

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
“ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ”**

Фірсов Костянтин Миколайович

УДК 666.61

**КЕРАМОГРАНІТ
НА ОСНОВІ КВАРЦ-ПОЛЬОВОШПАТОВОЇ СИРОВИНИ
ПРИАЗОВСЬКОГО КРИСТАЛІЧНОГО МАСИВУ**

05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: кандидат технічних наук, доцент
Федоренко Олена Юріївна,
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
доцент кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей.

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Ситник Римма Дмитрівна
Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”,
м. Харків,
професор кафедри органічної хімії,
біохімії та мікробіології.

доктор технічних наук, старший науковий співробітник
Черняк Лев Павлович
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут»,
м. Київ,
професор кафедри хімічної технології
композиційних матеріалів.

Захист відбудеться «17» червня 2010 р. о 12⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.050.03 в Національному технічному університеті “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «___» _____ 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради, д.т.н., проф.

Шабанова Г.М.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Останнім часом в галузі матеріалознавства створюються нові керамічні матеріали, які за своїми властивостями перевершують існуючі види традиційної кераміки. Серед сучасних матеріалів будівельної індустрії великим попитом користується керамограніт, який характеризується максимальною щільністю, міцністю, зносостійкістю, хімічною витривалістю та морозостійкістю, що обумовлено щільноспеченою структурою матеріалу. Саме ці властивості керамограніту, поряд з високою якістю дизайну та екологічністю, стали причиною зростання популярності виробів, що сприяло швидкому розвитку та розповсюдженню технології у світі.

Вирішальна роль у досягненні високого ступеня спікання керамограніту належить флюсуючим матеріалам природного походження – кварц-польовошпатовій сировині (КПШС). На жаль родовища польових шпатів в Україні практично вичерпані. Тому на сьогодні виготовлення керамограніту в Україні передбачає використання імпортованих кварц-польовошпатових матеріалів та здійснюється за запозиченими технологіями на імпортованому обладнанні. Проблема забезпечення вітчизняної керамічної промисловості польовошпатовою сировиною розв'язується нині за рахунок постачання матеріалів переважно з Росії і Туреччини. В той же час Україна має власні значні запаси пегматитів, а також необмежені ресурси гранітоїдних порід, які складають основу Українського кристалічного щита (УКЩ).

Для стабільного функціонування вітчизняних підприємств в умовах ринкової економіки винятково важливим є не лише випуск конкурентоздатної продукції, а й розширення сировинної бази виробництва та розв'язання проблем енергозбереження.

У зв'язку з цим необхідними є дослідження, спрямовані на розробку вітчизняно-орієнтованої технології керамограніту з використанням місцевої кварц-польовошпатової сировини. Актуальність таких досліджень обумовлена також необхідністю поглиблення уяви про процеси формування вітрифікованих керамічних матеріалів за умов форсованої термообробки, оскільки отримання високоміцних щільноспечених виробів при нестационарному швидкісному випалі є складною технологічною задачею, що визначило напрямок дисертаційної роботи.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами та темами. Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідницької діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» у рамках завдань фундаментальних держбюджетних НДР МОН України «Встановлення закономірностей структуро- та фазоутворення в нових керамічних матеріалах за умов інтенсифікованої термообробки» (ДР № 0106U001505), «Дослідження можливості створення імпортозамінюючої технології керамограніту на основі кварц-польовошпатової сировини Українського кристалічного щита» (ДР № 0109U002412), а також ДЗ/492–2009 «Розроблення ресурсозаощаджуючої технології створення керамічних матеріалів з використанням нових видів вітчизняної мінеральної сировини», в яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

Мета і задачі досліджень. Метою дисертаційної роботи є розробка складів мас і опрацювання технології керамограніту на основі системного визначення вітчизняної кварц-польовошпатової сировини Приазовського кристалічного масиву.

Для реалізації поставленої мети вирішувались наступні задачі:

- проведення комплексних досліджень технологічних властивостей КПШС Приазовського кристалічного масиву та наукове обґрунтування вибору КПШС для розробки складів керамограніту;
- визначення області складів щільноспечених керамічних виробів в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на основі фізико-хімічних досліджень її підсистем;
- дослідження процесу спікання керамогранітних мас, отриманих з використанням кварц-польовошпатової та глинистої сировини різного мінерального складу;
- аналіз можливості інтенсифікації рідкофазного спікання керамогранітних мас за рахунок хімічного модифікування розплаву;
- встановлення залежностей фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей керамограніту від його складу та умов термообробки, визначення оптимальних складів мас, що забезпечують отримання виробів із заданими фізико-технічними та естетичними показниками;
- дослідження фазового складу і структури розроблених матеріалів у взаємозв'язку з їх властивостями з метою встановлення закономірностей формування керамограніту з комплексом високих експлуатаційних характеристик;
- пошук резервів енергозаощадження на окремих технологічних етапах та їх використання при розробці енергозберігаючої технології керамограніту;
- розробка практичних рекомендацій по використанню результатів проведених досліджень та здійснення їх дослідно-промислових випробувань.

Об'єкт дослідження процес формування щільноспеченої кераміки за участю рідкої фази, який відбувається в умовах нестационарних швидкісних режимів термообробки.

Предмет дослідження фізико-хімічні закономірності регулювання структури та властивостей щільноспечених матеріалів шляхом хімічного модифікування рідкої фази, яка утворюється при випалі; технологічні параметри виготовлення керамограніту.

Методи дослідження. Теоретичні дослідження здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системах породоутворюючих оксидів згідно положень фізичної хімії силікатів. При реалізації експерименту використовувались методи планування (ПФЕ, симплекс-решітчасте планування) та статистична обробка результатів. Визначення фізико-хімічних властивостей матеріалів щільноспеченої кераміки (водопоглинання, морозостійкості, міцності, зносостійкості, кислотостійкості) проводили з використанням методик ISO 10545 та ДСТУ Б В.2.7–118–2002; визначення реологічних властивостей керамічних шлікерів проводили з використанням метода ротаційної віскозиметрії. Для визначення властивостей і структури матеріалів застосовували комплекс сучасних фізичних та фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий, диференційно-термічний, ділатометричний, петрографічний, ІЧ-спектральний, гама-спектроскопічний, електронно-мікроскопічний та хімічний аналізи).

Наукова новизна одержаних результатів. Теоретично обґрунтована та експериментально доведена можливість отримання високоміцного щільноспеченого матеріалу в умовах нестационарних режимів випалу за рахунок регулювання кількісного та якісного складу рідкої фази шляхом комплексного хімічного модифікування та створення умов для її самоармування мікрокристалічним мулітом; встановлені закономірності формування структури та фазового складу керамограніту з комплексом високих фізико-механічних та експлуатаційних властивостей в умовах форсованої термообробки.

