

ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ЛЬВІВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА"

На правах рукопису

УДК 666.296

БЕК Орія Маркіянович

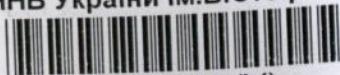
ЗАЛІЗОМІСНІ ГЛУШЕНІ ПОЛИВИ НА ОСНОВІ ВІДПАДКІВ ВИРОБНИЦТВ

*05.17.11 - Хімія та технологія силікатних
та тугоплавких неметалічних матеріалів*

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук*

ЛЬВІВ - 1997



00753619 (V)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана

в Державному університеті
"Львівська політехніка"

Науковий керівник

- кандидат технічних наук,
доцент Гивлюд М.М.

Офіційні опоненти:

- доктор технічних наук,
професор Шило А.Ю.- кандидат технічних наук,
с.н.с. Гуменюк А.Є.

Провідна установа

- Український державний хіміко-
технологічний університет,
м. Дніпропетровськ

Захист дисертації відбудеться "14" вересня 1997 р. о 14 годині
на засіданні спеціалізованої вченої ради К 04.06.12 при Державному
університеті "Львівська політехніка" за адресою:
290646, м.Львів-13, вул. Ст.Бандери, 12, учбовий корпус 9.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці ДУ "Львівська
політехніка".

Автореферат розісланий "14" березня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат технічних наук

Я.І.Вахула

АНОТАЦІЯ

Дисертаційна робота присвячена розробці фізико-хімічних основ отримання нових складів полив з підвищеними фізико-механічними характеристиками на основі відпадків промисловості. Із врахуванням особливостей швидкісного випалу на потоково-конвейєрних лініях вперше оцінена термодинамічна стабільність фаз методом високотемпературного ізотермічного центрифугування в поєднанні із рентгенофазовим, електронномікроскопічним аналізами та ІЧ-спектроскопією.

Встановлена можливість одержання безцирконієвих нефритованих глушених кольорових полив на основі висококалісомісних відпадків металургії і відпадків скловиробництва без використання традиційних барвників. Досліджено процеси направленої кристалізації в поливах при випалі та визначено їх вплив на експлуатаційні властивості.

Вивчено механізм взаємодії між компонентами поливи і черепка на межі контакту, визначено коефіцієнти масопереносу. Розроблено конкретні склади полив для фасадної плитки, плитки для підлоги і черепиці з підвищеними фізико-механічними властивостями. Наукові положення реалізовано в промислових умовах.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. В зв'язку з широким застосуванням керамічних личкувальних виробів, а також підвищенням вимог до них, досить важливим є питання створення і практичного використання нових видів полив. Однією з найважливіших проблем у виробництві будівельної кераміки є скорочення теплоенергетичних витрат, а також зменшення кількості дефіцитних і дорогих сировинних компонентів. При цьому, перехід виробництва на використання місцевих глин, ставить актуальну задачу по розробці глухих полив. В даний час у виробництві плитки для підлоги, фасадної плитки і черепиці використовуються поливи, що містять цирконієвий, датолітовий концентрати і характеризуються: високою механічною міцністю, хімічною стійкістю, низькою температурою розливу, високим ступенем заглушеності. Проте дефіцитність і висока вартість вказаних компонентів суттєво обмежує можливість широкого застосування таких полив.

Крім того, переважна більшість полив для низькотемпературного

Матеріали, подані в розділі В, виконані при науковому консультуванні к.х.н., доц. Шередька М.А.

ЛІТЕ І. В. Шередька
Анотація

випалу готуються на основі фрити, що є економічно не вигідним. При виготовленні кольорових покриттів, технологія передбачає використання різних пігментів і барвників, які є дорогими, дефіцитними і часом нестійкими до тих чи інших технологічних умов (температура випалу, газове середовище печі, вплив склафази та ін.).

Тому проблема розроблення складів нефритованих глушених полив для фасадної плитки, плитки для підлоги і черепиці, із забезпеченням високоякісних кольорових характеристик без використання барвників з максимальним залученням промислових відпадків, є важливою і актуальною з точки зору розширення сировинної бази керамічного виробництва і зниження собівартості продукції так і можливості утилізації техногенних продуктів.

Робота виконана згідно з науково-технічною програмою 7.3.3 "Наукові засади і розроблення сучасних видів силікатних і тугоплавких неметалічних матеріалів різного функціонального призначення" (Постанова Державного комітету України з питань науки та технологій N 12 від 04.05.1992 р.).

Мета роботи полягає у вивченні механізму структуриутворення, встановленні термодинамічної стійкості фаз при нагріванні і роботі складів полив із підвищеними фізико-механічними властивостями на основі високозалізомісних некондиційних матеріалів для швидкісного випалу.

Наукова новизна:

- доведена можливість одержання глухих безцирконієвих полив для фасадних плиток, плиток для підлоги і черепиці на основі залізомісних алюмосилікатних систем методом направленої кристалізації гематиту і польових шпатів, які надають даним покриттям високих фізико-механічних і експлуатаційних властивостей;
- вперше за допомогою методу високотемпературного ізотермічного центрифугування встановлена послідовність процесів фазоутворення при формуванні полив'яних покриттів і визначені найбільш термодинамічно стійкі фази, що утворюються при направленій кристалізації;
- встановлено закономірності силікатуутворення в поливах при нагріванні до 1100 °С;
- вивчено фізико-хімічні властивості отриманих полив.

