УДК 666.549

М.Г. Пона, З.І. Боровець, О.В. Кобрин, У.Є. Ворона
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОУТВОРЕНЬ ПРИ ВИПАЛІ ШТУЧНОГО ТОБЕРМОРИТУ

© Пона М.Г., Боровець З.І., Кобрин О.В., Ворона У.Є., 2013

Досліджено особливості кристалізації β-$CaO \cdot SiO_2$ при випалі гідросилікатів кальцію тоберморитового складу. Встановлено мінералізуючу дію оксиду бору на утворення воластоніту.

Ключові слова: гідросилікати кальцію, тоберморит, воластоніт.

The peculiarities of β-$CaO \cdot SiO_2$ crystallization during the burning of calcium hydrosilicate of tobermorite composition are researched. The mineralising effect of boron oxide on the formation wollastonite is established.

Key words: calcium hydrosilicates, tobermorite, wollastonite.

Постановка проблеми. Воластоніт, як представник ланцюгових силікатів, широко використовується у різних галузях техніки завдяки комплексу цінних фізико-механічних властивостей. У керамічній технології воластоніт забезпечує підвищення міцності і термостійкості виробів, істотне зменшення величини вологісного розширення та попередження виникнення “вторинного цеку”, підвищення білизни фарфору та можливість регулювання властивостей полив. Значною мірою вказані властивості матеріалів залежать від форми та розмірів кристалів воластоніту. Через обмеженість запасів природного воластоніту і повну відсутність промислового видобування його в Україні актуальним постає завдання розроблення технології отримання штучного воластоніту та вивчення впливу умов синтезу на морфологію та розміри кристалів $CaO \cdot SiO_2$.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Традиційна технологія отримання штучного воластоніту передбачає твердофазове спікання суміші кремнеземо- і кальцієвмісного компонентів [1]. У цьому разі регулювання процесу здійснюють напрямленою зміною співвідношення у масі вихідних інгредієнтів, їх дисперсності, умов пресування та режимів високотемпературного випалу. Така технологія зумовлює підвищені енергозатрати і, відповідно, високу собівартість синтезованого продукту.

Одним з ефективних методів отримання штучного воластоніту є використання двостадійної технології, яка полягає в гідротермальному синтезі гідросилікатів кальцію (тобермориту) з

кремнеземо-вапняної суміші стехіометричного складу та подальшому низькотемпературному випалі [2]. Ця технологія перспективна, проте ще недостатньо досліджена.

Мета роботи. Дослідження особливостей фазоутворення та формування структури при випалі штучного тобермориту за допомогою електронної мікроскопії.

Результати досліджень. Матеріалами для досліджень були гідросилікати кальцію тоберморитового складу, які отримували автоклавним обробленням тривалістю 10 год кремнеземовапняної суміші за температури 453 К. Як вихідний кремнеземовмісний компонент використовували аморфну форму SiO_2 у вигляді відпадків механічного обкатування кусків природного кременю в технології отримання мелючих тіл для кульових млинів (ВАТ "Гіпсовик", м. Кам'янець-Подільський). За даними хімічного аналізу природний кремінь має достатньо стабільний склад і характеризується наявністю, (мас. %): SiO_2 – 91,55-96,96; Al_2O_3 – 0,43-0,73; Fe_2O_3 – 0-0,12; FeO – 0,32-0,43; CaO – 0,38-3,13; MgO – 0,05-0,19; K_2O – 0,16-0,21; Na_2O – 0,04-0,07; TiO_2 – 0,03-0,06; SO_3 – 0,10-0,33; ВПП – 1,15-3,52. Дослідження проводили на фракції менше 63 мкм, яку отримували просіюванням порошку після розмелювання кременю в кульовому млині за сухим способом. Кальцієвмісний компонент системи був представлений негашеним кусковим вапном з активністю 92 %. Гасіння вапна здійснювали безпосередньо на стадії препарування дослідної шихти. Шихту готували у вигляді маси в'язкотекучої консистенції за вологості 50 % із суміші попереньо підготовлених порошків кременю та негашеного вапна за співвідношення $CaO:SiO_2$ як 1:1. У результаті автоклавування за тиску 1,0 МПа впродовж 10 год проби перетворювались в монолітну каменеподібну масу.