Вперше встановлено наступне:

- здійснено поглиблене дослідження КПШС родовищ, розташованих в межах Приазовського кристалічного масиву та встановлена доцільність їх використання в технології кам'яно-керамічних виробів;

- доведена можливість інтенсифікації спікання керамічних мас на основі дослідної КПШС за рахунок прискореного утворення розплаву та спрямованого регулювання його властивостей при використанні карбонатів кальцію та магнію, продукти декарбонізації яких виконують роль модифікаторів розплаву. Встановлено, що найбільш ефективно діє доломіт, введення якого в кількості 6–9 мас. %, забезпечує утворення достатньої кількості розплаву із зниженою в'язкістю та поверхневим натягом за рахунок деполімеризації алюмокремнекисневого каркасу рідкої фази, що дозволяє досягти заданого рівня спікання матеріалів в умовах скороченої термообробки при температурі 1170 °С;

- встановлено залежності основних характеристик спікання керамогранітних мас на основі глин різного мінерального складу від калієвого модуля КПШС та визначено, що необхідною та достатньою умовою для швидкого спікання мас при використанні плавня, що містить ~ 11 мас.% R_2O є певні значення його калієвого модуля: $K_m = 2,5 \text{ч} 3,5$ – для мас на основі полімінеральних монтморилонітвміщуючих глин; $K_m \leq 2,5$ – при використанні каолініто-гідрослюдистих глин;

- розроблено склад комплексної розріджуючої добавки, компоненти якої діють за трьома механізмами: іонного обміну, створення захисного колоїду та стеричного відштовхування, що дозволяє ефективно розріджувати полімінеральні глинисті суспензії та стабілізувати систему в розрідженому стані;

- встановлено особливості формування високоміцного керамограніту, які полягають у спіканні за участі розплаву з оптимальними властивостями і неоднорідною структурою та його наступній рівномірній об'ємній кристалізації з утворенням мікрокристалічного муліту. Визначено, що для отримання високоміцних щільноспечених виробів з водопоглинанням до 0,5 % кількість залишкової аморфної фази має становити 20–25 %.

Практичне значення одержаних результатів. Розробка складів керамограніту на основі вітчизняної КПШС та опрацювання технологічних параметрів виробництва забезпечує виключення імпорту сировини та використання технологічних резервів енергозаощадження, що в цілому сприятиме підвищенню конкурентноздатності керамогранітних виробів українського виробника.

Розроблена розріджуюча добавка на основі триполіфосфату натрію, лігносульфонату натрію та неонулу АФ₉₋₁₂, комплексна дія якої забезпечує ефективне розрідження глинистих суспензій при застосуванні глинистої сировини різного мінерального складу. Використання комплексної розріджуючої добавки дозволяє знизити вологість шлікерів на 8 %, що забезпечує скорочення енерговитрат на етапі масоприготування при виробництві керамограніту.

Проведені в умовах ЗАТ «Зевс Кераміка» (м. Слов'янськ) лабораторно-промислові випробування підтвердили ефективність розробок, впровадження яких дозволить вітчизняним підприємствам-виробникам керамограніту відмовитись від імпорту польовошпатових матеріалів та отримати економічний ефект за рахунок більш низької собівартості польовошпатової сировини і зниження енерговитрат на виробництво.

Результати досліджень, впроваджені в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», при підготовці бакалаврів, спеціалістів і магістрів за спеціальністю 091606 «Хімічна технологія тугоплавких неметалічних і силікатних матеріалів».

Науково-технічна новизна розробок підтверджена трьома деклараційними патентами України (№ 38101, № 46201, № 27360).

Особистий внесок здобувача. Положення і результати, що виносяться на захист дисертаційної роботи, отримані здобувачем особисто. Серед них: аналіз наукової та патентної літератури, участь у плануванні та проведенні теоретичних та експериментальних досліджень, аналіз та інтерпретація отриманих результатів, участь у вдосконаленні методик теоретичних досліджень та розробка супутнього програмного забезпечення для обробки експериментальних даних, проведення лабораторно-промислових випробовувань. Постановка задач досліджень, аналіз і обговорення отриманих результатів, узагальнення отриманої інформації та формулювання висновків виконувались здобувачем спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати роботи доповідались на: XIII, XIV та XVII Міжнародних науково-технічних конференціях «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2005 р., 2006 р., 2009 р.); III Міжнародній студентській конференції "Образование, наука, производство" (м. Белгород, 2006 г.); Українській науково-технічній конференції "Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів" (м. Дніпропетровськ, 2006 р.); I, II та III Всеукраїнських науково-практичних конференціях студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2006 р., 2007 р., 2008 р.); Міжнародній науково-практичній конференції "Сучасні керамічні матеріали та виробництво" (м. Київ, 2006 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии» (м. Белгород, 2007 г.); Міжнародній науково-технічній конференції «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості» (м. Харків, 2007 р.); Міжнародній XV науково-технічній конференції "Теория и практика процессов измельчения, разделения, смешения и уплотнения материалов" (м. Одеса, 2007 р.); XI та XII наукових конференціях «Львівські хімічні читання» (Львів, 2007 р., 2009 р.); II Всеукраїнській науковій конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Донецьк, 2008 р.); I міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасні технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Харків, 2009 р.);

Керамогранітна маса, яка запропонована в рамках даної дисертаційної роботи, відзначена золотою медаллю на V Міжнародному салоні винаходів та нових технологій «Новий Час» (м. Севастополь, 2009 р.).

Публікації. Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 26 наукових працях, серед них: 12 статей у фахових наукових виданнях ВАК України, 3 деклараційних патенти України на корисну модель.

Структура й обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, додатків, списку літератури. Загальний обсяг дисертації становить 210 сторінок, з них – 62 рисунка по тексту, 22 рисунка на 21 окремих сторінках, 45 таблиць по тексту, 19 таблиць на 17 окремих сторінках, 4 додатка на 9 сторінках; списку використаних літературних джерел з 153 найменувань на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність та доцільність дисертації, сформульовано її мету і задачі, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, наукову новизну та практичну значущість роботи.

Перший розділ присвячено огляду сучасного стану виробництва керамограніту в Україні, аналізу науково-технічної інформації щодо основних властивостей керамогранітних виробів та технологічних особливостей їх виготовлення. Розглянуто вимоги до керамогранітних виробів згідно міжнародного стандарту ISO 13006:1998 (водопоглинання $\leq 0,5$ %, міцність на згин ≥ 27 МПа, втрати від тертя ≤ 175 мм³).

Проаналізовано механізм рідкофазового спікання, який супроводжує отримання вітрифікованого керамічного матеріалу та визначено фактори, що обумовлюють інтенсивність спікання в умовах прискореного випалу.

Розкрита визначальна роль польвошпатвмісних порід для отримання керамограніту та надана характеристика перспективних геолого-промислових типів КПШС України.

Проведений аналіз патентної літератури дозволив встановити, що існуючі розробки в області отримання щільноспечених керамічних матеріалів або характеризуються недостатнім рівнем спікання, або вимагають високих температур випалу (більше 1250 °С), що не відповідає концепції енергозбереження в технології керамограніту.

В **другому розділі** викладена характеристика сировинних матеріалів, обґрунтовано вибір методик та приладів, надано опис розрахункових методів досліджень, використаних в роботі.

Розрахунки складів та температур евтектик, температур початку утворення розплавів і температур плавлення матеріалів, а також складу продуктів термообробки за конкретних температурних умов виконували на основі фазових діаграм оксидів.

Для визначення властивостей і структури матеріалів використовували комплекс сучасних фізичних та фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазовий, диференційно-термічний, ділатометричний, петрографічний, ІЧ-спектральний, гама-спектроскопічний, електронно-мікроскопічний та хімічний аналізи). Дослідження подрібнюваності КПШС проводилось з використанням дисперсійного аналізу. Для продуктів подрібнення різної тривалості визначалась питома поверхня, середній розмір часток та залишок на ситі № 0056. Визначення фізико-хімічних властивостей матеріалів (водопоглинання, морозостійкості, міцності, зносостійкості, кислотостійкості) щільноспеченої кераміки проводили згідно ISO 1054 і ДСТУ Б В.2.7–118–20025; визначення реологічних властивостей керамічних шлікерів проводили з використанням віскозиметра Brookfield DV-II+Pro та віскозиметра Енглера. Дослідження проводились із залученням методів математичного планування: плану Шеффе та повнофакторного експерименту, а також статистичної обробки даних.