Практична цінність роботи. Розроблені склади нефритованих глушених кольорових полив з температурою розливу 1050 - 1100 °С,

призначених для використання у виробництві плитки для підлоги, фасадної плитки і черепиці. Проведені промислові випробування показали, що синтезовані покриття мають високу ступінь заглушеності і відповідають вимогам, які поставлені для даних типів полив.

Розроблені поливи впроваджені у виробництво на Львівському керамічному заводі.

Апробація роботи. Матеріали роботи викладені і обговорені на Міжнародній конференції "Ресурсосберегающие технологии строительных материалов, изделий и конструкций" (Бєлгород, 1993 р.), на Всеросійській нараді "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики" (Москва, 1995 р.), на Міжнародній науково-технічній конференції "Ресурсосберегающие технологии в производстве строительных материалов" (Макиївка, 1995 р.), на науково-технічній конференції "Фізичні методи та засоби контролю матеріалів та виробів" (Славське, 1996 р.), на Міжнародному симпозиумі "Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій" (Львів-Дубляни, 1996 р.) та на наукових семінарах Державного університету "Львівська Політехніка".

Публікації. За результатами досліджень опубліковано 15 наукових праць, в тому числі отримано 5 патентів України на винахід.

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота викладена на 159 сторінках машинописного тексту, складається із вступу, літературного огляду, експериментальної частини, висновків, списку використаної літератури (162 найменування) та додатків, містить 36 рисунків і 29 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтована актуальність одержання нефритованих безцирконієвих глушених покриттів для фасадних плиток, плиток для підлоги, черепиці і сформульована мета роботи.

1. Огляд літератури і вибір напрямків досліджень.

Розглянуті літературні джерела, присвячені поливам, що використовуються в керамічній промисловості, а також основним складовими компонентам. Значну увагу приділено інформації про взаємодію на межі полива - черепок і факторам, що зумовлюють забарвлення мінеральних речовин. Опрацьовано джерела, в яких містяться відомості про метод високотемпературного ізотермічного центрифугування. Встановлено, що:

- перспективним способом глушіння полив - є направлена кристалізація багатокомпонентних алюмосалісоцилікатних розплавів;

- система $Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ є оптимальною з точки зору одержання на її основі складів заглушених полив для плитки до підлоги, фасадної плитки і черепиці;

- сполуки заліза, що містяться в даному типі полив, є основними кольороутворюючими компонентами;

- метод високотемпературного центрифугування (ВЦ) в поєднанні із рентгенофазовим аналізом (РФА) і інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) дозволяє вивчати механізм фазоутворення та визначати термодинамічно стабільні сполуки;

- визначено мету і сформульовано основні завдання досліджень.

2. Методи дослідження. Використані сировинні матеріали.

Приготування дослідних зразків полив здійснювалось мокрим розмеленням сировинних компонентів в кульових млинах до залишку на ситі N0056 - 0.2-0.6 %. Використані наступні сировинні матеріали: каолін Глуховецького родовища, глина Городоцького родовища, склобій Стрийського склазаводу, Львівського ізоляторного заводу, Львівського і Полтавського хіміко-фармацевтичних заводів, а також відпадки хімічних і металургійних виробництв: колосниковий пил, піритні недопалки, колчеданні недопалки.

Нанесення поливи на зразки проводилось методом поливу і пульверизації. Густина полив'яного шлікеру складала 1.49 - 1.51 г/см³, вологість 41 - 44 %. Зразки випалювались в промислових умовах Львівського керамічного заводу.

Температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР) полив вимірювався дилатометричним методом в інтервалі 20 - 400 °C у відповідності з ДСТ 10978 - 83.

Визначення термостійкості здійснювалась шляхом поглибленого кип'ятіння у воді на протязі 2.5 годин і наступного охолодження в проточній воді до появи тріщин на полив'яному покритті.

Мікротвердість покриття визначалась на мікротвердомірі ПМТ - 3. Її величину визначали за розміром діагоналі відбитку, що утворюється при проникненні в поверхню квадратної алмазної піраміди з кутом між гранями 136° під навантаженням 200 г.

Визначення морогостійкості здійснювалось шляхом попереминого заморожування і розмерзання в воді до появи ознак руйнування.

Дериватограми дослідних полив знімали в інтервалі температур 20 - 1100 °C на дериватографі системи Ф.Паулік, І.Паулік, Л.Ердей.

Рентгенофазовий аналіз полив'яних покриттів проведений на дифрактометрі ДРОН - 3М при $\text{CuK}\alpha$ - випромінюванні.

Високотемпературне ізотермічне центрифугування дослідних розплавів і полив проводилось на установці, сконструйованій на базі центрифуги ЦЛС - 31 М, із забезпеченням підводу електричного струму до капсули-печі, в яку поміщався дослідний матеріал.

Інфрачервона спектроскопія проводилась по методу порошків на спектрометрі "Specord-75IR".

Електронно - мікроскопічний аналіз покриттів проводили на растровому електронному мікроскопі "TESLA BS-300".

Визначення кольорових характеристик розроблених полив проводили на приладі "Specol-11".

Визначення якісного та кількісного елементного складу полягало у фіксуванні хімічного складу мікрооб'єму твердої речовини по вихідних спектрах хімічних елементів, що містяться в ній. Проводилось на мікроаналізаторі Camebax мікро фірми "Самеса".

3. Вивчення будови оксидних розплавів методом високотемпературного ізотермічного центрифугування.

