,3 мас. % проти відповідно 86,0 та 63,3 мас. % для глини;
- при вводі 4 мас. % MnO_2 кислотостійкість 89,3 мас. % і лугостійкість 66,7 мас. % проти відповідно 86,6 та 60,6 мас. % для з глини;
- при вводі комплексу 4 мас. % CuO + 0,5 мас. % NaF кислотостійкість 98,2 мас. % і лугостійкість 86,7 мас. % проти відповідно 86,0 та 63,3 мас. % для глини.
- при вводі комплексу 4 мас. % MnO_2 + 0,5 мас. % NaF кислотостійкість 98,7 мас. % і лугостійкість 87,7 мас. % проти відповідно 86,6 та 60,6 мас. % для глини.

При цьому визначаються наступні ряди:

за приростом кислотостійкості

$1\% \text{NaF} > 4\% \text{MnO}_2 + 0,5\% \text{NaF} \geq 4\% \text{CuO} + 0,5\% \text{NaF} > 4\% \text{CuO} > 4\% \text{MnO}_2$,

за приростом лугостійкості



Після випалу кераміки за тривалим режимом досягається:

- при вводі 1 мас. % NaF кислотостійкість 98,7 мас. % і лугостійкість 86,4 мас. % проти відповідно 95,9 та 79,6 мас. % для глини при 1150⁰С;
- при вводі 4 мас. % CuO кислотостійкість 98,9 мас. % і лугостійкість 96,8 мас. % проти відповідно 95,9 та 79,6 мас. % для глини при 1150⁰С;
- при вводі 4 мас. % MnO₂ кислотостійкість 97,7 мас. % і лугостійкість 96,2 мас. % проти відповідно 97,8 та 94,2 мас. % для глини при 1250⁰С.

При цьому незначно більшій або рівній кислотостійкості визначається наступний ряд за приростом лугостійкості : 4% CuO > 1%NaF > 4% MnO₂

Ефект підвищення хімічної стійкості при вводі мінералізатору досягається як при застосуванні шлікерного способу підготовки маси, так і при технології пластичного формування. При цьому при вводі марганцевої руди відзначається можливість підвищення на 18 мас. % лугостійкості кераміки із шамотованої маси, що прийнята в діючому виробництві.

Поряд з зазначеними відмінностями показників дослідних мас, виявлений ефект підвищення лугостійкості шамотованих мас з добавкою марганцевої руди як мінералізатора [54]. Результати тестувань підтверджують залежність ступеня цього ефекту від температури випалювання та концентрації мінералізатора. Так після випалювання на 1100⁰С зразки мас AS4,AS5 (8-10 мас. % марганцевої руди) характеризуються кислотостійкістю 98,50-99,30 мас. % та лугостійкістю 76,29-80,94 мас. % проти відповідно 97,51 мас. % та 70,35-70,65 мас. % для вихідних матеріалів.

Після випалювання на 1150⁰С (рис. 3) із збільшенням концентрації марганцевої руди від 2 до 6 мас. % лугостійкість кераміки зростає від 70,90 до 89,26 мас. %, що при однаковому рівні кислотостійкості значно перевищує лугостійкість матеріалів з AS1.

Використання відходів кольорової металургії та хімічної промисловості з підвищеною концентрацією оксидів заліза як техногенної сировини в технології кераміки дозволяє комплексно вирішувати питання охорони довкілля,