У **третьому розділі** наведено результати теоретичних досліджень, за допомогою яких здійснено прогностичний аналіз перспектив використання найбільш потужних проявів КПШС Приазовського кристалічного масиву та обрана область для розробки складів керамогранітних мас в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

На основі системної характеристики петрохімічних особливостей, а також визначення якісного фазового складу досліджуваних порід встановлено, що КПШС Єлі-

сіївського, Волновахського та Новогнатівського родовищ належить до пегматитової сировини, породи Анадольського, Андріївського, Мирного, Донського, Тельманівського, Каранського родовищ – до гранітів, матеріали Красновського, Октябрського та Старокримського родовищ є сієнітами, а Хлібодарівська сировина представлена габро.

На основі аналізу відомостей про кількість розплавів, які утворюються при заданих умовах термообробки дослідних плавнів, та їх властивості (в'язкість, поверхневий натяг та активність), що обумовлюють інтенсивність спікання керамогранітних мас, з використанням графоаналітичного методу здійснена прогнозна оцінка флюсоуючої здатності кварцпольовошпатових порід (рис. 1).

При цьому визначення характеру плавлення моделей дослідних пегматитів, малозалістистих гранітів та сієнітів здійснювались з використанням трикомпонентних систем породоутворюючих оксидів $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ і $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$. Для гранітів, сієнітів та габро, які відрізняються суттєвим вмістом оксидів кальцію і заліза, здійснювались додаткові розрахунки в системах $FeO \cdot Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ та $CaO-Al_2O_3-SiO_2$.

Встановлено, що при температурі 1200 °С, максимальну кількість розплаву (понад 80 %) утворюють Волновахський, Слісіївський та Новогнатівський пегматити, а також Долинський граніт і Красновський сієніт. При цьому мінімальними показниками в'язкості характеризуються розплави Новогнатівського пегматиту, Долинського і Тельманівського гранітів, Красновського сієніту та Хлібодарівського габро. Мінімальний поверхневий натяг мають розплави наступних порід: Новогнатівського пегматиту, Долинського, Мирного та Анадольського гранітів, а також Красновського сієніту. Найбільша активність (здатність розчиняти тверду фазу) характерна для розплавів Хлібодарівського габро, Красновського сієніту, а також Новогнатівського пегматиту Донського і Мирного гранітів.

Рис. 1 – Властивості розплавів дослідних порід, утворених при 1100–1200 °С
 1 – Слісіївський пегматит; 2 – Андріївський граніт;
 3 – Старокримськсієніт; 4 – Хлібодарівське габро;
 5 – Октябрський сієніт; 6 – Красновський сієніт;
 7 – Волновахський пегматит; 8 – Мирний граніт;
 9 – Тельманівський граніт; 10 – Донський граніт;
 11 – Новогнатівський пегматит; 12 – Анадольський граніт;
 13 – Каранський граніт; 14 – Долинський граніт

В результаті комплексного аналізу визначених характеристик найбільшу ефективність з точки зору інтенсифікації спікання керамогранітних мас в умовах форсованої термообробки мають Новогнатівський пегматит, Красновський сієніт, Долинський, Анадольський та Мирний граніти. Кожна з розглянутих порід може бути використана в технології щільноспечених керамічних матеріалів, зокрема керамограніту. Однак, з метою отримання світлозабарвлених виробів для подальших досліджень були обрані Долинський граніт, Новогнатівський пегматит та Красновський сієніт.

На основі аналізу субсолідусної будови, геометро-топологічних характеристик та температур евтектик елементарних тетраедрів чотирикомпонентної системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ встановлено, що вибір складів мас має відбуватись в межах елементарного тетраедра $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$, що включає фази польових шпатів, кварцу та муліту, які необхідні для отримання щільноспеченої структури керамограніту та його зміцнення за рахунок мулітизації. Порівняно великий об'єм цього тетраедру (14,3 %), розрахована температура евтектики (1312 К) та досить широка евтектична зона свідчать про технологічність складів, розташованих в межах цього тетраедру.

Детальний аналіз характеристик обраного тетраедру дозволив встановити, що область найнижчих евтектичних температур розташовується поблизу грані $\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$ (рис.2а). Проектування складів керамогранітних мас в межах обраної області дозволить досягти заданих властивостей керамограніту за рахунок утворення в ньому муліту при відносно невисоких температурах термообробки (1200 °С), а також забезпечить стабільність та відтворюваність властивостей (рис. 2б).

В четвертому розділі представлено результати експериментальних досліджень, спрямованих на розробку технології керамограніту з використанням обраних раніше типів КПШС.

Визначено склад і технологічні властивості пегматиту, граніту та сієніту, обраних як флюсуюча складова мас. Результати дослідження радіаційних властивостей КПШС дозволили віднести дослідні матеріали до 1 класу радіаційної безпеки ($C_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$), що свідчить про можливість їх необмеженого використання як сировини при виготовленні будівельних матеріалів.

Здійснено петрохімічний аналіз дослідних матеріалів за методом А. Н. Заварицького. При цьому Долинський граніт та Новогнатівський пегматит

Рис. 2 – Розгортка тетраедру $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$ (а) та область для розробки складів керамограніту (б)

класифіковані як сировина, пересичена кремнеземом та збагачена лугами ($UR_2O = 9,4 \div 10,6$ мас.%), тоді як Красновський сієніт не містить вільного кварцу, пересичений глиноземом та відрізняється підвищеним вмістом лужних оксидів ($UR_2O = 14,7$ мас.%).

Дослідженнями плавкості встановлено, що усі дослідні КПШМ утворюють велику кількість розплаву при $1250^\circ C$. При цьому рівень вітрифікації продуктів випалу збільшується в ряду: Новогнатівський пегматит; Долинський граніт; Красновський сієніт. Розплави дослідних матеріалів мають світло-сірий колір та характеризуються відсутністю темнозабарвлених включень.

Аналіз подрібнюваності дослідної КПШС показав, що час помелу, необхідний для досягнення заданого ступеню подрібнення (залишок на ситі № 0056 не більш, ніж 1,5 мас.%), переважно залежить від вмісту в матеріалі вільного кварцу. Встановлено, що для подрібнення сієніту достатня тривалість помелу становить 5 годин, тоді як тривалість помелу граніту та пегматиту досягає 8 годин. Це дає підстави для скорочення часу помелу технологічних сумішей, що містять як плавень сієніти, які відрізняються мінімальною кількістю або повною відсутністю вільного кварцу.

На підставі визначення технологічних властивостей дослідної КПШС зроблено висновок, що граніт, пегматит та сієніт придатні для використання як флюсуюча сировина в технології кам'яно-керамічних матеріалів. Однак для розробки енергозаощаджуючої технології керамограніту рекомендовано використання сієніту Красновського родовища, який швидко подрібнюється та характеризується максимальною флюсуючою здатністю, що дозволить використати ці переваги для заощадження енергії на стадіях підготовки сировини та випалу виробів.

З метою встановлення можливості виготовлення керамограніту з використанням глин різного мінерального складу були досліджені їх хіміко-мінеральний склад та кераміко-технологічні властивості. Глина Добропольського родовища є полімінеральною монтморилонітвмісною, та відноситься до напівкислої, помірнопластичної, тугоплавкої глинистої сировини середньотемпературного спікання. Глини АТЗТ «Веско» (марки «Керамік», «Граніт» та «Екстра») є каолініто-гідрослюдистими, характеризуються різним співвідношенням глинистих мінералів (1:0,8; 1:0,7; та 1:0,6 відповідно) та вмістом вільного кварцу (40 %, 22 % та 17 % відповідно). Глини групи Веско є помірно пластичними, переважно тугоплавкими (за виключенням вогнетривкої глини марки «Екстра»), та відносяться до глин середньотемпературного спікання. Встановлено, що при швидкісному випалі з максимальною температурою $1200^\circ C$ дослідні глини не утворюють щільноспеченого матеріалу і характеризуються водопоглинанням $2,5 \div 4,5$ %.

