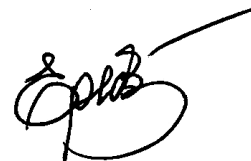


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"**

**Федоренко Олена Юріївна**



УДК 666.63

**ЩІЛЬНОСПЕЧЕНА КЕРАМІКА ПОЛІФУНКЦІОНАЛЬНОГО  
ПРИЗНАЧЕННЯ З ПОНИЖЕНОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ СИНТЕЗУ**

спеціальність 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Харків-2012

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України.

**Науковий  
консультант:**

доктор технічних наук, професор  
**Рищенко Михайло Іванович,**  
Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів,  
скла та емалей

**Офіційні опоненти:**

доктор технічних наук, професор  
**Голеус Віктор Іванович,**  
Український державний хіміко-технологічний  
університет, м. Дніпропетровськ,  
проректор з науково-педагогічної роботи,  
завідувач кафедри хімічної технології кераміки та скла

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

доктор технічних наук, професор  
**Геворкян Едвін Спартакович,**  
Українська державна академія залізничного транспорту,  
м. Харків,  
професор кафедри матеріалів та технології  
виготовлення виробів транспортного призначення

Захист відбудеться «01» листопада 2012 р. о 12<sup>00</sup> 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 ознайомитися в бібліотеці Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» за адресою: 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.

Автореферат розісланий «28» вересня 2012 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Шабанова Г.М.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Характерною ознакою сьогодення є зростання ролі щільноспечених керамічних матеріалів з високою термостійкістю, механічною міцністю, хімічною стійкістю, використання яких дозволяє вирішувати складні технічні задачі в багатьох секторах промислового виробництва. Втім висока енергоємність традиційного керамічного виробництва обумовлює необхідність створення та впровадження енергоощадних технологій таких матеріалів.

Розробка новітніх енергоефективних керамічних матеріалів вимагає створення загальної концепції та принципів отримання кераміки максимальним рівнем спікання та заданим фазовим складом при знижених температурах синтезу. В цьому контексті першочерговою є розробка наукових основ керування процесами структуро- та фазоутворення щільноспечених матеріалів, формування яких відбувається в присутності значної кількості рідкої фази. Вирішення цієї проблеми полягає в теоретичному обґрунтуванні та дослідженні особливостей перебігу вказаних процесів в умовах низькотемпературного синтезу, визначенні принципів регулювання фазового складу щільноспеченої кераміки на основі відомостей про фазові рівноваги в багатокомпонентних системах оксидів та встановленні фізико-хімічних закономірностей формування виробів різного функціонального призначення з комплексом високих експлуатаційних властивостей.

На сьогодні накопичено суттєвий науковий і практичний досвід інтенсифікації процесів твердофазового синтезу кераміки за рахунок використання мінералізуючих добавок. Проте проблема одночасної активації процесів рідкофазового спікання та фазоутворення залишається актуальною, оскільки її вирішення дозволить суттєво зменшити енергоємність технології, що є необхідною умовою для збереження за щільноспеченою керамікою провідних позицій серед матеріалів будівельного, технічного і побутового призначення. Створення нового конкурентоспроможного класу енергоефективних щільноспечених матеріалів має базуватись на комплексному використанні природної і техногенної сировини, що дозволить розширити сировинну базу виробництв щільноспеченої кераміки за рахунок залучення вітчизняних сировинних ресурсів та виключити залежність українських виробників від імпорту кварц-польовошпатових матеріалів (КПШМ).

Все вищеозначене відбиває сенс актуальної науково-практичної проблеми створення науково обґрунтованої методології низькотемпературного синтезу щільноспеченої кераміки із заданим фазовим складом та розробки на її основі енергоощадних технологій високоякісних керамічних виробів різного функціонального призначення, що й визначило напрямок досліджень дисертаційної роботи.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась згідно з планом науково-дослідної діяльності кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» в 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), «Розроблення ре-

сурсозаощаджуючої технології створення керамічних матеріалів з використанням нових видів вітчизняної мінеральної сировини» (ДЗ/492–2009), в яких здобувач була відповідальним виконавцем. Як науковий керівник здобувач очолювала господарчі НДР «Дослідження глинистої сировини та розробка складів керамічних мас для отримання архітектурно-фасадних лицьових і клінкерних виробів будівельної кераміки» (ТзОВ «Євротон», м. Луцьк), «Дослідження фізико-хімічних і технологічних властивостей глинистої сировини стосовно перероблюючого та формуючого обладнання підприємства-замовника (АТЗТ «Завод «Червоний жовтень», м. Харків «Оптимізація складів мас для виробництва стінової кераміки ХФ ЗАТ «СБК» (ЗАТ «Слобожанська будівельна кераміка», м. Харків).

**Мета і задачі досліджень.** Метою дисертаційної роботи є розв'язання науково-практичної проблеми створення наукових основ та розробки енергоощадних технологій щільноспечених керамічних виробів різного призначення на ґрунті фізико-хімічних закономірностей і технологічних принципів отримання матеріалів з регульованим фазовим складом при пониженій температурі термообробки.

Для досягнення зазначеної мети поставлені задачі:

- узагальнення накопиченого досвіду в галузі створення щільноспечених виробів різного призначення на основі природної і техногенної сировини; обґрунтування вибору базової багатокомпонентної системи для розробки керамічних мас, які забезпечують отримання щільноспечених виробів різного функціонального призначення з комплексом заданих властивостей при температурі  $1150 \div 1200$  °С;

- обґрунтування можливості отримання нефритованих знепрозорених полив з температурою формування  $1150 \div 1200$  °С на основі системи  $RO - Al_2O_3 - SnO_2 - SiO_2$  (де  $RO - CaO, BaO, ZnO$ ) на основі дослідження її підсистем  $BaO - Al_2O_3 - SnO_2, ZnO - Al_2O_3 - SnO_2$ ; визначення області оксидних композицій, які задовольняють заданим вимогам;

- дослідження та аналіз взаємозв'язку особливостей хіміко-мінерального складу і технологічних властивостей різних геохімічних типів КПШМ України, а також техногенних відходів;

- розробка критеріїв оцінки придатності вітчизняних КПШМ для отримання щільноспеченої кераміки; створення методу прогнозування флюсуючої здатності КПШМ для визначення ефективності їх використання в різних керамічних технологіях з урахуванням умов термообробки виробів;

- вибір найбільш ефективних плавнів з числа дослідженої кварц-польовошпатової сировини (КПШС) для використання в технології клінкерних керамічних виробів, плиток для підлоги, керамограніту, господарчо-побутового, санітарно-технічного та хімічно-стійкого фарфору;

- обґрунтування вибору добавок для інтенсифікації процесів спікання і фазоутворення кераміки при температурі до  $1200$  °С; вивчення дії малих добавок на процеси формування щільноспечених керамічних матеріалів в умовах швидкісного і тривалого випалу; визначення виду і оптимальної концентрації добавок для конкретних умов виробництва;

- розробка композиції мас та полив, які дозволяють отримати вироби з максимальним рівнем спікання та комплексом заданих експлуатаційних і естетичних властивостей в умовах однократного випалу при зниженій температурі;

- встановлення фізико-хімічних закономірностей формування структури і фазового складу щільноспеченої кераміки і глазурних покриттів у взаємозв'язку з основними властивостями, що обумовлюють якість виробів;
- розробка ресурсо- та енергоощадних технологій щільноспеченої кераміки різного функціонального призначення з використанням вітчизняної КПШС та відходів гірничо-видобувної промисловості;
- реалізація результатів досліджень в умовах промислового виробництва та у навчальному процесі.

*Об'єкт дослідження* – процеси спікання та фазоутворення при виготовленні щільноспеченої кераміки з природної і техногенної сировини.

*Предмет дослідження* – фізико-хімічні закономірності формування фазового складу, структури та властивостей щільноспеченої кераміки різного призначення з заданим комплексом експлуатаційних характеристик при знижених температурах випалу.

**Методи дослідження.** Дослідження будови оксидних систем здійснювалось із залученням сучасних методів вивчення багатокомпонентних систем: термодинамічного, геометро-топологічного, фізико-хімічного. Прогнозна оцінка флюсоуючої здатності КПШС здійснювали із залученням комплексу фізико-хімічних розрахунків в системах породоутворюючих оксидів згідно положень фізичної хімії і термодинаміки силікатів. Радіаційні властивості природних сировинних матеріалів визначали з використанням гама-спектроскопії. Дослідження реологічних властивостей керамічних шлікерів проводили з використанням метода ротаційної віскозиметрії. Фізико-механічні, експлуатаційні та естетичні властивості розроблених матеріалів визначались згідно з діючими ДСТУ та міжнародними стандартами ISO. Дослідження процесів фазоутворення, структури та фазового складу розроблених матеріалів здійснювалось з використанням взаємодоповнюючих методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектрального, електронно-мікроскопічного, петрографічного та хімічного. Кількісний фазовий склад розроблених матеріалів визначався за даними РФА з використанням методу внутрішнього стандарту. Обробка експериментальних даних та оптимізація складів керамічних мас та полив виконувалась з використанням методів математичної статистики та планування експерименту. При визначенні залежностей між показниками властивостей та технологічними параметрами використовувались методи кореляційного та регресійного аналізу. Дослідження здійснювались з використанням сучасного обладнання кафедри, а також приладів та лабораторного устаткування УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного, Інституту монокристалів НАН України, Північного державного регіонального геологічного підприємства, НДІ гігієни праці та профзахворювань ХНМУ, ГП «НДТІ» ім. Я.Є.Осади, Української державної академії залізнодорожного транспорту, Російської економічної академії ім. Плеханова, Вісмарської вищої школи (Німеччина).

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

- теоретично обґрунтована можливість синтезу щільноспечених керамічних матеріалів при температурі до 1200 °С, яка базується на нових даних щодо будови системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  в області існування польових шпатів; визначені принципи проектування композицій керамічних мас низькотемпературного спікан-

ня в умовах форсованої та тривалої термообробки та визначені відповідні області системи, перспективні для отримання щільноспечених матеріалів при температурі до 1200 °С при різній тривалості випалу;

- вперше проведені теоретичні дослідження субсолідусної будови систем  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ : здійснено їх триангуляцію, встановлені геометро-топологічні характеристики та побудована поверхня ліквідусу; на основі отриманих даних визначено області композицій для синтезу знепрозорених полив;

- розширено уяви про фізико-хімічні і технологічні фактори, що обумовлюють інтенсивність рідкофазового спікання кераміки, до яких відносяться структура та властивості розплаву, утвореного при термообробці виробів; встановлені кількісні та якісні характеристики розплаву (кількість, в'язкість; поверхневий натяг та ін.), які визначають необхідні і достатні умови досягнення максимального рівня спікання керамічного матеріалу при пониженій температурі синтезу (1150÷1200 °С) без ознак високотемпературної деформації;

- розроблено методику прогнозування оцінки флюсуючої здатності КПШМ, яка базується на аналізі кількісних і якісних характеристик плавлення цих матеріалів та дозволяє визначати ефективність їх використання як флюсуючої складової керамічних мас для заданих умов термообробки; аргументовано систему розроблених в роботі критеріїв, за якими визначається придатність плавнів для використання в конкретних керамічних технологіях;

- обґрунтовано та реалізовано методологію одержання щільноспечених керамічних виробів з регульованим фазовим складом при використанні комплексних добавок, які відіграють роль активаторів спікання та фазоутворення; встановлено, що роль Са-Mg-вмісних добавок полягає у прискореному утворенні розплаву, зменшенні його в'язкості та поверхневого натягу при зниженій температурі випалу; роль мінералізуючих добавок визначається енергетичними характеристиками елементів та виявляється: для Fe(Cr,Ti)-вмісних добавок – у зниженні температури утворення муліту за рахунок формування твердих розчинів; для Sn(Co,Cu)-вмісних добавок – у створенні умов для перерозподілу в розплаві іонів та формування сиботаксичних угруповань фаз, кристалізація яких є найбільш енергетично вигідною;

- із залученням сучасних фізико-хімічних методів аналізу визначено кількісний фазовий склад щільноспечених матеріалів; встановлено, що в залежності від виду та кількості комплексних добавок при температурі 1150÷1200 °С в матеріалах утворюються муліт (~ 14÷21 об.%) , кордієрит (~ 8÷10 об.%), магнеєва шпінель (~ 5 об. %), кварц (~22÷25 об.%) та склофаза, насичена оксидами алюмінію, магнію, кальцію, що обумовлює максимальний рівень спікання, високу міцність, хімічну стійкість та термостійкість виробів.