Для вивчення процесів фазоутворення і оцінки термодинамічної стійкості фаз вперше використано високотемпературне ізотермічне центрифугування (ВЦ), придатність якого апробовувалась на вивчених модельних двокомпонентних системах $\text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5$ та $\text{PbO} - \text{SiO}_2$.

Для досліджень в системі $\text{ZnO} - \text{V}_2\text{O}_5$ при центрифугуванні була вибрана точка на діаграмі стану, що відповідає середині області склоутворення в цій системі, мас. % $\text{ZnO} - 60$ і $\text{V}_2\text{O}_5 - 40$. Істинна густина синтезованого скла складала 3.57 г/см^3 . Для визначення повноти сепарації, дослідне скло центрифугували протягом: 0.17, 1.5, 2 год. ВЦ проводили в наступному режимі: $T - 1050 \text{ }^\circ\text{C}$, $p - 2000 \text{ }^\circ\text{б/хв.}$ (1500 г), $\tau_{\text{охол.}} - 30$ хв. Після центрифугування стовпчик скла ділили на області. Для всіх областей визначали хімічний склад і істинну густину. Результати досліджень приведені в табл. 1.

Процес розділення починається вже в перші хвилини центрифугування і практично завершується через 1.5 год.

Сепарація свідчить про структурну перебудову розплаву за час центрифугування, дослідження якої проводили методом РФА і ІЧС.

Дослідні області і вихідне скло кристалізували в електричній муфельній печі згідно даних ДТА при $780 \text{ }^\circ\text{C}$.

Таблиця 1

Хімічний склад і істинна густина скла системи ZnO-B₂O₃ після центрифугування.

Область	Істинна густина, г/см ³	Вміст компонента, мас. %		Час центрифугування, хв.
		ZnO	B ₂ O ₃	
1	3.51	58.6	41.4	10
2	3.53	59.3	40.7	
3	3.59	61.2	38.8	
4	3.66	63.4	36.6	
1	3.51	58.9	41.1	90
2	3.66	63.8	36.2	
3	3.69	64.7	35.3	
4	3.74	66.5	33.5	

Області скла після центрифугування



рис. 1

На дифрактограмах закристалізованого вихідного скла спостерігаються рефлекси кристалічних фаз: ZnO*B₂O₃ (d/n - 0.411; 0.372; 0.305; 0.251; 0.236; 0.1992; 0.186; 0.176 нм), ZnO*2B₂O₃ (d/n - 0.543; 0.524; 0.366; 0.313; 0.254; 0.242; 0.232; 0.1973; 0.190 нм), α -5ZnO*2B₂O₃ (d/n - 0.422; 0.405; 0.357; 0.333; 0.318; 0.290; 0.285; 0.279; 0.248; 0.215 нм). Домінуючою фазою є сполука ZnO*B₂O₃. На рентенограмах відцентрифугованого скла домінуюча ця ж сполука.

Порівнюючи ІЧ-спектри вихідного і відцентрифугованого скел суттєвих відмінностей не зафіксовано. Лише в 1 області присутня смуга поглинання в області 930 см⁻¹, що свідчить про наявність кілець в 3-х і 4-х координуваним бором. Для проб у 4 області відсутні смуги поглинання в інтервалі 900-1000 см⁻¹, що свідчить про зменшення бору в тетраедричній координації. Спостерігаються интен-

сивніші смуги поглинання в області 450-530 см⁻¹, які вказують на збільшення долі 4-х координованого цинку. Отже, під час центрифугування відбувається розділення в стовпчику розплаву: область 4 прямує до евтектичного складу (65.5 мас.% ZnO), а область 1 - до складу 1:1 (57 мас.% ZnO), проходить структурна перебудова. Термодинамічно стійкою сполукою для даного складу є ZnO•В₂O₃.

В системі PbO - SiO₂ для досліджень вибрані точки, склади яких приведені в табл.2. Всі склади центрифугували при одних умовах: n-2000 об./хв. (~1500 g); T-950°C. Експериментально визначений час центрифугування (τ-1 год.), що забезпечує повноту розділення. Час охолодження у відцентровому полі 30 хв. Аналіз відцентрифугованих скел проводили аналогічно як в системі ZnO-B₂O₃. Результати досліджень скел приведені в табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний склад скел, що синтезувались та розподіл компонентів по областях після центрифугування

Шифр	Вміст компонента в склі, мас. %		Вміст компонента після центрифугування, мас. %			Істинна густина, г/см ³	Температура кристалізації, °С
	PbO	SiO ₂	Область	PbO	SiO ₂		
P-5	84.6	15.4	1	83.2	16.8	6.52	520
			2	85.7	14.3	6.75	
			3	87.3	12.3	6.95	
			4	88.0	12.0	6.97	
P-6	82.5	17.5	1	78.5	21.5	5.98	540
			2	81.0	19.0	6.26	
			3	82.2	17.8	6.40	
			4	82.9	17.1	6.44	
P-7	79.0	21.0	1	78.4	21.6	5.98	660
			2	79.0	21.0	6.03	
			3	79.0	21.0	6.03	
			4	79.6	20.4	6.11	
P-8	75.2	24.8	1	74.7	25.3	5.56	700
			2	75.5	24.5	5.64	
			3	76.3	23.7	5.79	
			4	77.4	22.6	5.88	

У вихідному закристалізованому склі P-8 зафіксовано тільки фазу PbO•SiO₂ (d/n- 0.352; 0.332; 0.322; 0.297; 0.278; 0.229 нм). Після центрифугування, у 1 області виявлено суміш фаз PbO•SiO₂ і 2PbO•SiO₂ з домінуванням інтенсивності рефлексів першої. В 4 об-

ласті зростає інтенсивність фази $2PbO \cdot SiO_2$.