Дослідження процесу спікання модельних мас, які містили глини та плавні (граніт, пегматит або сієніт) в співвідношенні 1:1 дозволило встановити, що мінімальним водопоглинанням, максимальною міцністю та світлим забарвленням характеризуються зразки, отримані з використанням маси, що містила сієніт і вогнетривку каолініто-гідрослюдисту глину. В той же час відносно висока уявна енергія активації спікання цієї маси свідчить про необхідність інтенсифікації процесу.

В подальшому була визначена дія кальцій- та магнійвміщуючих добавок, які позитивно впливають на процес спікання. Як модифікуючі добавки використовували карбонати кальцію і магнію у вигляді кальциту, магнезиту та доломіту. Порівняльний аналіз

властивостей продуктів термообробки сумішей, що містили сієніт та карбонатні добавки (табл. 1), дозволив встановити, що мінімальна температура (1100 °С), при якій відзначено нульовий рівень водопоглинання, спостерігається для зразків з кальцитом; зразки з магнезитом досягають нульового водопоглинання при 1150 °С. При цьому спостерігається суттєве зменшення розмірів зразка, що може свідчити про підвищений поверхневий натяг утвореного розплаву. Зразки, що містили добавку доломіту, набувають нульового водопоглинання вже при 1125 °С і характеризуються незначним зменшенням розмірів.

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика властивостей продуктів випалу сумішей сієніту з добавками-модифікаторами

Склад суміші	Водопоглинання, % при температурі, °С					Температура, °С	
	1100	1125	1150	1175	1200	початку оплавлення	утворення напівсфери
Сієніт без добавок	20,8	13,2	6,6	4,8	2,5	1370	1500
Сієніт + 15 мас.% CaCO ₃	0	0	0	0	0	1125	1240
Сієніт + 15 мас.% MgCO ₃	4,3	1,2	0,6	0	0	1175	1290
Сієніт + 15 мас.% CaMg(CO ₃) ₂	1,4	0	0	0	0	1150	1270

Дослідження процесу плавлення сумішей сієніту з обраними добавками за характеристиками плавкості та змочувальної здатності розплавів свідчить про більшу технологічну доцільність використання доломіту. Введення доломіту не лише прискорює утворення розплаву, а й сприяє його подальшій кристалізації.

ІЧ-спектри продуктів термообробки сієніту та його суміші з добавкою 15 мас.% доломіту відрізняються великою дифузністю (рис. 3), що свідчить про невпорядкованість структури розплаву, який виникає при термообробці. Присутність на спектрах сієніту з добавкою доломіту слабких дифузних смуг в області 710–780см⁻¹ та 500–550 см⁻¹ вказує на наявність зв'язків, які характерні для мулітової фази.

Рис.3 – ІЧ-спектри продуктів термообробки флюсуючих матеріалів при 1200 °С

Таким чином роль доломіту полягає не лише у більш ранньому утворенні розплаву сієніту, а й в створенні умов для часткової деполімеризації алюмокремнекисневого каркасу склофази та формування сиботаксичних угруповань, наближених за складом до

муліту, виникнення якого є більш енергетично вигідним на поверхні розділу фаз неоднорідного за складом розплаву. Саме в цьому виявляється комплексний вплив оксидів CaO і MgO, який реалізується при використанні доломіту одночасно в ролі модифікуючої та мінералізуючої добавки.

В подальшому визначалась оптимальна кількість добавки доломіту (рис.4). Обрана для дослідження область складів була обмежена концентраціями складових трикомпонентної суміші, мас.‰: глина каолініто-гідрослюди́ста вогнетривка – 50÷70; сієніт – 30÷50; доломіт – 0÷20. Встановлено, що використання добавки доломіту дозволяє зменшити кількість плавню у складі маси, що є позитивним технологічним фактором. В результаті досліджень була визначена область складів мас, які дозволяють отримати матеріали з заданим рівнем водопоглинання ($W < 0,5 \%$) та міцності на згин ($\sigma_{ст} > 27$ МПа), мас.‰: глина вогнетривка каолініто-гідрослюди́ста – 55÷65; сієніт – 30÷38; доломіт – 3÷9.

Рисунок 4 – Залежності «склад–властивості» для трикомпонентних керамогранітних мас

Визначення залежностей експлуатаційних і технологічних властивостей зразків керамограніту від мінерального складу глини та калієвого модуля плавня (K_2O/Na_2O) здійснювалось з використанням модельних плавнів, калієвий модуль яких змінювався в межах від 0,05 до 6,58. При цьому сумарна кількість лужних оксидів у складі модельних плавнів, а також кількість вільного кварцу зберігалась на сталому рівні ($R_2O = 11$ мас.‰; $SiO_{2(вільн)} = 16 \%$). Дослідження показали, що при зменшенні калієвого модуля ($K_m < 1,5$) спостерігається помітне зростання водопоглинання продуктів випалу, отриманих з використанням як каолініто-гідрослюди́стих глин, так і полімінеральної монтморилонітвмісної глини. З'ясовано, що необхідною та достатньою умовою отримання якісного керамограніту на основі каолініто-гідрослюди́стих глин є значення $K_m = 1,5 \div 3,0$. При використанні полімінеральних глин, що містять монтморилонітову складову, K_m має знаходитись в межах 2,5÷3,5. Виконання цих умов забезпечує отримання керамограніту з високим ступенем спікання ($W < 0,5 \%$) без ознак високотемпературної деформації при використанні глинистої сировини різного мінерального складу.

Для встановлення оптимальної області складів керамогранітних мас при використанні глин різного мінерального складу здійснено повнофакторний експеримент типу 2^3 . Факторами було обрано вміст глинистої складової, кількість добавки доломіту і температура термообробки, які варіювались в наступних межах: глина (X) 55÷65 мас.%; доломіт (Y) 3÷9 мас.%; температура випалу (Z) 1150–1200 °С. Отримано рівняння регресії, які адекватно описують залежності водопоглинення та міцності на згин від вищезазначених технологічних факторів. Встановлені залежності з кодованими факторами мають наступний вигляд:

- для мас з вогнетривкою каолініто-гідрослюдиною глиною –

$$W, \% = 2,014 + 0,346 \cdot X + 0,013 \cdot Y - 1,465 \cdot Z - 0,172 \cdot X \cdot Y - 0,525 \cdot X \cdot Z - 0,166 \cdot Y \cdot Z + 0,151 \cdot X \cdot Y \cdot Z, \quad (1)$$

$$\sigma_{зг}, \% = 25 + 2,394 \cdot X + 1,263 \cdot Y + 3,931 \cdot Z + 1,669 \cdot X \cdot Y + 0,724 \cdot X \cdot Z + 1,381 \cdot Y \cdot Z + 1,587 \cdot X \cdot Y \cdot Z; \quad (2)$$

- для мас з тугоплавкою каолініто-гідрослюдиною глиною –

$$W, \% = 0,956 + 0,136 \cdot X - 0,061 \cdot Y - 0,488 \cdot Z + 0,024 \cdot X \cdot Y - 0,238 \cdot X \cdot Z - 0,012 \cdot Y \cdot Z + 0,032 \cdot X \cdot Y \cdot Z, \quad (3)$$

$$\sigma_{зг}, \% = 24,722 + 0,891 \cdot X + 0,403 \cdot Y + 3,653 \cdot Z + 0,384 \cdot X \cdot Y + 0,709 \cdot X \cdot Z + 0,622 \cdot Y \cdot Z + 0,616 \cdot X \cdot Y \cdot Z; \quad (4)$$