**Практичне значення одержаних результатів** для керамічної галузі. Наукові основи низькотемпературного синтезу щільноспеченої кераміки склали підґрунтя для створення матеріалів з регульованим структуро- та фазоутворенням, що відкриває нові перспективи для реалізації резервів енергоощадження та комплексного вирішення проблем вітчизняних виробництв фарфору різної номенклатури і будівельної кам'яної кераміки.

З використанням отриманих в роботі даних про субсолідусну будову системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  створена її 3D-модель, яка спрощує аналіз структури

внутрішніх областей системи, та відкриває нові можливості для проектування композицій із заданим фазовим складом.

Запропонована методика оцінки флюсоуючої здатності КПШМ дозволяє проводити науково обґрунтований мобільний прогноз поведінки плавнів в заданих температурних умовах термообробки та здійснювати аргументований вибір флюсоуючого компоненту мас з урахуванням особливостей конкретної технології.

Визначено склад і технологічні властивості альтернативної алюмосилікатної сировини (пегматитів, сієнітів, малозалізистих гранітів, лужних каолінів, кварц-польовошпатових пісків, глин) більш ніж 30 родовищ, а також техногенних матеріалів, що утворюються при промисловому видобуванні, переробці та збагаченні корисних копалин. Визначено перспективні області застосування досліджених сировинних матеріалів та встановлено умови отримання з їх використанням щільноспеченої кераміки різного призначення.

Створена база даних, яка містить цінні відомості щодо вітчизняної КПШС та надає можливості здійснювати пошук і ґрунтовний вибір природних плавнів у відповідності до вимог конкретної технології з урахуванням цін та територіального розміщення родовища. Ця інформація є важливою для вітчизняних виробників будівельної, побутової і технічної кераміки та спеціалістів в області матеріалознавства.

Розроблені ресурсо- і енергозберігаючі технології керамічного клінкеру, керамограніту, господарчо-побутового, санітарно-технічного і хіміко-лабораторного фарфору, які успішно пройшли промислову апробацію. Запропоновано ряд технічних рішень щодо складів керамічних мас і полив для отримання щільноспечених керамічних виробів різного функціонального призначення, а також спеціальних добавки, що поліпшують якість виробів, оригінальність яких підтверджена 11 патентами України на корисну модель. Впровадження результатів дисертаційної роботи дозволить вітчизняним підприємствам-виробникам щільноспеченої кераміки відмовитись від імпорту польовошпатових матеріалів та отримати економічний ефект за рахунок зниження собівартості виробів завдяки економії енергоресурсів та використанню вітчизняної природної і техногенної кварц-польовошпатової сировини.

Позитивні результати, набуті при тестуванні розробок в умовах ТзОВ «Керамейя» (м. Суми), ТзОВ «Євротон» (м. Новий Розділ), ТОВ «Баранівський фарфоровий завод» (смт Баранівка Житомирської обл.), ТОВ «Укрполімідь» (м. Луцьк), ТОВ «Мінерали Донбасу» (м. Краматорськ), ЗАТ «Zeus Ceramic» (м. Слов'янськ) свідчать про ефективність створених технологій. Очікуваний сумарний ефект від впровадження розробок на вітчизняних підприємствах по виготовленню щільноспечених керамічних виробів становить близько 17 млн. грн.

Результати досліджень впроваджено в навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» при викладанні спеціальних дисциплін та підготовці бакалаврів, спеціалістів і магістрів за спеціальністю 05130104 «Хімічні технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів».

**Особистий внесок здобувача.** Наукові положення та результати, викладені в дисертаційній роботі та винесені на захист, отримані особисто здобувачем. Серед них: систематизація існуючої інформації щодо процесів формування та сучасного погляду на резерви енергоощадження в технології щільноспеченої кераміки різного функціонального призначення; визначення цілі, постановка задач досліджень; ви-

сунення робочої гіпотези щодо способу досягнення максимального рівня спікання та регулювання фазового складу керамічних матеріалів в умовах низькотемпературного синтезу; безпосередня участь у проведенні фізико-хімічних досліджень багатоконпонентних систем, які складають базу для розробки низькотемпературних керамічних мас і нефритованих полив; інформаційний аналіз вітчизняної бази КПШС та перспектив використання регіональних джерел сировини і техногенних матеріалів при виготовленні щільноспечених керамічних виробів; розробка та реалізація методики оцінки флюсуючої здатності КПШМ та прогнозування ступеню спікання керамічних мас при заданих температурних умовах; розробка програм досліджень та забезпечення їх реалізації; математична обробка, аналіз, узагальнення та інтерпретація отриманих результатів, формулювання висновків; наукове обґрунтування принципів створення енергоощадних технологій щільноспечених керамічних виробів, проведення лабораторних і промислових випробувань, надання технологічних рекомендацій та їх промислова реалізація.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення дисертаційної роботи доповідались на: Міжнародній науково-технічній конференції (МНТК) «Qualität und bewertung in der bauwerkssanierung» (м. Росток, Німеччина, 2002 р.); Міжнародній науково-практичній конференції «Сучасні керамічні матеріали та вироби» (м. Київ, 2006 р.); МНТК «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии» (м. Белгород, Росія, 2007 р.); науково-практичній нараді «Сировинна база для виробництва фарфору, фаянсу, будівельної кераміки та скла. Розвиток керамічного виробництва» (м. Гурзуф, 2008 р.); Міжнародній науково-практичній виставці-конференції «Совершенствование производства изделий санитарной керамики» (м. Пологи, 2008 р.), МНТК «Технологія та застосування вогнетривів і технічної кераміки у промисловості» (м. Харків, 2008–2011 рр.); II Семинар-совещании ученых, преподавателей, ведущих специалистов «Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии» (м. Белгород, Росія, 2009, 2010 рр.); МНТК «Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов» (м. Мінськ, Білорусь, 2009 р.); XII науковій конференції «Львівські хімічні читання» (м. Львів, 2009 р.); XVII МНТК «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я» (м. Харків, 2009-2011 рр.); МНТК «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (м. Мінськ, Білорусь, 2010 р.) та МНТК «Фізико-хімічні проблеми в технології тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» (м. Харків, 2010 р.); III-й Міжнародній технічній конференції виробників кераміки "Мир кераміки без границ" (м. Слов'янськ, 2010 р.); XVIII МНТК «УкрВОДГЕО» (м. Бер-дянськ, 2010, 2011 рр.); Українській науково-технічній конференції з міжнародною участю «Фізико-хімічні проблеми в технології неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Дніпропетровськ, 2011); МНТК «Иновационные материалы и технологии» (м. Белгород, Росія, 2011); МНТК «Abdichten im Holz-und Bautenschutz: B+B Forum Bautenschutz» (м. Вісмар, Німеччина, 2011); VII Міжнародній науково-практичній конференції «Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami» (м. Пшемишль, Польща, 2011); VIII Міжнародній науково-практичній конференції «Věda a technologie: krok do budoucnosti» (м. Прага, Чехія, 2012).



Робота доповідалась та обговорювалась на науково-методичному семінарі кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХП» та міжкафедральних наукових зборах в ДВНЗ "УДХТУ" (м. Дніпропетровськ).

**Публікації.** Основні положення і наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 63 наукових працях, серед них: 2 монографії у співавторстві, 37 статей у фахових наукових виданнях України, 11 патентів України на корисну модель та 13 текстів і тез доповідей.

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 8 розділів, висновків, списку використаних джерел, додатків. Загальний обсяг дисертації становить 541 сторінка, з них – 79 рисунків по тексту, 53 рисунки на 52 окремих сторінках, 51 таблиця по тексту, 38 таблиць на 44 окремих сторінках, 11 додатків на 32 сторінках; списку використаних джерел з 395 найменувань на 50 сторінках.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, сформульовано мету і задачі, об'єкт, предмет та методи дослідження, розкрито наукову новизну та практичне значення роботи, особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

**Перший розділ** присвячено аналізу питань, які визначають розв'язання проблеми створення теоретичних основ та розробки енергоефективних технологій щільноспечених керамічних виробів різного функціонального призначення. Надана характеристика сучасного стану вітчизняного виробництва щільноспечених керамічних виробів та визначено резерви енергозаощадження. Обґрунтовано необхідність розробки композицій мас низькотемпературного спікання та нефритованих полив, використання яких дозволить отримати якісні вироби при одночасному зменшенні витрат палива за рахунок зниження температури, виключення фриткування та скорочення циклу термообробки.

В аналітичному огляді простежено процеси, що супроводжують одержання матеріалів з максимальним рівнем спікання та проаналізовано технологічні чинники, які обумовлюють процеси фазоутворення. Зокрема визначені механізми спікання та утворення мулітової фази, проаналізовано вплив різних добавок на інтенсифікацію цих процесів. Вивченню впливу мінералізаторів на процеси спікання та фазоутворення кераміки присвячені роботи П.П. Буднікова, Г.М. Масленікової, В.Ф. Павлова та ін. Останнім часом проводилось детальне і систематичне вивчення цього питання українськими вченими: А.А. Пащенко, Я.І. Вахулою, М.М. Гівлюдом, Л.П. Черняком, І.В. Ємченко. Накопичений досвід інтенсифікації спікання та фазоутворення свідчить про те, що максимальний вплив на утворення муліту при зниженій температурі досягається в результаті комплексної дії мінералізуючих добавок, що реалізують різні механізми формування кристалічної фази, однак вплив таких добавок на фазоутворення кераміки на основі глин різного мінерального складу ще недостатньо вивчено. Також показано, що з початком поглибленого вивчення процесів отримання щільноспеченої кераміки відбувається розвиток уяви про роль будови та властивостей розплаву при формуванні структури та фазового складу матеріалів.

Спираючись на роботи Л.Н. Баженової, Н.І. Безбородько, І.Г. Сагайдака, Ю.Ю. Юрка, И.Д. Царовського, К.І. Літовченка, які досліджували польовошпатвмісні породи Українського кристалічного щита, розкрито перспективи використання вітчизняної КПШС у виробництві щільноспеченої кераміки. У наукових працях детально розглядаються питання морфології, петрографії і геохімії природних лужних алюмосилікатів, проте досі не вирішено питання щодо критеріїв та методів оцінки ефективності їх використання в залежності від технологічних особливостей виробництва різних видів кераміки.

Проаналізовано відомості щодо будови багатокомпонентних оксидних систем, які є базовими для створення щільноспечених керамічних мас та знепрозорених полив із зниженою температурою формування; обґрунтована перспективність використання області системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , яка містить фази польових шпатів; показана необхідність дослідження олововмісних систем, що містять лужноземельні оксиди, як основи для створення нефритованих знепрозорених полив.

На підставі аналізу розглянутих питань визначено напрямки досліджень, спрямованих на розв'язання науково-практичної проблеми створення теоретичних основ і розробки енергоефективних технологій щільноспечених керамічних виробів різного функціонального призначення, орієнтованих на використання регіональних джерел КПШС.