Продукти кристалізації вихідного скла P-7 також подані однією фазою $PbO \cdot SiO_2$. Але, для складу P-7 до і після центрифугування не відмічено змін, що свідчить про термодинамічну стійкість фази $PbO \cdot SiO_2$ при співвідношенні компонентів 1:1 (у мол. %).

РФА вихідного закристалізованого скла P-6 вказує на існування суміші фаз $2PbO \cdot SiO_2$ (d/n - 0.429; 0.323; 0.289; 0.201 нм), $PbO \cdot SiO_2$ та незначної кількості α - $4PbO \cdot SiO_2$ (d/n - 0.304; 0.201; 0.185; 0.179; 0.155 нм). Після центрифугування і кристалізації, у 1 області опостерігається тільки зниження інтенсивності дифракційних максимумів, а в 4 області відмічається суттєве збільшення інтенсивності рефлексів $4PbO \cdot SiO_2$ і зменшення - $PbO \cdot SiO_2$. Це пояснюється тим, що під дією сил гравітації 4 область ампули насичується PbO із зміною співвідношення $PbO:SiO_2$.

На дифрактограмі закристалізованого вихідного скла складу P-5 наявні рефлекси α - $4PbO \cdot SiO_2$, $2PbO \cdot SiO_2$ і $PbO \cdot SiO_2$ з домінуванням інтенсивностей перших двох фаз.

Межі розділення розплавів системи $PbO-SiO_2$ після центрифугування.

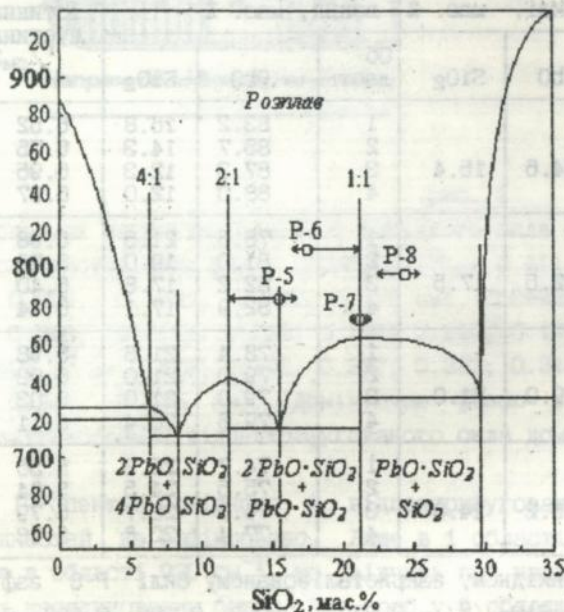


рис. 2

У 1 області відцентрифугованого скла P-5 після кристалізації

присутні такі фази: $PbO \cdot SiO_2$ домінуючої інтенсивності, а також $2PbO \cdot SiO_2$. Фаза $\alpha-4PbO \cdot SiO_2$ за рахунок сепараційного збагачення верхньої області SiO_2 відсутня, але з'являється нова фаза $3PbO \cdot 2SiO_2$.

Внизу ампули (4 область) після кристалізації фіксується фаза $3PbO \cdot 2SiO_2$ (домінуючої інтенсивності), і фази $2PbO \cdot SiO_2$ і $PbO \cdot SiO_2$ (незначної інтенсивності).

Існування в розплаві неоднорідностей, близьких за складом до $3PbO \cdot 2SiO_2$ є термодинамічно більш вигідним, ніж в співвідношенні, близькому до сполуки $4PbO \cdot SiO_2$ ($-\Delta G = 547.33 \text{ ккал/моль}$ - для $3PbO \cdot 2SiO_2$, $-\Delta G = 390.92 \text{ ккал/моль}$ - для $4PbO \cdot SiO_2$).

Аналіз ІЧ-спектрів скел складів Р-7 і Р-8 показує їх аналогічність і свідчить про постійність структури під час центрифугування. ІЧ-спектри скла Р-7 ($PbO = 50 \text{ мол.}\%$) до і після центрифугування мають смуги поглинання в інтервалах частот, що відповідають сполуці $PbO \cdot SiO_2$. Для скла складу Р-8 мінімум пропускання зміщується з 970 см^{-1} (скло Р-7) до 1000 см^{-1} , що говорить про наростання процесу зшивання тетраедрів $[SiO_4]^{4-}$ між собою.

Із збільшенням вмісту PbO (скла Р-6 і Р-5), мінімум поглинання зміщується до $880-870 \text{ см}^{-1}$, що вказує на процеси деполімеризації зі створенням острівної структури силікатів. Для скел Р-5, Р-6, після центрифугування мінімум пропускання із області $850-900 \text{ см}^{-1}$ зміщується до $1150-1350 \text{ см}^{-1}$, що свідчить про присутність в цих склах смуг поглинання, пов'язаних з коливаннями атомів $Si - O$ в тетраедрах $[SiO_4]^{4-}$ ($1000-1300 \text{ см}^{-1}$). В цих розплавах з'являються групи, що відповідають висококремнеземистим силікатам. Кількість їх до низу ампули зменшується. Крім цього, спостерігається значне розширення інтервалу поглинання в області $850-1100 \text{ см}^{-1}$, і зменшення інтенсивності характеристичних смуг. Це пояснюється зменшенням кількості силікатних угруповань з високим вмістом свинцю. Після центрифугування для цих скел проходить розширення інтервалу поглинання для смуг в області $400-500 \text{ см}^{-1}$ та зростання їх інтенсивності в порівнянні з вихідними, що вказує на збільшення частки груп, близьких за складом до $3PbO \cdot 2SiO_2$.