- для мас з тугоплавкою полімінеральною монтморилонітвмісною глиною –

$$W, \% = 0,602 - 0,053 \cdot X - 0,096 \cdot Y - 0,177 \cdot Z - 0,072 \cdot X \cdot Z - 4,375 \cdot 10^{-3} \cdot X \cdot Y \cdot Z, \quad (5)$$

$$\sigma_{зг}, \% = 24,182 + 1,881 \cdot X + 0,119 \cdot Y + 2,831 \cdot Z + 0,618 \cdot X \cdot Y + 0,832 \cdot X \cdot Z + 0,443 \cdot Y \cdot Z + 0,344 \cdot X \cdot Y \cdot Z. \quad (6)$$

З використанням встановлених залежностей при температурі термообробки 1170 і 1200 °С були отримані оптимальні зразки керамограніту, властивості якого відповідали вимогам стандарту ISO 13006:1998 (табл. 2).

Таблиця 2 – Оптимальні склади мас та властивості зразків

Вміст компонентів мас, мас.%	Температура випалу, °С	Водопоглинення W, %	Межа міцності на згин $u_{зг}$, МПа	Зносостійкість (втрати від ³ тертя), мм ³
глина каолініто-гідрослюдиста вогнетривка – 59-65 доломіт – 4 - 9 сієніт – 26-33	1170-1200	0,3-0,5	35,5-38,0	138
глина каолініто-гідрослюдиста тугоплавка – 61-65 доломіт – 3 - 9 сієніт – 27-31	1170-1200	0,3-0,5	29,5-32,0	143
глина полімінеральна монтморилонітвмісна – 59-65 доломіт – 3 - 9 сієніт – 26-36	1170-1200	0,2-0,5	27,0-30,0	140

За комплексом властивостей оптимальним обрано наступний склад маси: 64 мас.% вогнетривкої каолініто-гідрослюдистої глини, 28 мас.% Красновського сієніту та 8 мас.% доломіту. Визначення фазового складу отриманого керамограніту показало його відповідність складу матеріалів в області системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, яка була обрана на стадії теоретичних досліджень для проектування складів керамогранітних мас. Аналіз рентгенограми дозволяє встановити наявність в зразку муліту, реліктового кварцу та залишків польових шпатів (рис. 5).

Велика дифузність рефлексів муліту свідчить про малі розміри кристалічних новоутворень, що також підтверджено даними електронно-мікроскопічних досліджень (рис.6). На знімках зразка керамограніту зафіксований муліт різних форм та ступеню досконалості: призматичний муліт розміром 0,4ч1,0 мкм, утворений глинистою складовою, та

обширні скупчення переплетених голчастих кристалів мікрокристалічного муліту розміром 0,05ч0,3 мкм, які наповнюють склофазу. Формування такої структури внаслідок створення умов для виникнення

Рисунок 5 – Рентгенограма отриманого керамограніту

неоднорідного розплаву, здатного до наступної швидкої кристалізації, обумовлює самоармування склофазу та забезпечує отримання дисперснозміцненого матеріалу.

Враховуючи, що технологія керамограніту передбачає шлікерну підготовку маси, в роботі було опрацьовано питання розрідження водноглинистих дисперсій, які містять різний за мінеральним

Рисунок 6 – Мікрофотознімки зразка керамограніту

складом глинистий компонент. Розроблено розріджуючу добавку комплексної дії, яка містить 82 мас.% триполіфосфату натрію, 8 мас.% лігносульфонату натрію та 10 мас.% оксетілованого алкілфенолу (неонол АФ₉₋₁₂). Встановлено залежності концентрації комплексної розріджуючої добавки (КРД) від мінерального складу глинистого компоненту шлікерів, вологість яких становила 32 %. Визначено, що для досягнення необхідного рівня текучості керамогранітного шлікеру (15 с) та ефективної стабілізації системи в розрідженому стані концентрація КРД у випадку використання каолініто-гідролюдистих глин становить 0,19 мас.% (зверх 100 % на суху речовину), а для полімінеральних монтморилонітвмісних глин, які містять до 20 % монтморилоніту, концентрація має бути збільшена до 0,8 мас.% (зверх 100 % на суху речовину). Показано, що в порівнянні з рідким склом, яке використовують вітчизняні підприємства, запропонований розріджувач є більш ефективним та сприяє зменшенню тиксотропного зміцнення шлікеру.

Для розроблених керамогранітних мас проведені ділатометричні дослідження (рис. 7), які показали, що маса оптимального складу має понижену температуру початку спікання; її повне спікання до водопоглинання 0,01 %, відбувається при 1170 °С. Короткочасне уповільнення спікання в інтервалі температур 1015–1050 °С пов'язане зі збіль-

шенням в'язкості склофази, викликано виникненням муліту. На ділянці дилатометричної кривої, яка відповідає охолодженню, відсутні екстремуми, що свідчить про можливість форсованого зниження температури.

Рис. 7. – Ділатограма маси оптимального складу

З урахуванням представлених даних для випалу розроблених керамогранітних мас рекомендовано форсований режим, який передбачає швидкий нагрів ($105\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$) до $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ та більш повільне ($65\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$) підвищення температури в інтервалі $850\text{--}1170\text{ }^{\circ}\text{C}$, що забезпечить безперешкодне видалення продуктів декарбонізації доломіту та утворення необхідної для спікання кількості розплаву. Ізотермічна витримка (17 хв.) при температурі випалу $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$, є достатньою для досягнення максимального рівня спікання матеріалу. Охолодження виробів до температури $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ має відбуватись із помірною швидкістю $65\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$, оскільки при цьому матеріал переходить з піропластичного стану в твердий. Після цього можливим є форсоване ($200\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$) охолодження виробів до $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. На фінальному етапі охолодження має уповільнюватись до $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$, особливо в тих випадках, коли сировинні матеріали містять підвищену кількість вільного кварцу.

В п'ятому розділі представлені практичні рекомендації щодо використання результатів розробок. Наведено дані лабораторно-промислової апробації в умовах ЗАТ «Зевс Кераміка» (м. Слов'янськ), які підтвердили можливість використання вітчизняної КПШС для отримання керамограніту, що за своїми фізико-механічними та експлуатаційними властивостями відповідає міжнародному стандарту ISO 13006:1998. Рекомендовані технологічні параметри виробництва, які дозволяють отримати конкурентоздатні керамогранітні вироби за енергозощадною технологією. Питомий економічний ефект від впровадження розробленого складу керамогранітної маси складе $1,72\text{ грн./м}^2$.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено науково-практичну задачу, спрямовану на розробку технології керамограніту з використанням вітчизняної КПШС на основі системного аналізу складу та властивостей польвошпатвмісних порід родовищ, розташованих в межах Приазовського кристалічного масиву.

1. Визначено склад та технологічні властивості КПШС чотирнадцяти родовищ, розташованих в межах Приазовського кристалічного масиву. На основі комплексного аналізу результатів теоретичних та експериментальних досліджень обґрунтовано вибір Долинського граніту, Новогнатівського пегматиту та Красновського сієніту як флюсуючої сировини, на основі якої можлива розробка складів керамограніту світлих тонів.