**В другому розділі** наведена характеристика сировинних матеріалів та обґрунтовано вибір методів досліджень, використаних в роботі. Склад та властивості вітчизняної КПШС визначено із залученням хімічного, петрографічного, рентгенофазового та гамма-спектрометричного методів досліджень. Для прогнозу оцінки флюсууючої здатності КПШМ використана розроблена методика, що базується на графоаналітичних розрахунках в системах породоутворюючих оксидів. Дослідження процесів формування матеріалів здійснено з використанням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу (рентгенофазового, диференційно-термічного, ІЧ-спектрального, електронно-мікроскопічного). Кількісне визначення кристалічних фаз здійснено за методом внутрішнього стандарту. Формувальні властивості керамічних мас визначено методами фізико-хімічної механіки дисперсних систем з використанням пластометрів П.А.Рєбіндера і Д.М. Толстого. Дослідження реотехнологічних властивостей керамічних шлікерів здійснено із залученням ротаційного віскозіметра Brookfield DV-II+Pro та віскозіметра Енглера. Властивості готових виробів визначено згідно діючих стандартів: експлуатаційні властивості плитки для підлоги (за ДСТУ БВ.2.7-117: 2002), керамограніту (за ГОСТ 6787-2001 та ISO 13006), клінкерних виробів (за ДСТУ Б В.2.7-245: 2010); кислототривких виробів (за ДСТУ Б В.2.7-265: 2011 та ДСТУ Б В.2.7-255: 2010); експлуатаційні та естетичні характеристики побутового фарфору (за ГОСТ 28390-89), санітарно-технічного фарфору (за ДСТУ Б В. 2.5-8-96), хіміко-лабораторного фарфору (за ГОСТ 9147-80). Визначення кольорових характеристик виробів здійснено на спектрофотометрі Chroma meter CR-410; стійкість матеріалів до біозараження досліджено з використанням пульсамплітудного флуорометру Imaging-РАМ. Розробку мас та полив виконано із залученням методів математичного планування (планів Шефе, ПФЕ) та статистичної обробки даних. Представлені використані розрахункові методики, висвітлені результати попередніх досліджень та сформульована робоча гіпотеза.

У третьому розділі наведено результати досліджень, спрямованих на розробку принципів проектування сировинних композицій з використанням вітчизняної КПШС, застосування яких забезпечує отримання виробів з максимальним рівнем спікання при температурі випалу до 1200 °С. Представлені результати досліджень будови систем, які були обрані за основу при теоретичному обґрунтуванні вибору комбінацій фаз, що використовувались при розробці керамічних мас низькотемпературного спікання та нефритованих полив.

З урахуванням здійснених уточнень будови системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  створено 3D модель її області (рис. 1а), що містить фази польових шпатів, та побудовано топологічний граф, що відображає їх взаємозв'язок (рис. 1б). Отримані дані використані для побудови перетинів системи з вмістом  $\text{SiO}_2 = 60, 65$  та  $70$  мас.%, які обмежують область системи, де локалізовані оксидні композиції, перспективні для отримання щільноспечених керамічних матеріалів різного функціонального призначення.

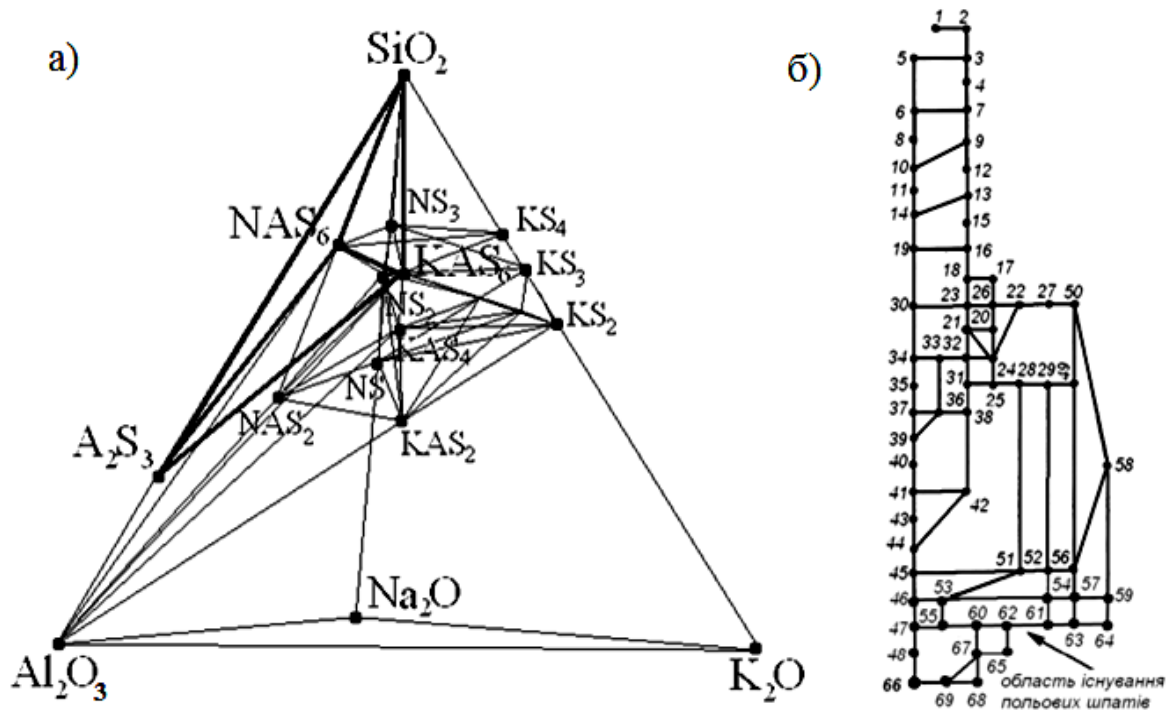


Рис. 1. 3D-модель дослідної області системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (а) та уточнений геометро-топологічний граф (б)

Розраховано геометро-топологічні характеристики елементарних політопів вказаної області системи та визначено їх евтектики. Порівняльний аналіз температур евтектик, елементарних об'ємів та ступені асиметрії тетраедрів дозволив визначити тетраедри № 48 та № 66, що відповідають вимогам низькотемпературного синтезу щільноспечених керамічних матеріалів, а саме: забезпечують при 1150÷1200 °С активне утворення розплаву та формування мулітової фази, що армує склофазу, запобігає високотемпературній деформації виробів та позитивно впливає на їх експлуатаційні властивості. Значно більший об'єм та дещо нижчий ступінь асиметрії 66-го тетраедру свідчить про технологічність композицій, які йому належать, що є гарантією забезпечення відповідності проектового складу матеріалу кон-

центраційної області даного тетраедру і, отже, відтворності фазового складу і властивостей продуктів термообробки.

З'ясовано, що внутрішня область тетраедру № 66 характеризується наявністю значної кількості евтектик: бінарних (між альбітом і лейцитом (1075 °C), між лейцитом і кварцом (1150 °C), між ортоклазом і кварцом  $\text{SiO}_2$  (990 °C) між альбітом і кварцом (1062 °C)); потрійних (між лейцитом, ортоклазом і мулітом, (1140 °C), між мулітом, альбітом і кварцом (1050 °C), між ортоклазом, мулітом, і кварцом (985 °C)) і чотирьохкомпонентної (між мулітом, альбітом, ортоклазом і кварцом (1039 °C)). В свою чергу тетраедри №№ 48, 67, 68, 69, прилеглі до тетраедра № 66, мають низькотемпературні евтектики, що локалізовані поблизу його граней  $\text{NAS}_6 - \text{KAS}_6 - \text{S}$  та  $\text{NAS}_6 - \text{KAS}_6 - \text{A}_3\text{S}_2$ . Ґрунтуючись на цих даних зроблено висновок про доцільність проектування складів мас щільноспечених керамічних виробів із зниженою температурою випалу за умов швидкісних та тривалих режимів термообробки у вказаних областях тетраедру № 66 (рис. 2).

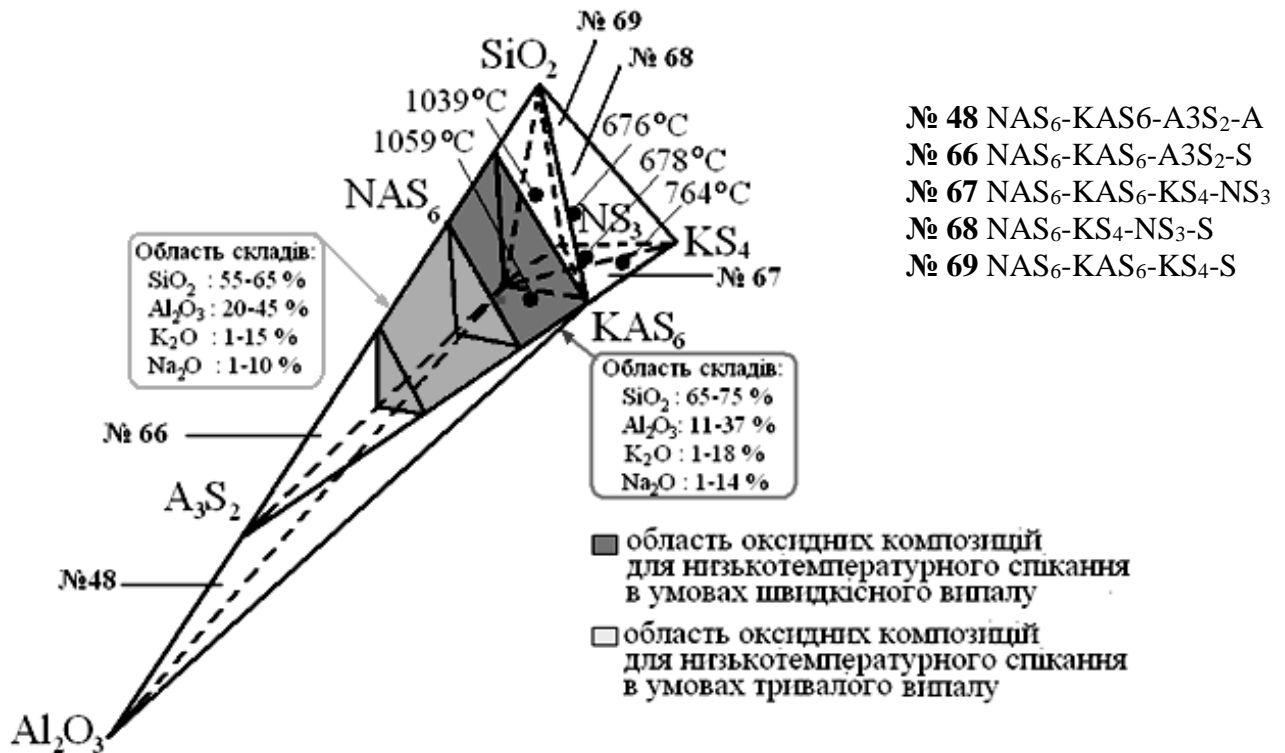


Рис. 2. Области оксидних композицій для отримання мас низькотемпературного спікання

При цьому область оксидних композицій мас, призначених для швидкісної термообробки знаходиться в межах ділянки тетраедру, яка наближена до зони розташування евтектик, оскільки умови форсованого випалу вимагають швидкого утворення рідкої фази для інтенсивного спікання матеріалу за короткий час.