Результати проведених досліджень добре угадуються із термодинамічним аналізом даної системи (табл.3).

Дані розрахунки показують, що при будь-якому співвідношенні компонентів в системі $PbO - SiO_2$ найбільш стійкими будуть сполуки, що відповідають співвідношенню стехіометричного складу.

Для силікатів свинцю термодинамічний ряд вірогідності утворення сполук в залежності від структури має наступний вигляд: в першу чергу будуть утворюватись силікати із тих розплавів, що мають мікронеоднорідності ланцюгової будови, за ними острівні і далі острівні з ізольованими тетраедрами.

Термодинамічні розрахунки можуть бути зовсім недостатніми для висновку про обов'язкове протікання процесу в тому чи іншому нап-

Таблиця 3

Послідовність термодинамічної стійкості сполук системи PbO-SiO₂.

Співвідношення вихідних компонентів	Ряд термодинамічної стійкості, починаючи з максимально стійкої сполуки, в інтервалі температур 20 - 1500 °C.		
1 : 1	PbO*SiO ₂	2PbO*SiO ₂	4PbO*SiO ₂
2 : 1	2PbO*SiO ₂	4PbO*SiO ₂	PbO*SiO ₂
4 : 1	4PbO*SiO ₂	2PbO*SiO ₂	PbO*SiO ₂

рямку, якщо не прийняти до уваги умови, що визначають його кінетику. Тому для одержання правильного висновку про напрямок хімічних і фізико-хімічних процесів, термодинамічне вивчення повинно бути доповнене кінетичними дослідженнями, якими можуть бути високотемпературне центрифугування в поєднанні з РФА і ІЧ-спектроскопією - як ефективні засоби для практичного визначення термодинамічної стійкості певних сполук в модельних системах, а також в складних багатокомпонентних системах, якими є поливи для кераміки.

4. Синтез і дослідження залізомісних глушених полив на основі відпадків скловиробництва.

Вибір складів залізомісних глушених полив із підвищеними експлуатаційними властивостями проводився за умови, що оптимальними є матеріали, які після випалу на керамічному черепку при температурах 1060 - 1100 °C з витримкою 12 - 15 хвилин на потоково-конвейєрних лініях (ПКЛ) СМК-158 в умовах Львівського керамічного заводу, утворюють рівномірні скловидні покриття з достатньо якісним розливом. Попередні результати за здатністю утворення полив'яного покриття при випалі на ПКЛ та математичне планування експерименту дали можливість вибрати оптимальні склади з конкретним вмістом вихідних компонентів (табл.4).

Термодинамічний аналіз показав, що в складах полив із врахуванням їх хімічного складу, найбільш термодинамічно стійкими фазами є 3CaO*Al₂O₃ (ΔG - -1282.974 кДж/моль), α-Fe₂O₃ (ΔG - - 526.225 кДж/моль), 2Na₂O*SiO₂ (ΔG - - 380.894 кДж/моль) і ін.

Дослідженнями встановлено, що основними кристалічними фазами в поливах після випалу на ПКД є гематит, польові шпати та кварц розміром зерен до 20 мкм. Методом високотемпературного ізотермічного центрифугування показано, що термодинамічно стійкими сполуками є гематит та польові шпати, кристалізація яких найбільш інтенсивно протікає в областях з найменшою кількістю рідкої фази. Згідно даних ДТА початок утворення розплаву полив лежить в інтервалі температур 700 - 850 °С, що веде до утворення потужного контактного шару на межі полива - черепок, наявність якого доказано електронномікроскопічними дослідженнями.

Таблиця 4

Хімічний склад рекомендованих полив

Шифр полив	Вміст компонента, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	B ₂ O ₃
2	53.20	2.53	30.66	3.03	1.39	7.30	1.01	0.87	-
5	53.70	4.56	25.30	4.43	1.68	3.09	1.10	-	4.14
7	55.05	5.94	23.24	7.06	1.91	3.32	1.17	-	2.31
20	59.33	9.97	18.50	1.73	1.20	4.93	0.98	0.34	3.02
35	58.05	10.03	20.14	1.78	1.28	4.90	0.94	0.38	2.51
37	56.97	11.99	19.96	1.54	1.11	4.80	0.91	0.38	2.35
40	45.83	6.21	36.24	2.64	1.85	2.57	0.71	-	3.85

Для вивчення масопереносу, що протікає в дослідних поливах при випалі проводилось визначення якісного та кількісного елементного складу. За допомогою математичної моделі дифузії та даних про розподіл концентрацій складових елементів проведений розрахунок коефіцієнтів дифузії для Si, Al, Fe, Na, Ca, B по спеціально складеній програмі на EOM (табл.5).

Таблиця 5.