2. Встановлено, що область складів композицій в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, придатних для отримання щільноспечених матеріалів (водопоглинання $\leq 0,5\%$) з комплексом високих техніко-експлуатаційних властивостей при знижених температурах випалу (до $1200\text{ }^\circ\text{C}$) обмежується наступним вмістом оксидів, мас. %: $60\div 75\text{ SiO}_2$; $11\div 37\text{ Al}_2\text{O}_3$; $1\div 18\text{ K}_2\text{O}$; $1\div 14\text{ Na}_2\text{O}$.

3. На основі дослідження процесу спікання модельних керамогранітних мас, які містили КПШС та глини різного мінерального складу, визначені переваги використання Красновського сієніту як флюсуючої складової мас та відзначено, що для досягнення високого рівня спікання (водопоглинання $\leq 0,5\%$) в умовах швидкісних режимів випалу необхідним є використання добавок-модифікаторів.

4. Обґрунтовано технологічну доцільність використання добавки доломіту (в межах $3\div 9\%$), яка дозволяє знизити температуру утворення рідкої фази при випалі виробів, збільшити її кількість та створити умови для швидкої кристалізації муліту внаслідок утворення неоднорідної структури розплаву за рахунок деполімеризуючої та мінералізуючої дії оксидів кальцію та магнію.

5. Встановлено, що необхідною та достатньою умовою отримання керамограніту на основі композицій системи «глина–доломіт–сієніт» є підбір плавню з певним калієвим модулем: в разі застосування каолініто-гідрослюдистих глин $K_m \leq 2,5$; при використанні полімінеральних монтморилонітвмісних глин $K_m = 2,5\div 3,5$.

6. Отримані математичні залежності властивостей керамограніту від складу технологічної суміші, типу глинистого компоненту та умов термообробки. Для мас на основі глин різного мінерального складу встановлені оптимальні співвідношення компонентів, що забезпечують отримання виробів з високими фізико-механічними та експлуатаційними властивостями: водопоглинання $0,2\div 0,5\%$, міцність на згин $27\div 38\text{ МПа}$, зносостійкість $138\div 143\text{ мм}^3$.

7. Дослідження фазового складу та структури керамограніту з комплексом оптимальних властивостей дозволили встановити наявність в матеріалі призматичного муліту ($0,4\div 1,0\text{ мкм}$) та голчастих кристалів мікрокристалічного муліту ($0,05\div 0,3\text{ мкм}$), який заповнює склофазу. Розкрито особливості формування отриманого дисперснозміцненого матеріалу за умов форсованого випалу, а саме: утворення неоднорідної структури розплаву в присутності іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , які деполімеризують алюмокремнекисневий каркас склофазу, що сприяє (в присутності Mg^{2+} , як мінералізатора) прискореному формуванню мікрокристалічного муліту, що армує склофазу.

8. В результаті визначення реологічних властивостей водних глинистих дисперсій розроблено розріджуючу добавку комплексної дії; визначені межі її концентрації ($0,19\div 0,8\%$) для забезпечення необхідних реологічних властивостей керамогранітних шлікерів, які містять глинистий компонент різного мінерального складу, що дозволяє зменшити вологість шлікеру на 8% при зберіганні його високої текучості ($\tau_1 \leq 15\text{ с}$).

9. Розроблено енергозощадний режим випалу рекомендованих керамогранітних мас, який забезпечує отримання високоякісних виробів при зниженій температурі термообробки (1170 °С) та скороченому циклі випалу (50 хвилин).

10. Лабораторно-промислові випробування, проведені в умовах ЗАТ «Зевс Кераміка», підтвердили можливість отримання в умовах інтенсифікованого випалу керамогранітних виробів, які за своїми властивостями відповідають міжнародному стандарту ISO 13006:1998. Позитивні результати випробувань свідчать про перспективність використання вітчизняної кварц-польовошпатової сировини в технології керамограніту. Результати дисертаційної роботи використано у навчальному процесі при викладанні спеціальних дисциплін кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП».

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Фирсов К. Н. Регулирование свойств фаянсового шликера для ускорения процесса фильтрации / Е. Ю. Федоренко, К. Н. Фирсов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ«ХП», 2005. – № 27. – С. 129–132. *Здобувачем встановлені концентрації компонентів комплексної розріджуючої добавки для регулювання властивостей тонкокерамічних шлікерів.*

2. Фирсов К. М. Розробка розріджуючої добавки комплексної дії / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. М. Фирсов, Є. О. Світличний. // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – 2006. – № 106. – С. 158–163. *Здобувачем реалізовано та оброблено експеримент по встановленню складу та оптимальних концентрації комплексної розріджуючої добавки для ефективного розрідження суспензій, що містять глини різного мінерального складу.*

3. Фирсов К. Н. Физико-химическая оценка применимости некондиционного кварц-полевошпатового сырья в технологи каменно-керамических изделий / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Л. П. Щукина, К. Н. Фирсов, Л. А. Михеенко // Будівельні матеріали, виробництва та санітарна техніка. – Київ: Товариство «Знання» України, 2006. – Вип. 22. – С. 89–94.

Здобувачем проведені фізико-хімічні розрахунки в системах породоутворюючих мінералів, та визначені основні характеристики розплавів ряду проявів вітчизняної КПШС.

4. Фирсов К. М. Розробка складів вітрифікованих матеріалів з використанням вітчизняних гранітоїдних порід / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. М. Фирсов, Л. П. Щукина, В. П. Набоков // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А.С. Бережного». – 2007. – № 107. – С. 119–125. *Здобувачем встановлено залежність експлуатаційних властивостей зразків керамограніту, отриманих на основі гранітів та пегматитів Приазов'я, від умов термообробки виробів.*

5. Фирсов К. М. Вивчення кінетики спікання керамічних мас на основі гранітоїдних порід вітчизняних родовищ / О. Ю. Федоренко, К. М. Фирсов, В. П. Набоков // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ«ХП», 2007. – № 26. – С. 141–147. *Здобувачем досліджено процеси спікання керамогранітних мас, отриманих з використанням КПШС Приазовського кристалічного масиву.*

6. Фирсов К. М. Програми розрахунків бінарних та потрійних евтектик оксидних систем / К. М. Фирсов // Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». – Харків: НТУ«ХП». – 2008. – № 33. – С. 132-136. *Здобувачем розроблено програмне забезпечення для розрахунку температури та складу евтектик.*

7. Фирсов К. Н. Возможность получения керамогранита с использованием кварц-полевошпатового сырья Украины / М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, Е.Ю. Федоренко, К.Н. Фирсов. // *Стекло и керамика*. – Москва, 2008. – № 1. – С. 24–27. *Здобувачем досліджено вплив добавок, що містять лужноземельні оксиди, на формування щільноспечених матеріалів.*

8. Фирсов К. Н. Керамогранит на основе отечественных гранитных пегматитов: микроструктура и свойства / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, Л. А. Михеенко, К. Н. Фирсов, Б. А. Савицкий // *Строительные материалы и изделия*. – Киев, 2008. – № 5. – С. 2–5. *Здобувачем синтезовано щільноспечений керамічний матеріал з високими експлуатаційними властивостями.*

9. Фірсов К. М. Експрес-оцінка технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів в керамічному виробництві / О. Ю. Федоренко, М. А. Чиркіна, К. М. Фірсов // *Будівельні матеріали, виробни та санітарна техніка*. – Київ: Товариство «Знання» України, 2009. – Вип. 31. – С. 48–52. *Здобувачем здійснено фізико-хімічні розрахунки в системах породоутворюючих оксидів для проведення прогнозної оцінки флюсуючої здатності КПШС Приазов'я.*