Для розробки знепрозорених нефритованих полив досліджувались олововмісні системи, до яких входять лужноземельні оксиди ( $\text{RO} - \text{CaO}, \text{BaO}, \text{ZnO}$ ), здатні стабілізувати кристалізацію каситериту, як ефективного глушника з показником заломлення ( $N_c = 2,1$ ). Як було встановлено на етапі аналітичних досліджень, відомості щодо будови таких систем вкрай обмежені, наявні лише часткові дані щодо систем  $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  та  $\text{CaO} - \text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$ . Тому для отримання необхідної інформації

ції здійснено вивчення взаємодії сполук систем  $RO - Al_2O_3 - SnO_2$ , (де  $RO - BaO, ZnO$ ), стабільних до  $1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Розраховані невідомі термодинамічні константи орто-станату цинку та станатів барію ( $\Delta H_{298}^0, \Delta S_{298}^0, \Delta G_{298}^0, C_p = f(T)$ ) та сформована термодинамічна база даних, з використанням яких визначено парні взаємодії фаз та проведена тріангуляція систем. Для встановлених елементарних трикутників розраховані евтектики, елементарні об'єми та ступені асиметрії. З використанням отриманих даних побудовані діаграми стану систем та їх топологічні графи (рис. 3).

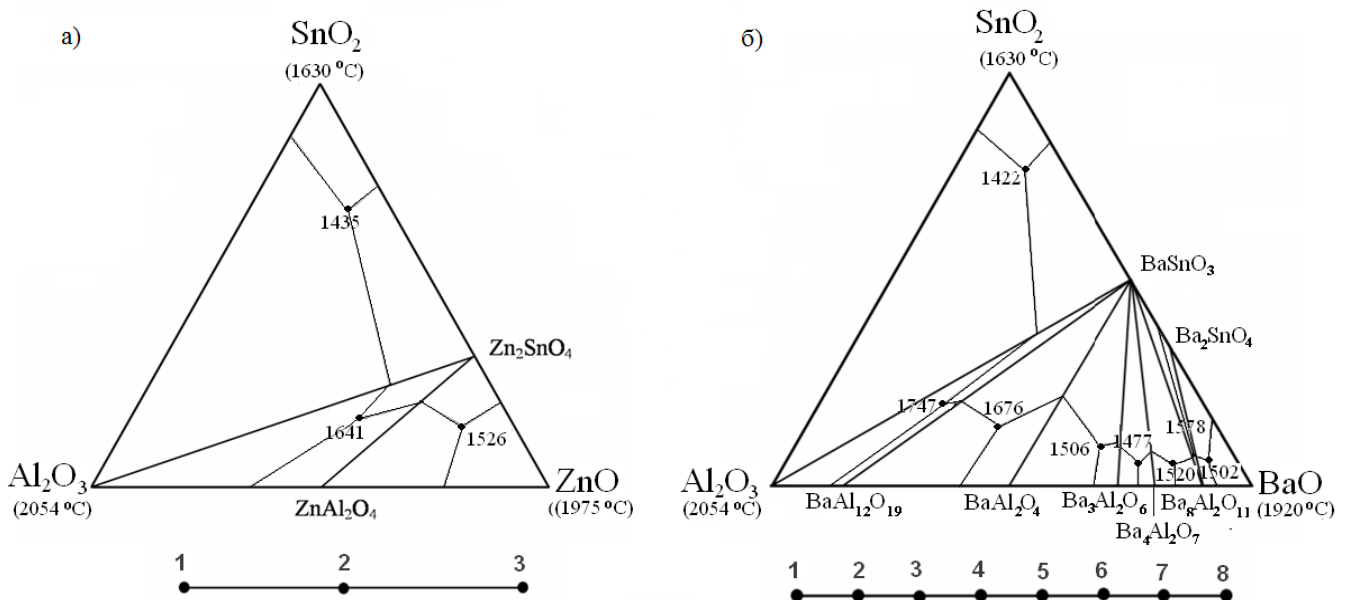


Рис. 3. Субсолідусна будова і топологічні графи взаємозв'язку елементарних тетраєдрів систем  $ZnO - SnO_2 - Al_2O_3$  (а) та  $BaO - SnO_2 - Al_2O_3$  (б)

Встановлено, що більш низькотемпературні евтектики розташовуються в обох системах поблизу ребер  $SnO_2 - RO$ . Евтектичні температури перевищують температуру випалу щільноспеченої кераміки ( $1150\div 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ), що обумовлює необхідність введення до складу оксидних композицій легкоплавких лужних оксидів, як однієї з умов для отримання нефритованих олововмісних полив із заданою температурою формування.

Враховуючи, що в присутності лужних оксидів відбувається активне розчинення каситериту, вміст оксидів  $CaO, ZnO, BaO$  у складі полив має бути достатнім для стабілізації цієї кристалічної фази. В подальшому з використанням одержаних даних та відомостей з наукових джерел інформації шляхом прогнозування структурних характеристик склокомпозицій ( $f_{Si}, K_{кр}$ ), розрахунків температури їх формування та властивостей, визначені області складів нефритованих знепрозорених полив в системі  $R_2O - RO - Al_2O_3 - SiO_2 - SnO_2$  (де  $R_2O - Na_2O, K_2O$ ;  $RO - CaO, ZnO, BaO$ ).

**Четвертий розділ** присвячений розробці методології визначення придатності КПШС для отримання різних видів щільноспеченої кераміки при знижених температурах синтезу. Відмінності в морфології і хіміко-мінеральному складі КПШМ, обумовлюють істотну різницю їх основних технологічних властивостей і викликають необхідність аргументованого вибору найраціональнішої області застосування

у кожному конкретному випадку. Науково-обґрунтоване використання вітчизняних ресурсів КПШМ передбачає визначення критеріїв ефективності плавнів, що відображають особливості технологій, які суттєво відрізняються за температурно-часовими умовами термообробки виробів.

Для вирішення цієї задачі створена методика прогнозування оцінки флюсувальної здатності КПШС, як основного критерію ефективності їх використання в різних керамічних технологіях. В основу покладено графо-аналітичні розрахунки в системах породоутворюючих оксидів природних плавнів, дозволяє визначити кількісні та якісні характеристики плавлення дослідного матеріалу для заданих температур термообробки. Алгоритм розрахунків передбачає:

- 1) визначення хімічного складу дослідного матеріалу (породи);
- 2) моделювання теоретичного складу реальної багатокомпонентної суміші шляхом приведення до систем основних породоутворюючих оксидів;
- 3) побудову діаграм плавлення моделей матеріалу з використанням комплексу діаграм стану породоутворюючих оксидів;
- 4) графічне визначення температури початку та повного плавлення за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм;
- 5) визначення кількості рідкої фази, що утворюється при заданій температурі термообробки за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм;
- 6) визначення виду та кількості твердих фаз, присутніх в системі при заданій температурі термообробки за даними діаграм плавлення, побудованих з використанням трикомпонентних діаграм;
- 7) уточнення отриманих даних з урахуванням співвідношень компонентів  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  в матеріалі;
- 8) визначення вмісту оксидів, зв'язаних в твердих фазах, які присутні в системі при заданій температурі та уточнення цих даних з урахуванням співвідношень  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  в матеріалі;
- 9) розрахунок хімічного складу розплаву, що утворюється при заданій температурі під час термообробки дослідного матеріалу;
- 10) розрахунок властивостей розплавів, які обумовлюють інтенсивність спікання керамічних виробів (в'язкості, поверхневого натягу, здатності розчиняти тверду фазу тощо) з використанням математичних моделей, які описують залежності «склад-властивості» для скловидних матеріалів.

В розділі також надані результати прогнозування оцінки флюсувальної здатності КПШС 30 вітчизняних родовищ, зокрема пегматитів та продуктів їх збагачення, гранітів, лужних та лужноземельних сієнітів, кварц-польовошпатових пісків, лужних каоолінів, а також відходів, що утворюються при збагаченні та переробці порід.

**П'ятий розділ** присвячено експериментальним дослідженням, спрямованим на визначення технологічних властивостей вітчизняної флюсувальної сировини різних геохімічних типів, а також матеріалів техногенного походження, що утворюються при видобуванні, переробці та збагаченні гірських порід.

Дослідженнями радіаційних властивостей КПШС і техногенної сировини встановлена належність абсолютної більшості цих матеріалів до 1 класу радіаційної безпеки ( $C_{\text{эф}} \leq 370 \text{ Бк} \cdot \text{кг}^{-1}$ ), що свідчить про можливість їх використання як сирови-

ни при виготовленні керамічних виробів широкого вжитку.

Проведені випробування збагачуваності КППШМ з використанням сухої електромагнітної сепарації довели, що збільшення ступеню їх подрібнення та підвищення напруженості магнітного поля позитивно позначається на видаленні домішок. Визначено оптимальні параметри: напруженість поля  $H = 200 \div 225$  А/м; щільність магнітного потоку  $B \sim 1,4$  Т, які дозволяють видаляти маломагнітні включення фемічних мінералів та отримувати продукти із заданим відношенням польовошпатових та кварцової складових. При цьому, якщо сумарний вміст забарвлюючих оксидів в породі не перевищує 4,0 мас. %, їх кількість знижується до рівня, відповідного вимогам до якості КППШС в технології тонкої кераміки.

Дослідження плавкості та високотемпературної в'язкості розплавів КППШМ підтвердили результати прогнозу оцінки їх флюсуючої здатності, які були одержані на попередньому етапі досліджень. В результаті комплексного аналізу відомостей щодо флюсуючої здатності досліджених КППШМ сформульовано критерії вибору плавнів для певних керамічних технологій (табл. 1).

Таблиця 1

**Критерії вибору КППШМ для виготовлення щільноспечених керамічних виробів**

Вид продукції	Відзнаки хімічного складу				Характеристики розплаву при заданій температурі випалу		
	$K_2O + Na_2O$ , мас. %	$K_2O/Na_2O$	$Fe_2O_3$ , мас. %	$CaO + MgO$ , мас. %	кількість розплаву, %	в'язкість, Па·с	поверхневий натяг, Н/м
Керамічний клінкер	$\geq 5$	$2 \div 3,5$	$3 \div 9$	$1 \div 6$	$\geq 40$	$10^{3,7} \div 10^{5,0}$	$\leq 0,4$
Керамогранітна плитка	$\geq 7$	$1,0 \div 2,0$	$\leq 3,5$	$1 \div 3$	$\geq 75$	$10^{3,0} \div 10^{3,7}$	$\leq 0,3$
Фарфор:							
- господарчий	$\geq 8$	$2 \div 3,0$	$\leq 0,2$	$\leq 1,5$	$\geq 90$	$10^{3,7} \div 10^{4,7}$	$\leq 0,3$
- санітарний	$\geq 8$	$2 \div 3,0$	$\leq 0,5$	$\leq 2,5$	$\geq 80$	$10^{3,7} \div 10^{4,7}$	$\leq 0,3$
- лабораторний	$\geq 8$	$2 \div 3,5$	$\leq 0,5$	$\leq 2,5$	$\geq 80$	$10^{3,7} \div 10^{4,7}$	$\leq 0,3$

Отримані дані щодо кількісних та якісних характеристик розплавів, які утворюються при нагріванні КППШМ в межах температур  $1100 \div 1200$  °С, дозволили визначити найефективніші плавні для низькотемпературного синтезу щільноспечених керамічних матеріалів в залежності від виду виробів та умов термообробки:

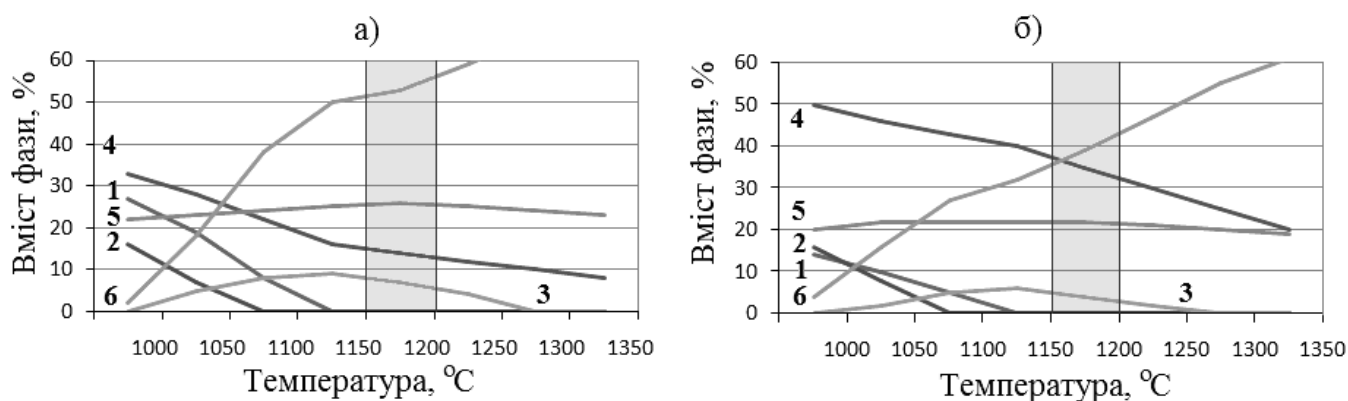
- для отримання щільноспечених виробів в умовах форсованого випалу – красновський та азовський сієніти, новогнатівський пегматит, долинський граніт;
- для виготовлення фарфору – пегматити Грузливецького, Володимирського і Лозуватського родовищ, граніти анадольські, кременівські, грузливецькі; лужні каоліни Майдан-Вільського, Дубровського і Грузливецького родовищ;
- для використання у виробництві клінкерних виробів придатні граніти більшості проявів Приазовського кристалічного масиву, старокримські та хлібодарівські сієніти, відсів, що утворюються при їх переробці; для виготовлення світлозабарвлених клінкерних виробів доцільно використовувати відходи збагачення пегматитів та механічної обробки малозалізістих гранітів.

З використанням отриманої інформації щодо складу та технологічних власти-

востей вітчизняної КПШС створено електронну базу даних «Плавні», яка працює під управлінням системи *IBM DB2 Database v.9* в діалоговому режимі та дозволяє проводити пошук КПШС за основними критеріями, що визначають можливість застосування матеріалів в різних керамічних технологіях у відповідності до вимог конкретного виробництва.

**В шостому розділі** висвітлено дослідження, спрямовані на встановлення фізико-хімічних закономірностей синтезу щільноспечених керамічних матеріалів з регульованим фазовим складом при температурі до 1200 °С. Науково обґрунтовано спосіб проектування складів композицій для отримання щільноспеченої кераміки, який полягає у вивченні поведінки при нагріванні реальних полікомпонентних об'єктів шляхом моделювання їх плавлення і фазоутворення з використанням комплексу діаграм стану елементарних потрійних підсистем, що формують базову багатокомпонентну систему.

Запропонований підхід дозволяє якісно і кількісно оцінити характеристики розплаву, які обумовлюють інтенсивність протікання дифузійних процесів, а отже спікання і фазоутворення матеріалу. Дана методика надає можливості простежити накопичення рідкої фази при нагріванні (рис. 4), завдяки чому ще на етапі проектування визначаються склади мас, що забезпечують утворення необхідної і достатньої кількості рідкої фази для досягнення максимального рівня спікання та виключення високотемпературної деформації виробів в заданих умовах термообробки.



1 – KAS<sub>6</sub>; 2 – NAS<sub>6</sub>; 3 – KAS<sub>4</sub>; 4 – S; 5 – A<sub>3</sub>S<sub>2</sub>; 6 – розплав

Рис. 4. Теоретичний фазовий склад продуктів випалу модельних мас: фарфорової (а) та керамогранітної (б)

Наданий приклад демонструє зміни прогнозного фазового складу матеріалів при нагріванні, за якими можна очікувати появи розплаву на рівні ~30 % та ~50 % при температурі випалу 1150 °С для керамогранітної та фарфорової мас відповідно. Дослідження процесу спікання керамічних мас, що містили різні типи плавнів і глини різного мінерального складу вказують на те, що на початковій стадії (до 1100 °С) ущільнення матеріалу відбувається за рахунок утворення рідкої фази, яка заповнює проміжки між твердими частками та спрощує їх перегрупування. Швидкість спікання на цьому етапі залежить від реологічних властивостей розплаву (в'язкості, поверхневого натягу, змочувальної здатності).

На наступній стадії (вище 1100 °С) спікання матеріалу визначається швидкіс-



тю перекристалізації крізь рідку фазу, про що свідчать значення кінетичного параметру ( $n > 1$ ). При збільшенні експозиції при температурі 1200 °С матеріали досягають максимального ущільнення, підвищується їх міцність, проте підвищена енергія активації спікання пегматит- і граніт-вмісних мас свідчить про доцільність інтенсифікації цього процесу.

Дослідження впливу оксидів кальцію та магнію на температуру плавлення польовошпатових сумішей показало, що в присутності цих оксидів температура плавлення суттєво знижується (рис. 5). Це сприяє більш ранньому утворенню розплаву та пояснюється тим, що CaO та MgO утворюють легкоплавкі евтектики з компонентами маси і одночасно чинять деполімеризуючий вплив на силіцій-кисневий каркас, розриваючи зв'язки Si–O–Si, та зменшуючи в'язкість розплаву, що підтверджено результатами високотемпературної віскозиметрії.

Аналіз структури розплавів за даними ІЧ-спектроскопії продуктів термообробки сумішей дозволив встановити, що дія Ca-Mg-вмісних добавок полягає у деполімеризації розплаву, уповільненні поліморфної трансформації «кремнезем → кристобаліт» та створенні умов для формування мулітової фази за рахунок виникнення у розплаві комплексів Al–O–Si і Al–O–Al, що є складовими кристалічної ґратки муліту. З'ясування впливу хімічного модифікування на спікання керамічних мас підтвердило його ефективність для сировинних композицій на основі глин різного мінерального складу та широкого спектру флюсуючих матеріалів.

Для складів композицій перерізів тетраедру  $NAS_6-KAS_6-A_3S_2-S$  з вмістом  $SiO_2 = 60, 65$  та  $70 \%$ , модифікованих Ca-Mg-вмісною добавкою, проведено термодинамічний аналіз реакцій фазоутворення, який дозволив встановити вірогідність утворення муліту, кордієриту, шпінелі в заданому інтервалі температур та дав підстави для регулювання фазового складу продуктів випалу. Практична перевірка підтвердила результати розрахунків, проте показала, що основним фактором впливу на процеси фазоутворення є будова та властивості розплаву, зокрема його здатність до розвитку сиботаксичних угруповань майбутніх кристалічних фаз, яку можна посилити шляхом введення мінералізаторів. Обґрунтування вибору добавок базувалось на основі аналізу механізмів їх дії та оцінки здатності до трансформації структури розплавів за комплексом кристалохімічних факторів. Вплив комплексних добавок, які містили Ca-Mg-вмісний компонент та один з обраних мінералізаторів (CuO, CoO,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$ ), на структуру та фазовий склад матеріалів досліджували з використанням комплексного методу, що включав РФА (в т.ч. кількісний), ІЧ-спектроскопію та електрономікроскопічний аналіз (рис. 6).

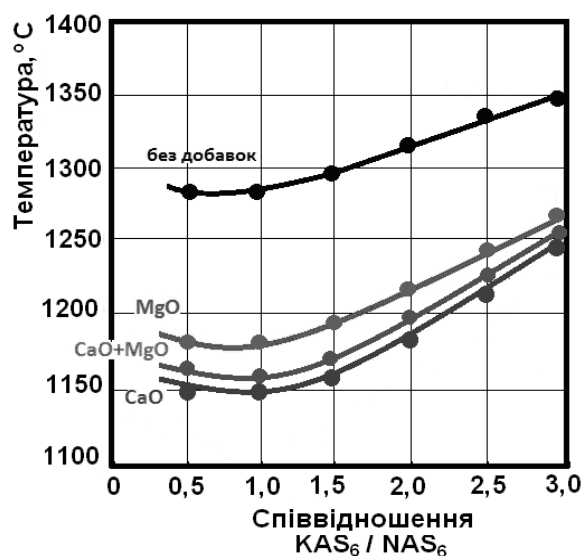


Рис. 5. Вплив модифікуючих добавок на температуру плавлення сумішей польових шпатів

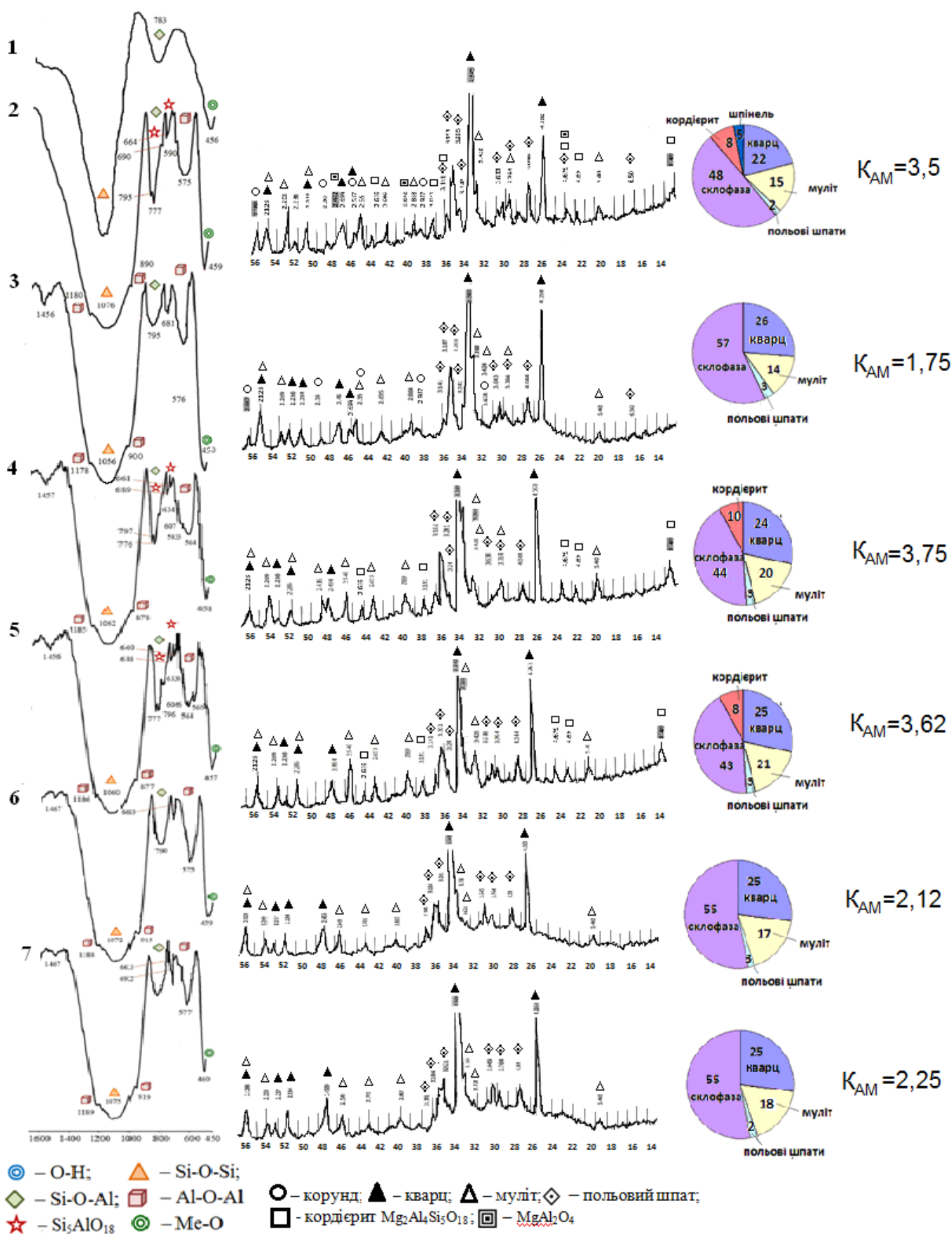


Рис. 6. Фазовий склад матеріалів, отриманих при 1150 °C з використанням комплексних добавок: CaO+MgO (1), CaO+MgO+CuO (2), CaO+MgO+CoO (3), CaO+MgO+SnO<sub>2</sub> (4), CaO+MgO+TiO<sub>2</sub> (5), CaO+MgO+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (6), CaO+MgO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7)

Встановлено, що введення мінералізаторів навіть в незначній кількості (до 0,5 %) дозволяє збільшити кількість мулітової фази на 5÷10 %.