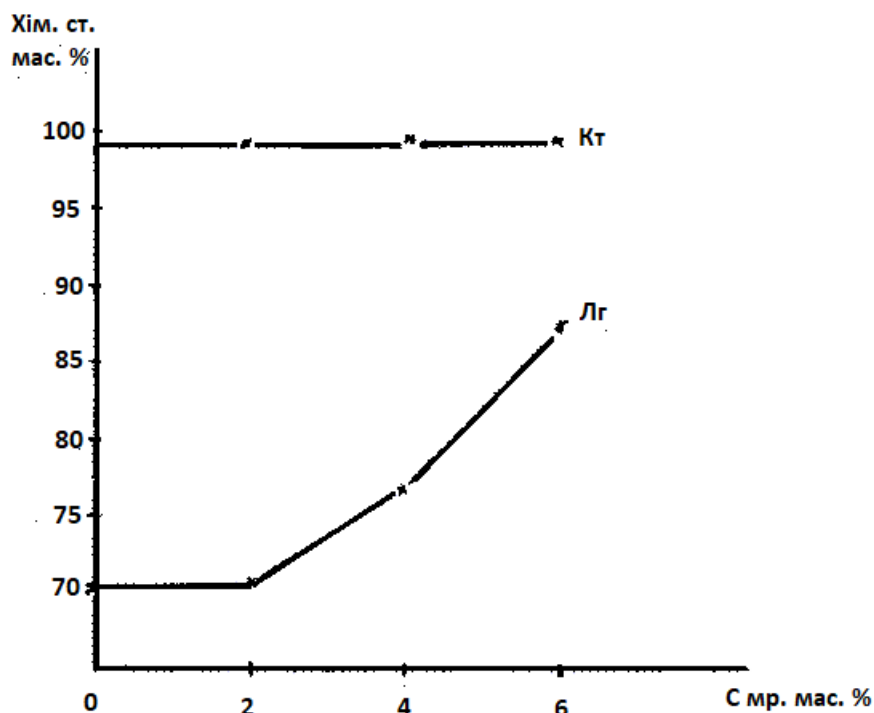


Рисунок 3 - Залежність кислотостійкості (Кт) та лугостійкості (Лг) зразків мас від концентрації марганцевої руди при випалюванні на 1150°C

ефективного використання мінеральних ресурсів, регулювання параметрів структури та підвищення експлуатаційних властивостей виробів, у тому числі хімічної стійкості.

Використання мас на основі сумішей техногенної (червоний шлам, піритні недогарки) та природної (глини, трепел, опока) сировини дозволяє регулювати хіміко-мінералогічний склад, параметри структури та властивості кераміки.

Порівняння величини ефекту збільшення лугостійкості кераміки на основі досліджених мас свідчить про його залежність від мінералогічного типу глини, кількісного співвідношення компонентів, ступеню термічної обробки.

Максимум ефекту інтенсифікації спікання та підвищення властивостей кераміки досягається в інтервалі виробничих температур випалювання 1150 – 1200 °C для мас на основі бінарних сумішей червоного шламу та глини, що містять (мас. %): 20 – 40 SiO₂, 20 – 27 Al₂O₃, 24 – 34 Fe₂O₃.

Рівновисока кислото- та лугостійкість кераміки із розроблених мас, забезпечується формуванням кристалічних систем гематит – корунд – кварц, гематит – анортит –кварц та склофази, насиченої оксидами заліза, лужними та



лужноземельними оксидами.

Формування при випалюванні вказаних кристалічних систем незалежно від деякої різниці у пористості забезпечує збільшення лугостійкості до 95,6 – 97,7 мас.% відносно кераміки з артемівської глини та відомих виробничих мас на її основі.

При використанні мас на основі сумішей червоного шламу та активного кремнезему максимум ефекту інтенсифікації спікання та підвищення властивостей кераміки досягається в інтервалі виробничих температур випалювання 1150 – 1200 °С для мас на основі бінарних сумішей, що містять (мас. %): 20 – 40 SiO₂, 20 – 27 Al₂O₃, 24 – 34 Fe₂O₃;

Рівновисока кислото- та лугостійкість зразків випалювання мас, що містять вищезазначене співвідношення SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, забезпечується формуванням кристалічної системи гематит – корунд – кварц та склофази, насиченої оксидами заліза, при відкритій пористості < 15% та питомій частці закритих пор >18%.

Використання розроблених шамотованих мас на основі червоного шламу та піритних недогарків як техногенної сировини є одним із ефективних засобів підвищення хімічної стійкості кераміки, досягнення рівновисоких показників кислото- та лугостійкості (табл. 1,2). При цьому підвищення лугостійкості кераміки на основі вказаної техногенної сировини навіть при відносно більшій відкритій пористості свідчить про превалююче значення вказаних особливостей фазового складу.

Таблиця 1 - Склади дослідних керамічних мас

Код маси	Вміст компонентів, мас. %			
	глина артемівська	шамот з артемівської глини	піритні недогарки	шамот з піритних недогарків
АШ	65	35	-	-
TF 65	12,5	-	37,5	50

Запропонована технологія виробництва зумовлює двостадійне корундо- та гематитоутворення: спочатку при випалюванні червоного шламу та піритних огарок на шамот, а потім при випалюванні виробів з шамотованої маси на основі



Таблиця 2 - Хімічна стійкість кераміки з дослідних мас

Код маси	Кислотостійкість, мас. %		Лугостійкість, мас. %	
	1250 °C	1300 °C	1250 °C	1300 °C
АШ	97,08	99,39	88,47	76,70
TF 65	95,40	99,06	93,10	98,69

сумішей відходів і глин, структурні перетворення яких при випалюванні, в свою чергу забезпечують розвиток анортиту, шпінелі, муліту.