Коефіцієнти дифузії елементів в проміжному шарі поливи

Елемент	Відстань, мкм	Коефіцієнт дифузії, м ² /с		Похибка, %	
		в поливу, D ₂	в пром. шар, D ₁	ΔD ₁	ΔD ₂
Fe	+50 - -50	0.945*10 ⁻¹¹	0.334*10 ⁻⁷	4	5
Si	+50 - -50	0.368*10 ⁻⁸	0.205*10 ⁻⁷	5	6
Al	+50 - -50	0.630*10 ⁻⁸	0.217*10 ⁻⁷	2	5
Na	+50 - -50	0.159*10 ⁻¹⁰	0.188*10 ⁻⁷	5	4
Ca	+50 - -50	0.112*10 ⁻¹⁰	0.175*10 ⁻⁷	3	6
B	+50 - -50	0.235*10 ⁻¹⁰	0.209*10 ⁻⁷	4	3

Визначення концентрації елементів по лінії поперечного перерізу проводилось для поливи N2, яка відрізняється найбільш вираженим потужним шаром.

Згідно досліджень, визначальним фактором у формуванні контактного шару між поливою і черепком є різниця іонних радіусів і коефіцієнти дифузії елементів, що входять до складів поливи і черепка. В ряді розроблених полив при випаді сформований контактний шар, який, за даними електронної мікроскопії характеризується глибиною поперечного перерізу (100 - 150 мкм) та високим ступенем однорідності і монодітності.

Методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що в процесі випадлу відбувається зменшення інтенсивності смуг поглинання в області 460, 470, 480, 535 і 550 см^{-1} , які відносяться до деформаційних коливань зв'язків $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ і валентних коливань груп $[\text{FeO}_4]$, і вказує на інтенсивне утворення склофазі із компонентів, які містять вказані групи.

Достовірність використаних фізико-хімічних критеріїв при виборі складів полив оцінено за результатами визначення їх властивостей.

Визначено ТКЛР полив, який знаходиться в межах 60 - $66 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. Значення термостійкості системи полива - керамічний черепок для рівних складів становить 160 - 200 $^{\circ}\text{C}$.

Проведені дослідження по визначенню морозостійкості дослідних покриттів. Всі розроблені склади витримали більше 50 циклів попереминого заморожування і розмерзання.

Визначено кольорові характеристики полив. Розрахована колірність і її значення нанесені на діаграму (рис. 3). Для характеристики кольору покриття був проведений розрахунок насиченості кольору. З допомогою діаграми колірності визначена домінуюча довжина хвилі (тон колірності) для даного покриття (табл. 6).

Таблиця 6

Значення колірності (x,y,z), насиченості (p) і тону (l_d).

Полива	x	y	z	p, %	l_d , нм
2	0,358	0,491	0,150	52,7	565
5	0,420	0,475	0,106	61,5	576
7	0,390	0,479	0,275	60,0	571
20	0,421	0,466	0,114	62,0	578
35	0,397	0,488	0,115	60,6	572
37	0,391	0,477	0,132	60,7	571
40	0,413	0,452	0,135	64,6	575

маси в різних поливах складають 1.12-1.17 %, що вказує на їх водотакислотостійкість.

При визначенні змочуючої адатності, найменшим крайовим кутом характеризуються поливи N 2, 7, 5, для яких в інтервалі температур випалу величина θ складає від 26 до 31°. Слід також відмітити, що поливи складів N 37 і 20 в меншій мірі змочують керамічний черепок. Для них θ лежить в області 50° в інтервалі температур випалу (1075 - 1100 °C). Така змочуюча адатність полив'яних розплавів складів N 20, 37 пов'язана з тим, що вони містять найбільшу кількість Al_2O_3 (9,97 і 11,99 мас.% відповідно), який значно підвищує поверхневий натяг силікатних розплавів в результаті посилення ступеня полімеризації сидіційкисневих угруповань скла, а також суттєво сповільнює руйнування кристалічної складової вихідних сировинних компонентів, а саме гематит.

Визначені значення мікротвердості для даних полив (табл. 7)

Таблиця 7

Мікротвердість полив

Полива, N	2	5	7	20	35	37	40
Вміст, мас.% $SiO_2+Al_2O_3$	55.73	58.26	60.99	69.30	68.08	68.96	52.04
Вміст, мас.% Fe_2O_3	30.66	25.30	23.24	18.50	20.14	19.96	36.24
Мікротвердість, МПа	2173,4	3377,4	3110,2	2928,2	2833,78	4015,16	2700,46

Із збільшенням вмісту Al_2O_3 і SiO_2 значення мікротвердості полив в цілому зростає. Така залежність пояснюється величиною сили зв'язків між іонами. Збільшення вмісту Fe_2O_3 - приводить до зменшення її значень, хоча ця закономірність не завжди виконується, що можна пояснити мінералогічним складом компонентів та структурою покриття. Так, при порівнянні значень мікротвердості для полив NN 2 і 40 спостерігається невідповідність залежності її величини від хімічного складу, що можна пояснити згідно даних електронної мікроскопії. У покритті N 2 вміст кристалічної складової є значно меншим ніж у складі N 40, що є вирішальним чинником для значень мікротвердості.

Визначена в'язкість полив, яка лежить в інтервалі 6 - 10.5 тис.Па*с. Початок розм'якшення дослідних складів знаходиться в інтервалі температур 880 - 900 °C. Початок плавлення - 1000 - 1020

°C, початок розтікання - 1050 - 1100 °C. Температурний інтервал від появи розплаву до його розтікання для дослідних складів коливається в межах 200°C, що дозволяє використовувати оптимальні склади полив при швидкісних режимах випалу на ПКЛ.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлена можливість одержання нефритованих глушених полив для плиток до підлоги, фасадних плиток і черепиці на основі відпадків скло- та металургійних виробництв. В роботі показано, що для одержання якісних глушених покриттів із високими значеннями фізико-механічних властивостей необхідна присутність кристалічної фази (40 - 60 %), поданої гематитом і польовими шпатами. Встановлено, що вирішальним чинником кольороутворення для даного типу полив є гематит, який для забезпечення якісного кольору покриття необхідно стабілізувати сполуками алюмінію і силіцію.