Максимальне збільшення кількості муліту (до 20÷21 %) спостерігається при введенні Ca-Mg-Ti-вмісних та Ca-Mg-Sn-вмісних добавок. При цьому в матеріалі також синтезується кордієрит, на присутність якого вказують рефлекси на рентгенограмі та полоси поглинання на ІЧ-спектрах з максимумами при  $690\text{ см}^{-1}$  і  $660\text{ см}^{-1}$ , що належать силіцій кисневим кільцям  $[\text{Si}_5\text{AlO}_{18}]$  в структурі кордієриту. Введення Ca-Mg-Cu-вмісної добавки спричиняє додаткове мінералоутворення з виникненням магнієвої шпінелі. Ефективність дії добавок, що містять оксиди заліза і хрому дещо нижча, проте їх використання дозволяє збільшити вихід мулітової фази на 5÷7 % у порівнянні з матеріалами, які не містять мінералізаторів.

Механізм формування мулітової фази обумовлений складом комплексної добавки та особливостями структури розплаву, що утворюється при випалі керамічних мас та впливає на структуру, фазовий склад та, зрештою, властивості матеріалів. У відповідності до сучасних уявлень про будову розплавів лужноземельні оксиди в алюмосилікатних розплавах спричиняють трансформацію алюмокисневих угруповань ( $[\text{AlO}_4] \rightarrow [\text{AlO}_6]$ ). Це що призводить до зменшення розмірів комплексів, зниження в'язкості розплаву та створення умов для формування муліту з рідкої фази завдяки одночасному існуванню в розплаві груп  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_6]$  і  $[\text{SiO}_4]$ . В присутності катіонів мінералізаторів  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , і  $\text{Ti}^{4+}$  відбувається формування муліту за механізмом утворення твердих розчинів. За наявності в системі катіонів з високою поляризаційною здатністю ( $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) та в залежності від їх сили зв'язку з киснем відбувається зміна співвідношень вказаних угруповань, що визначає вид та кількість кристалічних фаз, які утворюються з розплаву.

Активність мінералізуючої дії комплексних добавок оцінювали за коефіцієнтом  $K_{AM}$ , що характеризує відносну сумарну кількість муліту, шпінелі та кордієриту в матеріалі за наявності добавок та без них. Залежність показників міцності та щільності від активності дослідних добавок (рис. 7), як і дані фазового аналізу матеріалів вказують на те, що найбільш інтенсивне утворення вказаних кристалічних фаз відбувається в присутності Ca-Mg-Cu-, Ca-Mg-Ti- та Ca-Mg-Sn-вмісних добавок,

що позитивно позначається на властивостях матеріалів, забезпечуючи їх високу міцність та максимальний рівень спікання.

Позитивною особливістю фазоутворення в присутності комплексних добавок, які містять як мінералізатор оксиди міді, титану і олова є зниження вмісту вільного кварцу, що виникає внаслідок руйнування

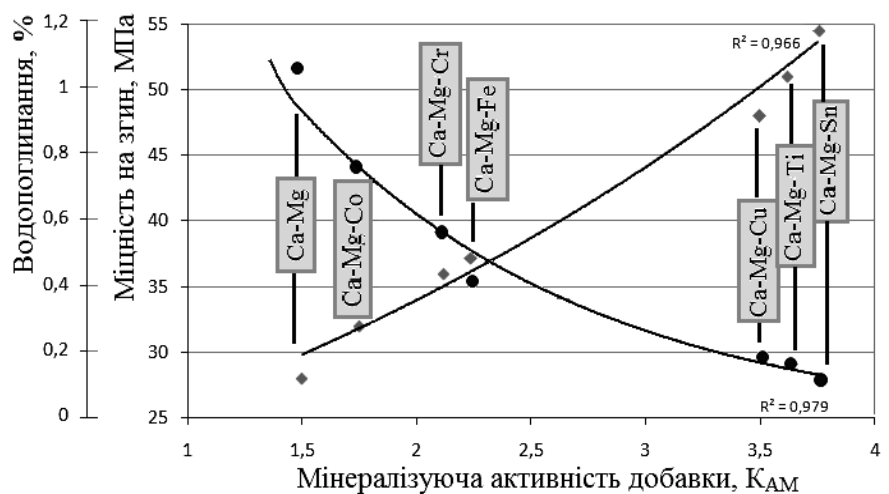


Рис. 7. Ряд активності комплексних добавок та їх вплив на властивості матеріалів

глинистих мінералів. Це, вочевидь, пов'язано із його частковим розчиненням в склофазі та взаємодією із магнезіальною шпінеллю з утворенням кордієриту. Такий механізм утворення кордієриту при випалі дослідних керамічних матеріалів узгоджується з відомостями щодо поведінки  $MgO$  в лужносиліційових стеклах, де іони магнію входять до силіцій-кисневого каркасу. Це призводить до утворення сіботаксичних груп, які за будовою подібні до ґратки кордієриту, що спричиняє зниження температури кристалізації і інтенсифікує його утворення.

Уяву про відмінні особливості структури матеріалів дають результати електронно-мікроскопічного аналізу (рис. 8).

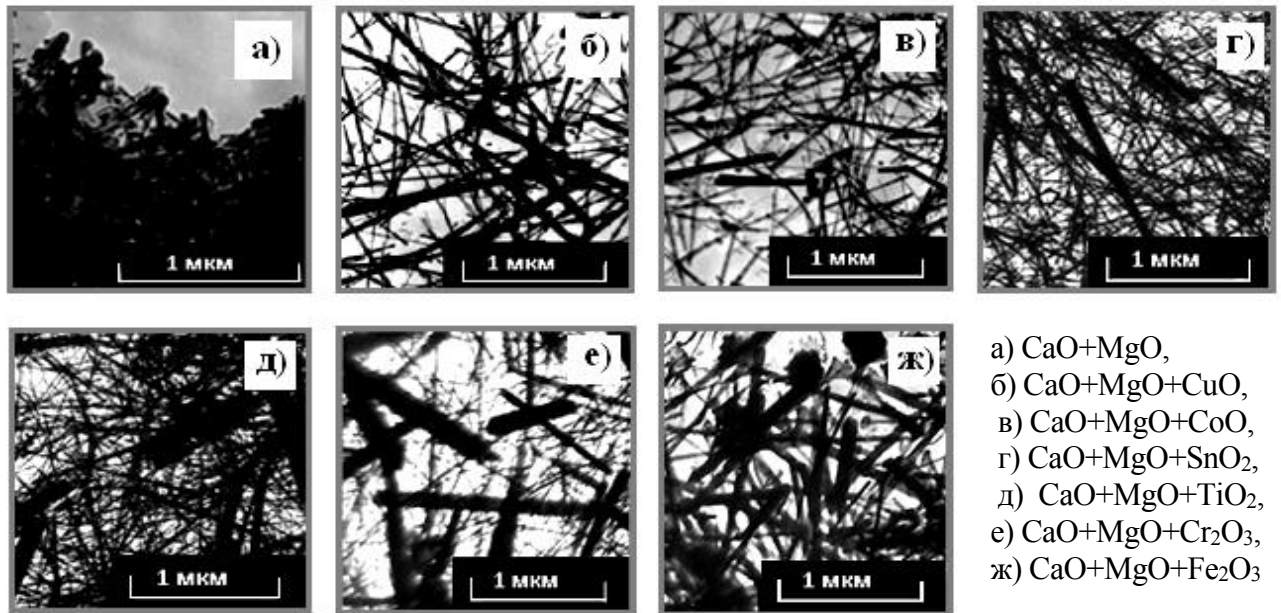


Рис. 8. Структура щільноспечених матеріалів, отриманих при  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  з використанням комплексних добавок

В присутності  $Ca$ - $Mg$ -вмісної добавки утворюються кристали муліту розмірами до  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  (рис. 8 а). Це пов'язано з тим, що  $MgO$ , як відомо, стримує ріст кристалів муліту за рахунок появи на їх поверхні шпінелі. Дрібнодисперсні кристали утворюють войлокоподібну крипстокристалічну субстанцію, яка складає основну масу щільноспеченого матеріалу та забезпечує його дисперсійне зміцнення.

При одночасному введенні  $Ca$ - $Mg$ -вмісної добавки та оксидів-мінералізаторів характер кристалізації змінюється: розміри новоутворень мулітової фази залежать від виду мінералізуючої добавки та механізму її дії. Так, при введенні  $Fe$ -,  $Cr$ -, і  $Ti$ -вмісних добавок відбувається утворення твердих розчинів муліту з катіонами мінералізаторів, що спричиняє виникнення кристалів у вигляді гексагональних призм великого розміру (рис. 8 д, е, ж).

При цьому в присутності  $Ca$ - $Mg$ - $Fe$ -вмісної добавки спостерігається виникнення кульоподібних новоутворень кристобаліту. При використанні  $Cu$ -,  $Co$ - та  $Sn$ -вмісних добавок, формуються тонкі голчасті кристали розміром  $3\div 6\text{ }\mu\text{m}$  з чіткими формами, що вказує на досконалість утвореної мулітової фази (рис 8 б, в, г). Дія цих добавок полягає у трансформації структури розплаву та створенні умов для виникнення найбільш енергетично вигідних сіботаксичних угруповань, які є джерелом

формування майбутніх кристалічних фаз.

Найбільш активне утворення муліту (20÷21 об. % за даними кількісного РФА) спостерігається в присутності Ca-Mg-Sn-вмісної та Ca-Mg-Ti-вмісної добавок. Хаотично переплетені новоутворення мулітової фази та продукти додаткового мінералоутворення у вигляді кордієриту створюють тугоплавкий "скелет" та армують склофазу (рис. 8 г, д). Дисперсність та рівномірність розподілу мулітової фази забезпечують отриманим матеріалам високі показники міцності та хімічної стійкості та запобігають високотемпературній деформації виробів, а наявність кордієриту сприяє збільшенню їх термостійкості.

Таким чином, показано, що регулювання фазового складу та структури щільноспечених матеріалів здійснюється при введенні певної комплексної добавки за рахунок зниження температури та спрямованої зміни характеру кристалізації, який визначає морфологію кристалічних фаз.

**В цьому розділі** представлені результати реалізації розроблених принципів проектування енергоефективних щільноспечених керамічних матеріалів в технології керамічного клінкеру, керамограніту, господарчо-побутового, санітарно-будівельного та хіміко-лабораторного фарфору. Надано відомості щодо результатів оптимізації сировинних композицій, розроблених з використанням методів математичного планування (симплекс-методу неповного третього порядку та ПФЕ 2<sup>3</sup>), представлені встановлені математичні залежності, що адекватно описують взаємозв'язки «склад-властивість» для заданих температур формування розроблених матеріалів. Як відгуки обирались основні властивості, що обумовлюють якісні характеристики певних типів щільноспечених виробів. Ілюстрація отриманих залежностей «склад маси – міцність на стиск» та «склад маси – водопоглинання» на прикладі сировинних композицій для виробництва керамогранітної плитки на основі глин різного мінерального складу представлені на рис. 9.