Дифрактограма проби після автоклавування (рис. 1) характеризується присутністю гідросилікатів кальцію тоберморитового складу за наявністю чітких дифракційних максимумів d/n = 1,130; 0,560; 0,307; 0,305; 0,297; 0,280; 0,270; 0,252; 0,228; 0,215; 0,200; 0,183; 0,167; 0,161; 0,159; 0,153 нм. Незважаючи на те, що результати РФА засвідчили наявність лише однієї кристалічної фази, мікрофотографії автоклавованих зразків тоберморитового складу характеризуються значною структурно-морфологічною неоднорідністю (рис. 2, *а*). Характерним елементом мікроструктури цих зразків є наявність щільно переплетених і хаотично орієнтованих у різних напрямках волокнистих та пластинчастих утворень (рис. 2, *б*), які є типовими для гіросилікатів типу CSH(B). Формування такої структури простежується переважно в порожнинах, водночас як загальна матрична маса характеризується на окремих ділянках гелеподібною монолітною структурою. У цьому разі такі аморфізовані області найчастіше зустрічаються навколо залишкових зерен кременю, поверхня яких значною мірою кородована і пронизана характерними радіальними мікротріщинами. За мірою віддалення від поверхні цих вкраплень структура характеризується наявністю областей, представлених сукупністю голкоподібних і лускувато-пластинчатих утворень, які в порах формують окремі конгломерати. Необхідно зазначити, що розміри навіть найбільших залишкових вкраплень не перевищують 5 – 10 мкм, а ділянки аморфізованої маси характеризуються значною неоднорідністю у вигляді шагренеподібних вкраплень. Останні, очевидно, є центрами кристалізації гідросилікатів з гелеподібної маси. Наявність у структурі автоклавованого зразка поодиноких залишкових зерен кременю свідчить про неповноту процесу взаємодії між компонентами системи під час недовготривалого гідротермального оброблення. Неповна взаємодія силікатної та кальцієвмісної компоненти підтверджується також результатами трилонометричного титрування [2]. Така особливість структури автоклавованого матеріалу відповідає механізму утворення гідросилікатів кальцію через процеси розчинення, гелеутворення і подальшої кристалізації. Гідратні кристалоутворення представлені вузькотабличатими, рідше голкоподібними кристалами завдовжки до 1 мкм, а також переважно типовими для природного тобермориту кристалами пластинчатого габітусу.

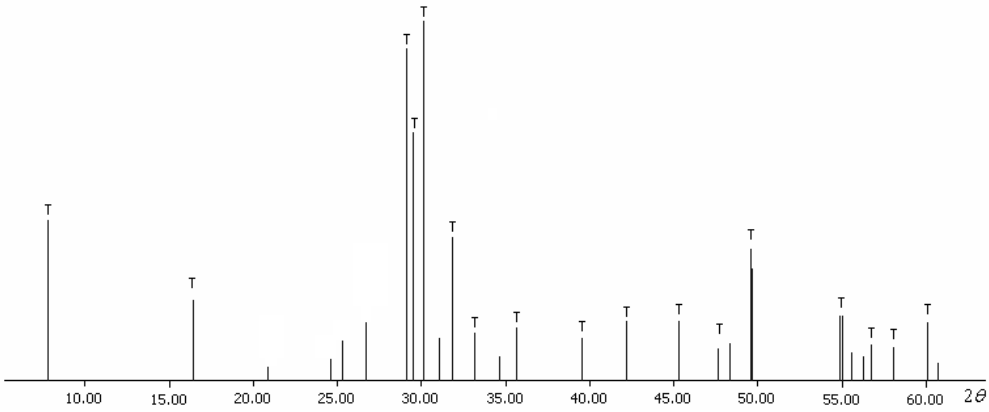
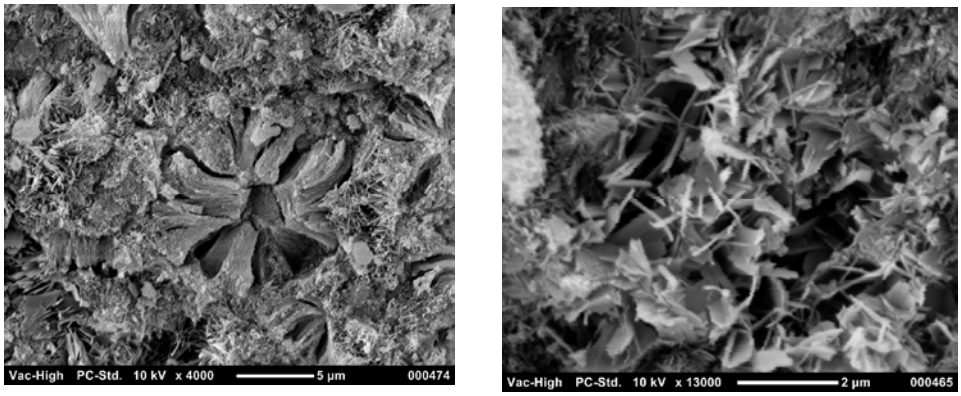


Рис. 1. Дифрактограма проби після автоклавування: Т – тоберморитова фаза



а *б*

Рис. 2. Електронна мікрофотографія поверхні зразка після автоклавування

Згідно з ДТА переродження тобермориту в ß-$CaO \cdot SiO_2$ починається за температур вище 1113 К. Ця форма воластоніту є стійкою до температури 1398 К. Для вивчення процесів фазоутворення зразки штучного тобермориту випалювали за температури 1373 К з витримкою 5 год. У цьому разі дослідження виконували на пробах тобермориту трьох серій:

– масивний зразок;
– розмелений порошок (прохід через сито № 02);
– зразок, пресований з порошку за тиску 10 МПа.