Розроблені покриття пройшли апробацію в умовах Львівського керамічного заводу, дозволили одержати поливи, що відрізняються високими експлуатаційними і декоративними властивостями і прийняті до впровадження на вказаному підприємстві.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Розроблено склади глухих нефритованих полив для плитки до підлоги, фасадної плитки і черепиці з температурою випалу не вище від 1100°C на основі відпадків металургійного і скляного виробництва. Встановлено, що для визначення термодинамічно стійких фаз в окловидних системах доцільно використовувати метод ізотермічного центрифугування, який в поєднанні із РФА і ІЧС дає можливість визначити вміст конкретних фаз при певних температурних режимах.

2. Показано, що в системі $ZnO \cdot B_2O_3$ при центрифугуванні досліджуваного розплаву проходить структурна перебудова з утворенням різних сполук. Найбільш термодинамічно стійкою сполукою в інтервалі склоутворення даної системи є $ZnO \cdot B_2O_3$.

В системі $PbO \cdot SiO_2$, в залежності від співвідношення вихідних компонентів, термодинамічно стійкими є $PbO \cdot SiO_2$, $2PbO \cdot SiO_2$, $3PbO \cdot 2SiO_2$ і $4PbO \cdot SiO_2$. Вірогідність утворення сполук залежить від вмісту PbO , який найбільше впливає на мікронеоднорідності ланцюгової будови силікатів.

3. На базі результатів проведених досліджень розроблено склади полив з урахуванням вимог до наявності сировинних компонентів,

а також експлуатаційних властивостей одержаних покриттів. Показано, що одержати глухі нефритовані поливи з температурою розливу не вище від 1100 °С з однорідною структурою і широкою гамою кольорів можна на основі залізомісних відпадків промисловості.

4. Експериментально встановлено, що ТКЛР досліджуваних полив залежить від їх складу і знаходиться в інтервалі $60...66 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, і співпадає з ТКЛР керамічного черепка ($75 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹).

Показано, що колір одержаних полив залежить від кількості залізомісного компоненту, особливо вмісту оксиду заліза і знаходиться в області жовто-зелених, жовтих і зелено-жовтих тонів.

5. Термодинамічними розрахунками встановлено, що найбільш стійкими фазами при випалі даних складів полив можуть бути сполуки $3CaO \cdot Al_2O_3$, $\alpha-Fe_2O_3$, $2Na_2O \cdot SiO_2$. Методом направленої кристалізації у відцентровому полі виявлено, що термодинамічно стійкими кристалічними фазами полив є гематит і польові шпати. Розміри кристалів знаходяться в межах 1...5 мкм і залежать від їх положення по висоті поперечного перерізу полив'яного шару і кількості рідкої фази.

Методом електронної мікроскопії показано, що структура полив подана сумішшю залишкових і новоутворених кристалів вищевказаних фаз з'єднаних між собою скловидною складовою. Співвідношення між кристалічною і скловидною фазами для всіх складів полив знаходиться в межах 60:40 об. %.

6. Властивості розроблених полив залежать від хімічного складу, особливо вмісту оксидів заліза, алюмінію і кремнію і характеризуються: термостійкістю 160 - 200 °С; мікротвердістю 2173.4 - 4015.16 МПа; водостійкістю 99.97 - 99.99 мас. %; кислотостійкістю 98.83 - 98.88 мас. %; в'язкістю в інтервалі температур випалу (1075 - 1125 °С) $6 - 12.5 \cdot 10^3$ Па·с.

7. Методом математичного планування експерименту встановлено залежності зміни ТКЛР і температури плавлення від їх складу. Встановлено, що із збільшенням кількості скловідпадків ТКЛР полив зростає, а із ростом вмісту залізистих - зменшується. Збільшення вмісту обидвох видів відпадків знижує температуру плавлення.

8. Встановлено, що надійність зчеплення між поливою і черепком залежить, в основному, від процесів взаємодифузії компонентів в процесі випалу. При температурі 1080 °С дифузія елементів проходить на глибину до 100 мкм і залежить від іонного радіусу і концентрації елементів.

9. Розроблені склади полив пройшли апробацію і впроваджені в

умовах Львівського керамічного заводу. Економічний ефект складає близько 180 тис. грн. за рік.