10. Фирсов К. Н. Разработка составов керамических масс для получения керамогранита / М. И. Рыщенко, Е. Ю. Федоренко, К. Н. Фирсов, Л. А. Михеенко, И. В. Гасымова // *Керамика: наука и жизнь*. – Киев, 2009. – №1(3). – С. 39–43. *Здобувачем сплановано та оброблено експеримент по встановленню залежностей «склад мас–температура випалу– властивості керамограніту».*

11. Фірсов К. М. Вибір інтенсифікаторів спікання для отримання керамограніту на основі глинистої сировини різного мінерального складу / К. М. Фірсов // *Строительные материалы и изделия*. – Киев, 2009. – № 5-6. – С. 18–21. *Здобувачем встановлено залежності властивостей керамограніту від калієвого модуля флюсуючої сировини та мінералогічного складу глинистого компоненту.*

12. Фірсов К. М. Вивчення властивостей гранітів та пегматитів Приазов'я з метою використання в технології склокерамічних виробів / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, М. А. Чиркіна, Л. О. Міхеєнко // *Східно-Європейський журнал передових технологій*. – Харків, 2010. – № 1/6. – С. 60–64. *Здобувачем проаналізовано результати прогнозної оцінки флюсуючої здатності КПШС та синтезовані зразки керамограніту з комплексом високих експлуатаційних характеристик.*

13. Пат. 27360 Україна, МПК⁶ С 04 В 33/02. Комплексна розріджуюча добавка для полімінеральних глинистих суспензій / Фірсов К. М., Рищенко М. І., Федоренко О. Ю., Пітак О. Я.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u 200707166; заявл. 25.06.2007; опубл. 25.10.2007, Бюл. № 17. *Здобувачем визначено співвідношення компонентів комплексної розріджуючої добавки.*

14. Пат. 38101 Україна, МПК⁶ С 04 В 33/00. Керамічна маса для виготовлення керамограніту / Фірсов К. М., Рищенко М. І., Федоренко О. Ю., Щукіна Л. П.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u 200808146; заявл. 17.06.2008; опубл. 25.12.2008, Бюл. № 24. *Здобувачем визначено співвідношення компонентів керамогранітної маси.*

15. Пат. 46210 Україна, МПК⁹ С 04 В 33/00. Керамічна маса для виготовлення білого керамограніту / Фірсов К. М., Рищенко М. І., Федоренко О. Ю., Чиркіна М. А., Міхеєнко Л. О., Стрельнікова О. О.; заявник та власник патенту НТУ «ХПІ». – № u 200906741;

заявл. 26.06.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23. *Здобувачем обґрунтовано співвідношення компонентів керамогранітної маси.*

16. Фірсов К. М. Удосконалення технології шлікерної підготовки тонкокерамічних мас / К. М. Фірсов / Збірка тез доп. I Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, (Київ, 27–29 квітня 2006 р.) – К. : НТУУ “КПІ”, 2006. – С. 116. *Здобувачем запропоновано використання комплексної добавки для розрідження тонкокерамічних лікерів на основі глин різного мінерального складу.*

17. Фирсов К. Н. Комплексный разжижитель водных глинистых дисперсий / К. Н. Фирсов, Е. Ю. Федоренко / Сборник тезисов докладов III Международной студенческой конференции “Образование, наука, производство”, (Белгород, 20–22 сентября 2006 г.). – Белгород: БГТУ им. В. Г. Шухова, 2006. – С. 34. *Здобувачем розроблено склад комплексної розріджуючої добавки.*

18. Фірсов К. М. Дослідження впливу ПАР на реологічні властивості водних глиновміщуючих дисперсних систем / Е. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, Л. О. Білостоцька, Ю. Д. Трусова, Л. В. Павлова, К. В. Подчасова / Тези доповідей української науково-технічної конференції “Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів”, (Дніпропетровськ, 27–29 вересня 2006 р.). – Дніпропетровськ: УДХТУ, 2006. – С. 124. *Здобувачем визначені співвідношення іоногенних та неіоногенних ПАР на реологічні властивості тонкокерамічних суспензій.*

19. Фірсов К. М. Вивчення впливу активаторів спікання на властивості кам’яно-керамічних матеріалів / М. І. Рищенко, Л. П. Щукіна, О. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, Л. О. Міхеєнко, А. В. Трушкова / Збірка тез одинадцятій науковій конференції «Львівські хімічні читання», (Львів, 30 травня – 1 червня 2007 р.). – Львів: Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, 2007. – С. Т8. *Здобувачем розраховані температури ліквідусу флюсуючих матеріалів.*

20. Фирсов К. Н. Исследование характеристик плавкости гранитных пород с целью их использования в технологии плотнospеченных керамических материалов / М. И. Рищенко, Л. П. Щукина, Е. Ю. Федоренко, К. Н. Фирсов, Е. В. Любова / Сборник докладов междунар. н.-пр. конф. «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии», (Белгород, 18-19 сентября 2007 г.). – Ч. 1. – «Неокомпозиты и наносистемы в строительном материаловедении». – Белгород, 2007. – С. 214–217. *Здобувачем розраховані властивості розплавів, що утворюються при термообробці КПШС Приазовського кристалічного масиву.*

21. Фирсов К. Н. Физико-химические исследования кварц-полевошпатового сырья Екатериновского месторождения с целью создания новых керамических материалов / К. Н. Фирсов / Збірка тез доп. II Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, (Київ, 26–28 квітня 2007 р.). – К. : НТУУ “КПІ”, 2007. – С. 65. *Здобувачем проведена оцінка флюсуючої здатності кварц-польовошпатової сировини Єкатери́нівського родовища.*

22. Фірсов К. М. Розробка складів мас для отримання керамограніту / Л. П. Щукіна, О. Ю. Федоренко, К. М. Фірсов, Т. П. Дерикон, Л. О. Міхеєнко / Збірка тез доп. II Всеукраїнської науково-практичної конференції з хімії та хімічної технології студентів, аспірантів та молодих вчених, (Київ, 26–28 квітня 2007 р.). – К.: НТУУ “КПІ”, 2007. – С. 75. *Здобувачем реалізовано та оброблено експеримент по визначенню кількості активаторів спікання в керамогранітній масі.*

23. Фірсов К. М. Відходи збагачення апатит-ільменітових руд – перспективна сировина для отримання вітрифікованих керамічних матеріалів / К. М. Фірсов, М. А. Чиркіна, С. А. Зозуля / Збірка тез доп. I Міжнародної (III Всеукраїнської) конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (Київ 23–25 квітня 2008 р.) – К. : НТУУ “КПІ”, 2008. – С. 191. *Здобувачем проведені розрахунки в трьохкомпонентних діаграмах оксидів, з метою визначення флюсуючої здатності апатит-ільменітових руд Носачовського родовища.*

24. Фірсов К. М. Вплив калієвого модуля плавня та мінерального складу глин на характеристики керамограніту / К. М. Фірсов, М. А. Чиркіна, О. Ю. Федоренко, В. В. Зинець / Матеріали I міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих учених «Современные технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», (Харьков, 23–24 марта 2009 г.). – Харьков.: НТУ «ХПИ», 2009. – С. 42. *Здобувачем встановлені закономірності впливу калієвого модуля плавня на експлуатаційні показники керамограніту.*

25. Фірсов К. М. Дослідження флюсуючої здатності пегматитів Лозуватського родовища та продуктів їх збагачення / К. Б. Дайнеко, М. А. Чиркіна, К. М. Фірсов, О. Ю. Федоренко / Збірник наукових праць XII наукової конференції «Львівські хімічні читання -2009», (Львів, 1–4 червня 2009 р.). – Львів: Львівський нац. ун-т ім. Івана Франка, 2009. – С. У72. *Здобувачем здійснено порівняльний аналіз флюсуючої здатності матеріалів.*

26. Фирсов К. Н. Керамическая масса для получения керамогранита / М. И. Рищенко, Е. Ю. Федоренко, К. Н. Фирсов, Л. П. Щукина // Сборник изобретений и разработок V международного салона изобретений и новых технологий «Новое время», (Севастополь, 24–26 сентября 2009 г.). – Севастополь: Украинский культурно-информационный центр, 2009. – С. 91. *Здобувачем опрацьовано склад керамогранітної маси.*

АНОТАЦІЇ

Фірсов К. М. Керамограніт на основі кварц-польовошпатової сировини Приазовського кристалічного масиву. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, Харків, 2010 р.