Встановлено [55-58] особливості процесів спікання, структуроутворення і ефект підвищення хімічної стійкості кераміки при введенні в склади мас комплексів техногенної сировини і мінералізаторів:

- показано, що наявність складної кристалічної системи анортит – муліт – гематит – α -двокальцієвий силікат – кварц, розподіленої в склофазі, при комплексному використанні доменного шлаку та мінералізатора забезпечує при застосуванні швидкісних режимів випалу кислотостійкість 99,3 мас. % та лугостійкість 88,5 мас. % кераміки (відповідно на 13,3 та 25,1 % вище виробів з глини);

- визначено залежність хімічної стійкості кераміки від концентрації та дисперсності граносієнітних відсівів, при введенні яких до маси досягається зміна якісного складу кристалічної фази, збільшення склофази за рахунок дифузії лужних і лужноземельних оксидів на межі контактів частинок відсівів і глини. Кераміка з найбільшим вмістом відсівів (70 мас. %) та їх тонкодисперсної частки (45 мас. %) відзначається розвитком анортиту в складній кристалічній системі анортит – муліт – гематит – кварц – кристобаліт, що забезпечує кислотостійкість 99,4 та лугостійкості 89,9 - 90,67 мас. % проти відповідно 98-99 та 70-71 мас. % для відомої виробничої маси на основі артемівської глини;

- відзначено, що розвиток складної кристалічної системи анортит – α -двокальцієвий силікат – бредигіт – корунд – гематит – кварц, розподіленої в склофазі, зменшення відкритої пористості та питомої поверхні зіткнення з агресивним середовищем при комплексному використанні доменного шлаку і червоного шламу забезпечує рівновисоку кислото- та лугостійкість кераміки на



рівні 97-98 мас. %;

- формування складної кристалічної системи гематит-плагіоклаз-піроксен (авгіт)-муліт-корунд-кварц, розподіленої у склофазі – з відповідною мінімізацією кількості відкритих пор та поверхні зіткнення з агресивним середовищем визначає рівновисоку на рівні 96-97,5 мас.% кислото- та лугостійкість кераміки із мас на основі сумішей глини, базальту та червоного шламу.

Розроблено технологічні принципи управління процесом структуроутворення кераміки з рівновисокою кислото- та лугостійкістю в процесі виробництва з максимально можливим використанням техногенної сировини:

- модульне формування структури шляхом введення до складів мас компонентів природного та техногенного походження, що відзначаються наявністю відповідних кристалічних фаз, утворених в процесі первинної високотемпературної обробки (вулканічної діяльності, плавки металів);

- двостадійність спрямованого фазоутворення: при випалюванні сумішей відходів промисловості та глини при їх кількісному співвідношенні від 3:2 до 4:1 на шамот і при випалюванні виробів з шамотованої маси на основі сумішей відходів і глини;

- гомогенізація мас з підвищеним ступенем дисперсності компонентів шляхом сполучення способів шлікерної підготовки та пластичного формування.

Висновки

Поглиблення наукових уявлень щодо структуроутворення кераміки в процесі сучасного виробництва є вкрай важливим для подальшої модернізації технології та обладнання.

Відмінні кристалізаційні структури глинистих систем різного хіміко-мінералогічного складу можуть забезпечити отримання рівних за фізико-



механічними показниками та експлуатаційними властивостями керамічних матеріалів. Це положення є науковою основою для значного розширення сировинної бази виробництва кераміки різного призначення, в тому числі хімічно стійкої.

Доведено, що фазовий склад кераміки є основним фізико-хімічним фактором, що визначає хімічну стійкість матеріалу, при цьому виявляються суттєві особливості впливу фазового складу та пористості кераміки із глин відмінного хіміко-мінералогічного складу. При цьому кераміка з полімінеральних глин при відсутності або незначній мулітизації досягає рівної й більшої хімічної стійкості, ніж гідрослюдисто-каолінітова глина, завдяки формуванню кристалічних фаз анортиту, гематиту, шпінелі $MgAl_2O_4$, розподілених у розвиненій склофазі.

2. Доказано, що рівновисока хімічна стійкість керамічних матеріалів, може бути досягнута при формуванні кристалізаційних структур із мас на основі природної та техногенної сировини в системах $CaO-SiO_2-Al_2O_3$, $Fe_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-CaO$. Виявлено позитивний вплив анортиту, гематиту, корунду на підвищення ступеню лугостійкості і запропоновано оцінювати хімічну стійкість кераміки за узагальненим коефіцієнтом, що враховує фактори змін її фазового складу і пористості.

3. Розроблено нові склади мас, що забезпечують виробництво хімічно стійкої кераміки з рівновисокою кислото- та лугостійкістю:

- з використанням мінералізаторів, в тому числі 2-5 мас.% відходів феросплавного виробництва, при випалюванні плиток зменшеної масоємності за швидкісними режимами на потоково-конвеєрних лініях в інтервалі максимальних температур 1040-1080 °C;

- шамотованих мас з вмістом до 60 мас.% техногенної сировини для виробництва за технологією пластичного формування та випалювання в інтервалі максимальних температур 1100-1250 °C.