За результатами рентгенофазового аналізу виявлено, що кристалічна фаза випаленого матеріалу, незалежно від специфіки препарування проб для випалу, представлена формою ß-$CaO \cdot SiO_2$ (рис. 3).

Як показали електронно-мікроскопічні дослідження в процесі випалу структура матричної фази тобермориту зазнає істотних змін. У цьому разі характер структурних змін є аналогічним як для масивного зразка тобермориту, так і для порошкоподібного (рис. 4). Під час нагрівання внаслідок дегідратації тобермориту з виділення хімічно-зв'язаної води та перекристалізації його у воластоніт із зміною істинної густини фаз з 2,44 г/см^{3}до 2,92 г/см^3 відбувається формування губчастої структури, представленої доволі великими (до 50 мкм) конгломератами окремих глобулярних утворень з розміром від 2 до 7 мкм. Утворення зрощених поміж собою глобул фіксується як для масивного зразка тобермориту (рис. 4, *а*), так і для порошкоподібної проби (рис. 4, *б*). Характерною відмінністю представлених проб є те, що у разі масивного зразка процес глобулоутворення проявляється меншою мірою, з більшою долею порожнин та пор. До того ж саме у порах масивного зразка присутні голкоподібні кристалічні утворення розміром до 2 мкм. На загал глобули, які згідно з РФА ідентифікуються як воластоніт (рис. 3), не мають чітко ограненої

кристалічної структури та очевидно є проміжною формою в процесі формування воластоніту високого ступеня кристалічності.

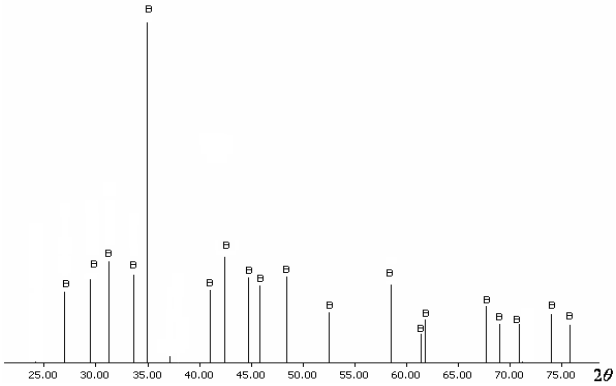
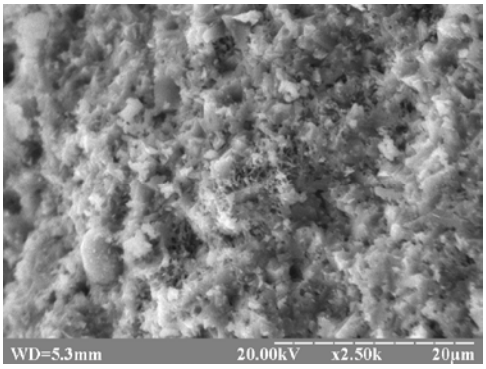
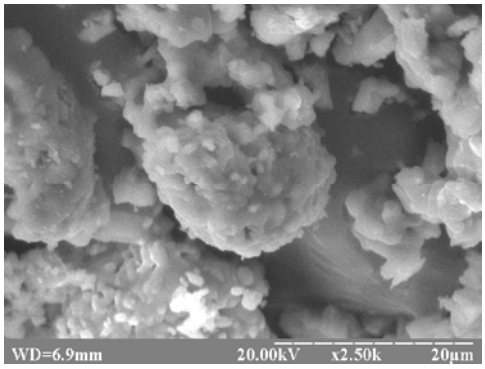


Рис. 3. Дифрактограма проби автоклавованого зразка тоберморитового складу після випалу: В – β-CS

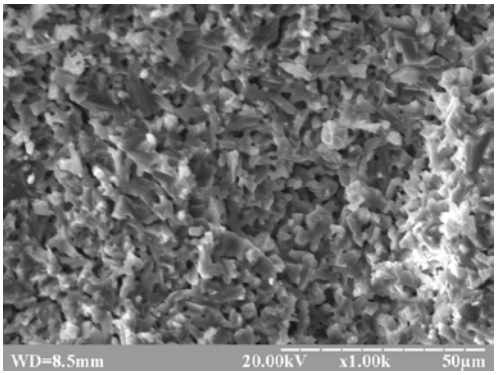




а *б*

Рис. 4. Електронна мікрофотографія поверхні зразка тоберморитового складу після випалу за 1373 К: а – масивний зразок; б – порошок