Дисертацію присвячено розробці складів мас і опрацюванню технології керамограніту на основі вітчизняної кварц-польовошпатової сировини Приазовського кристалічного масиву.

Системними дослідженнями технологічних властивостей кварц-польовошпатових матеріалів обґрунтовано вибір флюсуючої сировини для виробництва керамограніту світлих тонів. На підставі аналізу багатокомпонентної системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для проектування складів керамограніту з температурою випалу до $1200\text{ }^\circ\text{C}$ рекомендована область в межах тетраедру $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$.

Для досягнення максимального рівня спікання мас на основі глин різного мінерального складу необхідним є дотримання визначених значень калієвого модуля плавню та введення добавки доломіту, який забезпечує більш раннє утворення рідкої фази та створює умови для її рівномірної об’ємної кристалізації в умовах форсованого випалу при знижених температурах. Отримано математичні моделі залежностей основних властивостей керамограніту від складу мас і температури випалу для

випадків використання глин різного мінерального складу.

Розроблена розріджуюча добавка суттєво зменшує вологість полімінеральних глинистих дисперсій та стабілізує їх реологічні властивості. Рекомендовано швидкісний режим випалу керамограніту із зниженою до 1170 °С температурою та загальною тривалістю 50 хвилин. Комплексне використання розробок дозволить використати резерви запропонованої енергозощадної технології керамограніту.

Ключові слова: природна мінеральна сировина, сировинна база, процеси спікання, кварц-полевошпатові матеріали, щільноспечена кераміка, модифікація расплаву, самоармована склофаза, форсований випал, енергозощадна технологія.

Фирсов К. Н. Керамогранит на основе кварц-полевошпатового сырья Приазовского кристаллического массива. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков, 2010 г.

Диссертация посвящена разработке составов масс и отработке технологии керамогранита на основе отечественного кварц-полевошпатового сырья Приазовского кристаллического массива.

На основе оценки флюсующей способности и проведенных системных исследований технологических свойств кварц-полевошпатовых пород Приазовья обоснован выбор Красновского сиенита, Долинского гранита и Новогнатовского пегматита в качестве плавня для производства керамогранита светлых тонов.

На основе анализа многокомпонентной системы порообразующих оксидов $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ для разработки составов керамогранита рекомендована область в пределах тетраэдра $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$, проектирование составов керамогранита в которой позволит получить плотноспеченный муллитсодержащий материал при температуре обжига до 1200 °С.

Для достижения максимального уровня спекания масс на основе глин разного минерального состава определены необходимые и достаточные значения калиевого модуля плавня. Для масс на основе каолинито-гидрослюдистых глин $K_m \leq 2,5$. При использовании полиминеральных глин, содержащих монтмориллонит, K_m плавня может изменяться в пределах $2,5 \div 3,5$.

Изучено действие кальций- и магнийсодержащих добавок, способных интенсифицировать спекание. Установлено, что наибольший эффект наблюдается при введении добавки доломита, обеспечивающей более раннее образование жидкой фазы и создающей условия для её равномерной объемной кристаллизации в условиях форсированного обжига при сниженных температурах.

Получены уравнения регрессии, которые адекватно описывают зависимости основных свойств керамогранита (водопоглощения и прочности на изгиб) от состава масс, минералогии глинистого компонента и температуры обжига.

Разработана комплексная разжижающая добавка, реализующая различные механизмы разжижения (ионный обмен, создание защитного коллоида, стерическое отталкивание). Определена зависимость необходимой для разжижения концентрации разработанной добавки от минерального состава глинистого компонента в шликере. Установлено, что предложенная добавка эффективно разжижает и уменьшает тиксотропное упрочнение полиминеральных глинистых суспензий.

Проведенными рентгенофазовыми и электронно-микроскопическими исследованиями оптимальных образцов установлено наличие в материале муллита различных форм и степени совершенства: образованного глинистым компонентом призматического (с размером кристаллов 0,4ч1,0 мкм) и игольчатого микрокристаллического (с размером кристаллов 0,05ч0,3 мкм), образующего обширные скопления переплетенных кристаллических новообразований, наполняющих стеклофазу.

На основе дилатометрических исследований оптимальных образцов и изучения процесса спекания модельных керамогранитных масс рекомендован скоростной режим обжига с максимальной температурой 1170 °С термообработки и общей продолжительностью 50 минут.

Комплексное использование разработок позволит использовать резервы предложенной энергосберегающей технологии керамогранита.

Ключевые слова: природное минеральное сырье, сырьевая база, процессы спекания, кварц-полевошпатовые материалы, плотноспеченная керамика, модификация расплава, самоармированная стеклофаза, форсированный обжиг, энергосберегающая технология.

Firsov K. N. Ceramic granite on the basis of quartz-feldspars from the Priazovskiy crystalline core-area. Typescript.

A thesis for the academic degree of the Candidate of Technical Sciences in Speciality 05.17.11 - the Technology of Refractory Non-Metallic Materials. - National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2010.

This thesis deals with the development of mixture compositions and the ceramic granite technology based on domestic raw quartz-feldspars from the Priazovskiy crystalline core-area.

Comprehensive research into processing properties of quartz-feldspar materials corroborates the choice of fluxing raw materials to manufacture ceramic granite in light shades. On the basis of the analysis of the poly-component system $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ it is recommended to use the area within the tetrahedron $\text{A}_3\text{S}_2-\text{NAS}_6-\text{KAS}_6-\text{S}$ to design ceramic granite mixtures with the firing temperatures up to 1200 °C.

To achieve the maximum sintering level of mixtures based on clays with different mineral content it is necessary to respect certain values of the flux potassium module and introduction of dolomite additives, which ensures a faster formation of the liquid phase and creates conditions for its uniform mass crystallization in the environment of forced firing at lower temperatures. The research determined mathematical models for dependence of the basic ceramic granite properties on the mixture composition and firing temperatures when clays with different mineral content are used.

A fluxing ingredient was developed, and it significantly reduces the humidity of polymineral clay dispersions and stabilizes their rheological properties. It is recommended to use the fast mode of ceramic granite firing at the reduced temperature of 1170 °C and total duration of 50 minutes. The integrated use of these solutions will allow exploiting the reserves of the proposed energy-saving technology of ceramic granite.

Keywords: natural mineral raw materials, raw materials sources, sintering processes, quartz-feldspar materials, densely sintered ceramics, melt modification, self-reinforced vitreous, forced burning, energy-saving technologies.

Відповідальний за випуск
д.т.н., проф. кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХП”
Пітак Я. М.

Підписано до друку 30.04.2010 р. Формат 60x84/16.
Папір офсетн. Друк – різнографічний. Умовн. друк. арк. 0,9
Гарнітура Times New Roman. Наклад
100 прим. Замовлення №

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.

Свідоцтво № 04058841 Ф0050331 від 21.03.2001 р.

61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16