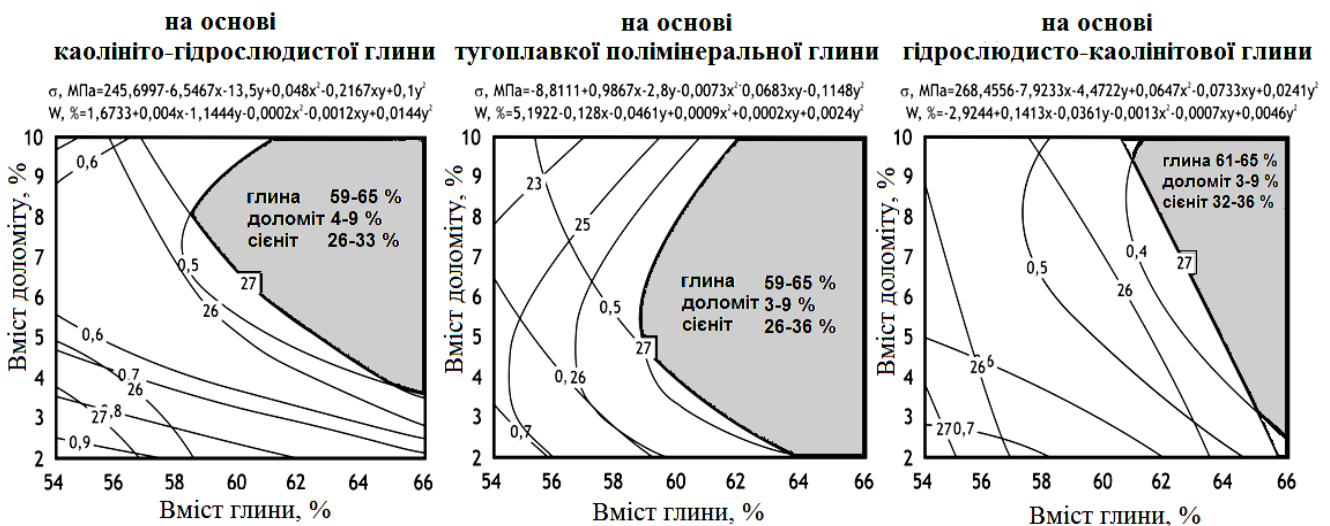


Рис. 9. Области складів мас на основі глин різного мінерального складу для отримання керамограніту при 1150 °С

Керамограніт, отриманий при варіюванні компонентів сировинних сумішей у вказаних межах, характеризується властивостями, що відповідають вимогам ISO 13006.

В рамках відпрацювання технології керамограніту, яка передбачає шлікерну підготовку маси, здійснено корегування реологічних властивостей шлікерів з використанням розріджувача, до складу якого входять триполіфосфату натрію, лігносульфонат натрію та оксіетилований алкілфенол (неонол АФ<sub>9-12</sub>) у співвідношенні 8,2 : 1 : 0,8. В результаті зменшено вологість шлікерів до 32 % та усунуто тиксотропне зміцнення монтморилонітвмісних водно-глинистих дисперсій. Отримані дані дозволили надати виробникам нові склади мас, що містять КПШМ вітчизняного походження, та складають альтернативу турецьким польовим шпатам, які традиційно використовуються в технології керамогранітної плитки.

Оптимізація складів фарфорових мас та полив проводилась з використанням планів Шефе. Дослідження фазового складу низькотемпературного фарфору у взаємозв'язку з основними властивостями, що визначають якість фарфорових виробів різного призначення дозволили встановити оптимальні співвідношення фазоутворюючих оксидів у складі мас. Високий рівень властивостей (міцності, термостійкості та кислотостійкості) досягається за рахунок формування щільноспеченої структури та оптимального фазового складу низькотемпературного фарфору (рис. 10) за умови зберігання співвідношення оксидів MgO : CaO = 2÷3 при сумарному вмісті лужноземельних оксидів в кількості 6÷8%.

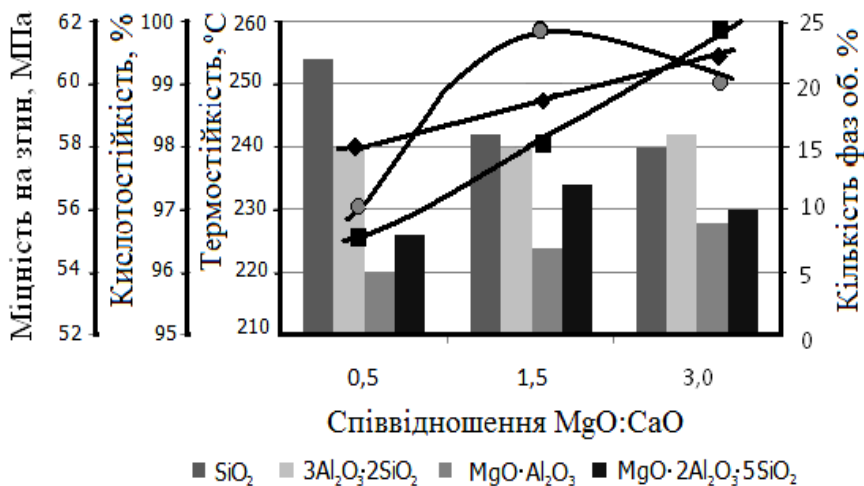


Рис. 10. Залежність фазового складу та властивостей зразків фарфору, отриманого з використанням Ca-Mg-Cu-вмісної добавки, від співвідношення оксидів MgO : CaO.

55÷62 МПа, білизна (за коефіцієнтом відбиття) – 70÷78 %, просвічуваність – 31÷34 %, термостійкість – 230÷250 °С, кислотостійкість – до 99,4 %.

Враховуючи, що виготовлення напівфабрикатів у виробництві господарчого та хіміко-лабораторного фарфору відбувається з використанням різних методів, нові сировинні композиції були адаптовані до відповідних умов формування. Оскільки фарфорові маси відрізняються переважанням непластичної складової та належать до 0-го структурно-механічного типу, для корегування їх деформаційних характеристик як пластифікатор використовували технічний продукт «Coral Master®Керам» (1,5 мас. % понад 100 %). Це дозволило підвищити пластичність та еластичність мас, що позитивно позначилось на формувальній здатності мас та мі-

З урахуванням отриманих даних розроблені маси для виготовлення господарчого, санітарного та хіміко-лабораторного фарфору при температурі 1150÷1200 °С.

Завдяки хімічному модифікуванню мас комплексними добавками отримані фарфорові вироби з високими показниками експлуатаційних та естетичних властивостей: водопоглинання – до 0,2 %, міцність на згин –

цності висушеного напівфабрикату.

Для використання композицій при шлікерному литті досліджено реотехнологічні властивості шлікерів, отриманих на основі різної за мінеральним складом глинистої сировини. Здійснено їх корегування з використанням розробленої добавки, яка завдяки оптимальному співвідношенню компонентів ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{SiO}_3 : \text{Ba}(\text{CO})_3 : (\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2)_n \cdot n\text{Na} = 2 : 1 : 1 : 3$ ) реалізує комплексний механізм розрідження та забезпечує стаке поліпшення властивостей шлікерів при введенні в кількості  $0,4 \div 0,5$  мас % понад 100 % на суху речовину.

В рамках створення енергоощадної технології фарфору розроблено знепрозорені нефритовані поливи в системі  $\text{R}_2\text{O}-\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$  (де  $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} - \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{BaO}$ ). З використанням методу симплекс-гратчастого планування неповного третього порядку здійснена оптимізація складу оксидних композицій за різними критеріальними ознаками (блиск, білизна, термостійкість) на основі дослідження взаємозв'язку „склад – властивість”. Визначена область складів нефритованих полив, які забезпечують отримання при  $1150 \div 1200$  °С якісного покриття (мас. %):  $\text{SiO}_2 - 54,7 \div 59,1$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 8,1 \div 10,3$ ;  $\text{CaO} - 5,9 \div 7,1$ ;  $\text{BaO} - 6,0 \div 7,5$ ;  $\text{ZnO} - 6,0 \div 7,3$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 1,9 \div 3,1$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 1,9 \div 2,8$ ;  $\text{SnO}_2 - 0 \div 7,0$ ;  $\text{ZrO}_2 - 0 \div 9$ . Встановлено, що найвищі показники білизни ( $82 \div 86$  %) і термостійкості ( $220 \div 250$  °С) обумовлені тонкодисперсною кристалізацією каситериту та ганіту (рис. 11).

Основною умовою при розробці клінкерних керамічних мас стала реалізація принципу комплексного використання сировинних ресурсів, що виявилось у залу-

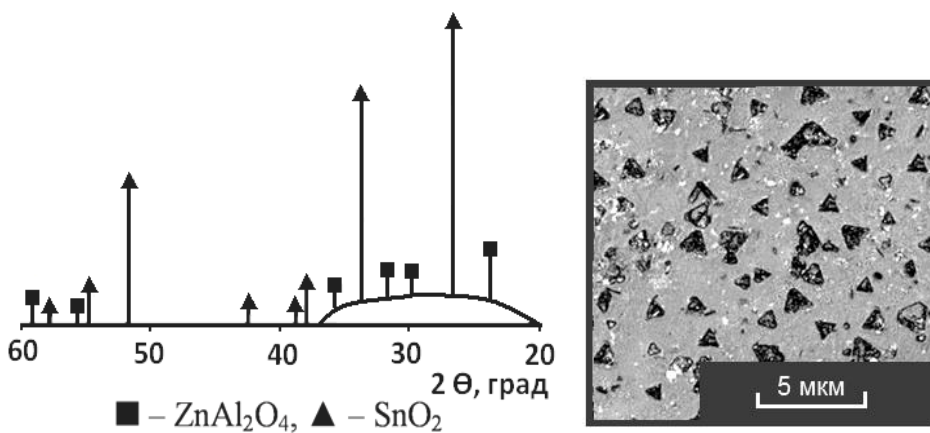


Рис. 11. Фазовий склад та структура поливи

ченні техногенних матеріалів, які утворюються при видобуванні, переробці та збагаченні КПШС, а також відходів вуглевидобування. Для виробництва стінового та дорожнього клінкеру розроблені композиції мас на основі глин Ново-Красногорського та Донського родовищ, хіміко-мінеральний склад та властивості яких визначені в рамках проведених досліджень. Як інтенсифікатори спікання у складі клінкерних мас використовували техногенну сировину: сієнітові відсівы, відходи механічної обробки гранітів, хвости флотації титан-цирконових руд, відходи збагачення пегматитів та відходи вуглевидобування (вуглисті аргіліти).

Встановлено, що висока міцність клінкерних матеріалів на основі вуглевідходів, обумовлена формуванням при випалі мулітової та герцинітової фаз. Визначені співвідношення оксидів, які обумовлюють формування при випалі клінкеру кольороутворюючих та зміцнюючих фаз, завдяки чому отримані клінкерні вироби широкої кольорової гама з показниками міцності на стиск в межах  $40 \div 80$  МПа.

Системний підхід із залученням термогравіметричного та дилатометричного методів аналізу дозволив розробити раціональні режими випалу виробів з урахуванням особливостей технології та можливостей для реалізації резервів енергоощадження, завдяки чому визначені технологічні принципи виробництва щільноспеченої кераміки широкою номенклатури.