Основні положення дисертації опубліковані в наступних працях:

1. Шередько М.А., Бек Ю.М., Шуляр Г.С., Милянч А.О. Вивчення будови цинковоборатних розтопів методом ізотермічного центрифугування. / Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - Львів "Вища школа", 1994, С.139.
2. Бек Ю.М., Шередько М.А., Милянч А.О. Вивчення будови розтопів свинцево-силікатної системи методом високотемпературного ізотермічного центрифугування. / Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - Львів "Вища школа", 1995, С.35.
3. Шередько М.А., Бек Ю.М., Милянч А.О. Вивчення будови розтопів системи $PbO-SiO_2$ методом ізотермічного центрифугування / Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - Львів "Вища школа", 1996, С.32.
4. Бек Ю.М., Милянч А.О., Дигдалович А.М. Вплив оксиду цинку на кристалізацію алюмосилікатних залізомістких полив / Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - Львів "Вища школа", 1996, С.159.
5. Бек Ю.М., Милянч А.О., Шередько М.А., Дигдалович А.М. Вивчення процесів фазоутворення в залізомісткій алюмосилікатній поливі / Вісник ЛПІ "Хімія, технологія речовин та їх застосування". - Львів "Вища школа", 1996, С.33.
6. Бек Ю.М., Шередько М.А. Изотермическое центрифугирование цинково-боратных стекол. / Тезисы докладов Международной конференции "Ресурсосберегающие технологии строительных материалов изделий и конструкций". - Белгород, 1993. - С.115.
7. Гивлюд М.М., Бек Ю.М., Милянч А.О., Дигдалович А.М. Фазообразование при обжиге железосодержащих глазурей. / Тезисы докладов Всероссийского совещания "Наука и технология силикатных материалов в современных условиях рыночной экономики". - Москва, 1995, С.122.
8. Бек М.В., Бек Ю.М., Милянч А.О., Дигдалович А.М. Використання відпадків виробництв для виготовлення полив. / Тези доповіді на Міжнародній науково-технічній конференції "Ресурсозбереження і екологія промислового регіону". - Макіївка, 1995, т.1, С.16.
9. Бек М.В., Бек Ю.М., Гивлюд М.М., Дигдалович А.М., Милянч А.О. Використання методу ізотермічного центрифугування для вивчення процесів фазоутворення в силікатних системах. / Тези доповіді науково-технічної конференції "Фізичні методи та засоби контролю

матеріалів та виробів". - Славське, 1996, С.51.

10. Дигдалович А.М., Боровець З.І., Чернікова І.В., Бек Ю.М. Підвищення міцності керамічних плиток//Матеріали II Міжнародного симпозиуму "Механіка і фізика руйнування будівельних матеріалів та конструкцій", 7-10 жовтня 1996р., Львів-Дубляни, - "Слово і Комерція", 1996. - С.308-309.

11. Шередько М.А., Бек Ю.М., Дигдалович А.М. і ін. Спосіб дослідження твердої та рідкої фаз силікатних матеріалів // Патент України N 9550 А від 29.10.96 р.

12. Дигдалович А.М., Бек М.В., Яшук О.В., Чернікова І.В., Бек Ю.М. Керамічна маса для виготовлення виробів способом напівсухого пресування при швидкісному режимі сушки та випалу.- Рішення про видачу патенту України.- Опубл. 24.09.1996.

13. Бек Ю.М., Гивлюд М.М., Бек М.В., Пона М.Г., Дигдалович А.М. Нефритована полива. - Рішення про видачу патенту України.- 24.09.1996, заявка N 95125397.

14. Бек Ю.М., Дигдалович А.М., Гивлюд М.М., Бек М.В., Балабук К.І. Нефритована полива. - Рішення про видачу патенту України. - 24.09.1996, заявка N 95125396.

15. Бек М.В., Карпунь Н.І., Бек Ю.М., Дигдалович А.М., Чернікова І.В., Миянич А.О. Полива для керамічних виробів. - Рішення про видачу патенту України. - 24.09.1996, заявка N 94076131.

Бек Ю.М. Железовместимые глазури на основе отходов производств.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 "Химия и технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов". Государственный университет "Львовська политехника". Львов. 1997.

Защищается 15 научных работ, которые содержат результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов образования, определения термодинамической стабильности фаз при нагревании, разработки составов глазурей на основе высокожелезовместимых некондиционных материалов для скоросного обжига.

Исследованы процессы фазообразования в модельных системах и глазурих при нагревании. С помощью метода высокотемпературного изотермического центрифугирования определены термодинамически стабильные фазы и установлены закономерности влияния их на эксплуатационные свойства глазурей.

Осуществлено промислове внедрення пропозованих складов глазурей, приведені дані їх економічної ефективності.

Bek Yu.M. Iron-containing dull glazes based on utilization of industrial wastes. - Typescript.

Thesis for the degree of Candidate of Science on the speciality 05.17.11 - Chemistry and technology of silicate and high-melting non-metal materials. - State University "Lviv Polytechnic", Lviv, 1997.

15 scientific works, containing the results of theoretical and experimental research in the processes of formation, determination of thermodynamic stability of phases at heating, development of glaze compositions on the basis of substandard materials with a high iron content for rapid firing.

Processes of phase formation in model systems and in glazes have been investigated. Thermodynamically stable phases and regularities of their effect on the utilization properties of glazes have been established with the aid of the method of high temperature isothermic centrifugation.

Industrial introduction of the proposed compositions has been carried out, and the data on their economic efficiency have been provided.

Ключові слова: залізна полива, високотемпературне центрифугування, відпадки виробництва, термодинамічна стабільність, швидкісний випал, фазоутворення, дифузія, перехідний шар.

Підп. до друку 24.02.97. Формат 60x84¹/16
Папір друк. № 2. Офс. друк. Умов. друк. арк. 125
Умов. фарб.-відб. 1.25 Умовно-видав. арк. 1.11
Тираж 100 прим. Зам. 504. Безплатно

ДУЛП 290646 Львів-13, Ст.Бандери, 12

Дільниця оперативного друку ДУЛП
Львів, вул. Городоцька, 286

100-50000

435906

AB 37.194

AB 37.194