Дещо інший характер мікроструктури властивий зразкам, відпресованих з порошкоподібного тобермориту. Як бачимо з мікрофотографій, за незначного збільшення (рис. 5) матриця зразка представлена суцільною масою без видимої границі поміж окремими зернами. Для неї характерна лише наявність рівномірно розподілених у масиві проби округлених та видовжених пор. Проте на фотографіях з більшою кратністю спостерігається частково інший характер глобулярних утворень. Мікроструктура проби пресованого зразка характеризується більш вираженою чіткістю огранення окремих глобул з тенденцією їх до видовження і набуття стовпчастої форми. У цьому разі спостерігається взаємне зрощення окремих глобул-стовпчиків у блоки. Для порової структури властиві з’єднані канальні пори з перерізом до 1×2 мкм. Типова для воластоніту спайність у блоках проявляється лише на окремих мікроділянках.



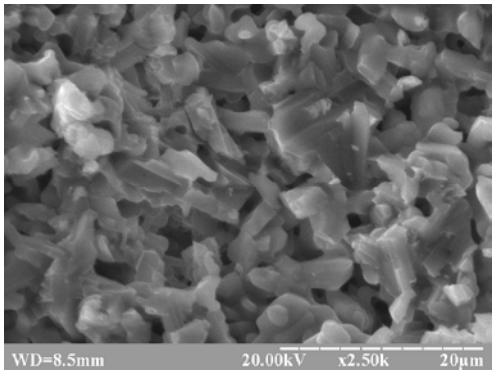


Рис. 5. Електронна мікрофотографія поверхні випаленої проби у вигляді відпресованого зразка

Для інтенсифікації процесу утворення кристалів воластоніту досконалішої форми здійснювали випал зразків з мас порошкоподібного тобермориту з додатком 0,5 – 1 % мінералізатора B_2O_3. Наявність іону B^{3+} істотно змінює характер структури матеріалу. Основна маса сколу зразка характеризується паралельно- та переплетено-стовпчастою текстурою. Зрощення стовпчастих кристалів призводить до утворення монолітних ділянок, які у разі удару розколюються по площинам спайності на призматичні кристали різних розмірів. Довжина цих ділянок досягає до 70 мкм, ширина – до 20 мкм (рис. 6).

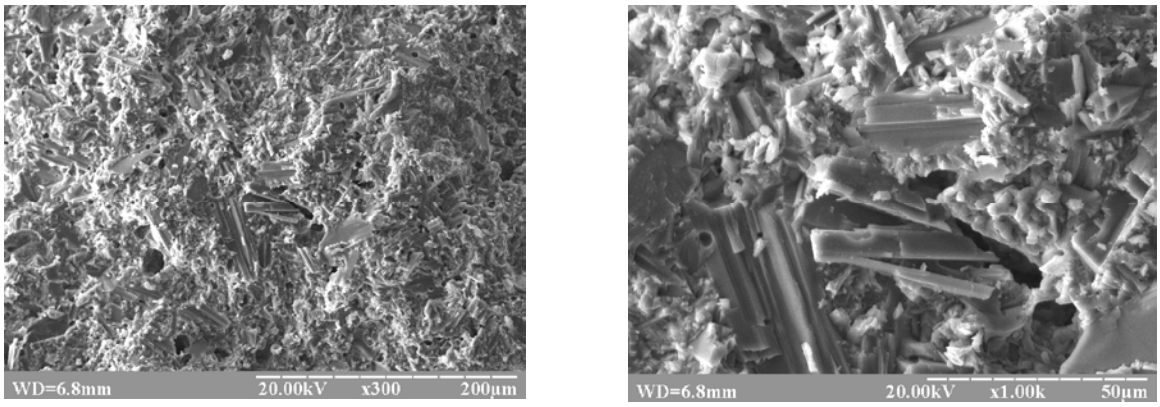


Рис. 6. Електронна мікрофотографія поверхні випаленої проби у вигляді порошку з додатком 1 % B_2O_3

Отже, за результатами електронно-мікроскопічного аналізу встановлені особливості і закономірності фазоутворення під час синтезу воластоніту з штучного тобермориту. Виявлено мінералізуючу дію оксиду бору на процеси воластонітоутворення.

1. Спосіб виготовлення синтетичного воластоніту / UA 93092, МПК С 04 В 35/057, опубл. 10.01.2011. 2. Пона М.Г., Боровець З.І., Кобрин О.В., Кочубей В.В. Використання гідротермальної обробки в технології воластоніту // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2012. – № 726. – С. 303 – 308.