**В восьмому розділі** наведено відомості щодо промислової апробації та впровадження розроблених енергоощадних технологій. Технологія клінкерних керамічних матеріалів з використанням відходів збагачення пегматитової сировини пройшла дослідно-промислове випробування та впроваджена на ТзОВ «Керамейя» (м. Суми). Технологія клінкерних керамічних матеріалів широкою кольорової гамою з комплексним використанням сировини Ново-Красноторського та Донського родовищ впроваджена на ТзОВ «Євротон» (м. Новий Розділ) та прийнята до впровадження на новозбудованому керамічному комбінаті (м. Краматорськ). Нові клінкерні маси та технологічні параметри виготовлення керамічного клінкеру на основі відходів вуглевидобування шахти Нововолинська прийняті до впровадження на Луцькому заводі клінкерних виробів (м. Луцьк).

Технологія низькотемпературного фарфору пройшла апробацію в умовах ТОВ «Баранівський фарфоровий завод» (сmt. Баранівка Житомирської обл.), де підтвердила високу ефективність та рекомендована до впровадження;

Розроблені сировинні композиції та технологія керамогранітної плитки пройшли випробування в умовах ЗАТ «Zeus-Ceramic» (м. Слов'янськ), де випущена дослідна партія керамогранітної плитки. Дана розробка удостоєна Золотої медалі V Міжнародного салону винаходів і нових технологій «Новий час».

Характеристика розроблених матеріалів представлена в табл. 2.

Таблиця 2

#### Характеристика розроблених щільноспечених керамічних виробів

Параметри випалу та властивості виробів	Керамограніт	Господарчо-побутовий фарфор	Санітарно-технічний фарфор	Хіміко-лабораторний фарфор	Керамічний клінкер
Температура випалу, °С	1150-1170	1150	1200	1200	1100-1150
Тривалість випалу, ч	0,9	9	12	15	60
Міцність на стиск, МПа	-	-	-	-	45-80
Міцність на згин, МПа	38-42	55	58	62	-
Водопоглинання, %	0,3	0,1	0,2	0,1	3
Зносостійкість, мм <sup>3</sup>	142-150	-	-	-	-
Білизна (за КВ), %	60-65	75-78 (84*)	67-70 (80*)	70-73	-
Просвічуваність, %	-	31-34	-	-	-
Кислотостійкість, %	-	-	-	99,0-99,4	-
Термостійкість, °С	-	240*	250*	250*	-
Документ на право інтелектуальної власності	№38101 №46210	№ 46209 № 53074	№ 27360	№ 67812	№ 20625 № 30256

\* показники властивостей глазурованих виробів

**В додатках** представлені акти дослідно-промислових випробувань розроблених енергоощадних технологій керамічного клінкеру, керамограніту, господарчо-



побутового фарфору, акти впровадження результатів дисертаційної роботи у виробництво та навчальний процес, характеристика бази даних «Плавні» та опис інтерфейсу, розрахунки економічної ефективності розробок та довідка про апробацію на міжкафедральних наукових зборах в ДВНЗ "УДХТУ".

## ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано науково-практичну проблему створення наукових основ енергоощадних технологій щільноспечених керамічних виробів різного функціонального призначення з комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей при використанні вітчизняної кварц-польовошпатової сировини. За результатами роботи зроблено такі висновки:

1. Здійснено систематичні дослідження будови системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  з використанням термодинамічного, геометро-топологічного та фізико-хімічних методів. З урахуванням отриманих даних створена 3D-модель, яка відображає складні міжфазові взаємодії системи, спрощує аналіз будови її внутрішніх областей та відкриває нові можливості для проектування композицій із заданим фазовим складом. Побудовані перетини системи з вмістом  $\text{SiO}_2 = 60, 65$  та  $70$  мас. %, в межах яких локалізовані оксидні композиції для низькотемпературного синтезу щільноспечених керамічних матеріалів різного призначення. Встановлено, що область системи, перспективна для проектування мас низькотемпературного спікання розташовується в межах елементарного тетраедру  $\text{NAS}_6 - \text{KAS}_6 - \text{A}_3\text{S}_2 - \text{S}$  та обмежується наступними концентраціями оксидів, мас. %:  $\text{SiO}_2 - 55\div 75$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 11\div 45$ ;  $\text{K}_2\text{O} - 1\div 18$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 1\div 14$ . Визначені області оксидних композицій, що є основою для отримання матеріалів з максимальним рівнем спікання в умовах форсованого і тривалого випалу при температурі до  $1200$  °C.

2. Для розробки знепрозорених олововмісних полив досліджено будову систем  $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  та  $\text{BaO} - \text{SnO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ : створено базу термодинамічних констант сполук, виконано тріангуляцію систем та розраховано їх геометро-топологічні характеристики, склад і температуру евтектик; побудовано поверхні ліквідусу. Нові дані використані при побудові діаграм стану систем та визначення області оксидних композицій для проектування складів знепрозорених нефритованих полив з температурою формування  $1150\div 1200$  °C в системі  $\text{R}_2\text{O} - \text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$  (де  $\text{R}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ;  $\text{RO} - \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{BaO}$ ).

3. Створено методику прогнозування оцінки флюсуючої здатності КПШС, що базується на розрахунках в системах породоутворюючих оксидів та дозволяє визначити кількісні та якісні характеристики розплавів, що утворюються при заданій температурі випалу матеріалів, а також відстежувати характер та динаміку їх змін. З використанням розробленої методики визначено флюсуючу здатність різних геохімічних типів КПШМ 30 вітчизняних родовищ, а також техногенних матеріалів, що утворюються при видобуванні, обробці та збагаченні ряду гірських порід.

4. На основі теоретичних та експериментальних досліджень хіміко-мінерального складу та технологічних властивостей вітчизняної КПШС сформульовано комплекс критеріїв для ґрунтового вибору флюсуючих складових керамічних мас для конкретних керамічних виробництв. З урахуванням технологічних особливос-

тей визначено види КПШМ для виробництва клінкерної кераміки, керамограніту і фарфору різного функціонального призначення. Створено електронну базу даних, яка містить відомості щодо складу та флюсуючої здатності матеріалів, як основних критеріїв ефективності плавнів.

5. Досліджено вплив інтенсифікаторів спікання та фазоутворення на фазовий склад та властивості щільноспеченої кераміки. Обґрунтована технологічна доцільність використання комплексних добавок з ряду  $\text{CaO}+\text{MgO}+\text{R}_2\text{O}_3(\text{RO}_2)$ , де  $\text{R}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{RO}_2 - \text{SnO}_2, \text{TiO}_2$ , які прискорюють утворення рідкої фази, позитивно впливають на структуру і властивості польовошпатового розплаву та сприяють утворенню сиботаксичних угруповань майбутніх кристалічних фаз (муліту, шпінелі та кордієриту) при зниженій температурі випалу завдяки деполімеризуючій та поляризуючій дії іонів.

6. Сформульовані принципи проектування оксидних композицій та реалізована технологія комплексного хімічного модифікування, яка дозволяє отримати енергоефективні вироби з максимальним рівнем спікання та регульованим фазовим складом при знижених температурах випалу ( $1150\div 1200\text{ }^\circ\text{C}$ ). Розкрито закономірності формування структури та фазового складу щільноспечених виробів в умовах тривалої та форсованої термообробки, які полягають у інтенсивному спіканні матеріалу за участі модифікованого розплаву та самоармуванні скломатриці кристалічними новоутвореннями муліту ( $18\div 20$  об. %), кордієриту ( $6\div 8$  об. %) та шпінелі ( $\sim 5$  об. %) в залежності від складу комплексної добавки, що забезпечує підвищення показників міцності, термостійкості та хімічної стійкості виробів. Результати досліджень мають практичне значення для вирішення завдань оптимізації та управління процесами формування структури і властивостей широкої номенклатури щільноспечених керамічних виробів.

7. Розроблено склади мас та полив для виготовлення керамограніту, низькотемпературного фарфору і клінкерних керамічних матеріалів при зниженій на  $50\div 150\text{ }^\circ\text{C}$  температурі та визначено їх фізико-механічні властивості. Отримано рівняння регресії, що адекватно відтворюють характер залежностей основних експлуатаційних властивостей матеріалів від складу сировинних композицій. Встановлено оптимальні співвідношення компонентів мас, які дозволяють отримати вироби з комплексом високих експлуатаційних властивостей, що відповідають вимогам діючих державних та міжнародних стандартів.

8. Розроблено технологічні принципи виробництва щільноспеченої кераміки при використанні одностадійного випалу та виключенні фриткування полив. Маса низькотемпературного спікання адаптовані до різних методів формування напівфабрикату. В рамках опрацювання технологічних параметрів виготовлення виробів визначено склад і кількість пластифікуючих та розріджуючих добавок, що оптимізують формувальні властивості керамічних мас і шлікерів, дозволяють знизити їх робочий вологовміст та збільшити міцність напівфабрикатів.

9. На основі проведених досліджень розроблені енергоощадні технології клінкерних керамічних матеріалів широкої кольорової гами з температурою випалу  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , керамогранітної плитки та господарчо-побутового фарфору з температурою термообробки  $1150\text{ }^\circ\text{C}$ , санітарно-технічного та хіміко-лабораторного фарфору з температурою формування  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ . Результати роботи, спрямовані на скорочення

енергетичних витрат та використання вітчизняної природної і техногенної сировини при одночасному забезпеченні високої якості щільноспечених керамічних виробів, сприяють комплексному вирішенню проблем регіонального розвитку підприємств та підвищенню конкурентоздатності продукції, що виготовлена в Україні.

10. Результати дисертаційної роботи пройшли широку апробацію у промисловому виробництві, де впроваджені і рекомендовані до впровадження на нових підприємствах та можуть скласти предмет ліцензійної зацікавленості з боку вітчизняних виробників. Очікуваний сумарний економічний ефект становить близько 17 млн. грн. Результати роботи впроваджені у навчальний процес кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей НТУ «ХПІ», де використовуються при викладанні дисциплін: «Хімічна технологія тонкої кераміки», «Ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ», «Теоретичні основи формування щільноспеченої кераміки», виконанні НДРС та дипломних робіт.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Федоренко Е.Ю. Стеклокристаллические покрытия по керамике / Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая, Ю.Д. Трусова, Е.Ю.Федоренко, Л.П. Щукина]; под ред. Г.В. Лисачука. – Х.: НТУ «ХПІ», 2008. – 480 с.

*Здобувачем підготовлені 3 і 4 глави монографії, пов'язані з темою дисертації.*

2. Fedorenko E. Europäische Sanierungskalender / [L. Koss, N. Lesnych, M. Ryschtschenko, E. Fedorenko]; herausgeber H. Venzmer. – Berlin-Wien-Zürich: Beuth Verlag GmbH, 2008. – 524 p.

*Здобувачем здійснено інтерпретацію результатів електроно-томографічних досліджень цегельної кладки та проведено дослідження змочувальної здатності керамічного клінкеру, які увійшли до 1 розділу монографії.*

3. Федоренко Е.Ю. Изучение структуры и свойств ситаллизированных покрытий с привлечением количественного РФА / [М.И. Рыщенко, Г.В. Лисачук, Л.П. Щукина, Е.Ю. Федоренко, Ю.Д. Трусова] // Стекло и керамика. – 1997. – № 2. – С. 21 – 23.

*Здобувачем проведено узагальнення результатів досліджень властивостей ситалізованих покриттів у взаємозв'язку із їх фазовим складом.*

4. Федоренко Е.Ю. Прогнозирование глушащих свойств глазурных покрытий / [М.И. Рыщенко, Г.В. Лисачук, Л.М. Радкевич, Ю.Д. Трусова, Е.Ю. Федоренко] // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Х.: Вища школа, 1998. – Вып. 18. – С. 7 – 10.

*Здобувачем здійснено оцінку ефективності використання розрахункової методики для прогнозування ступеню знепрозорення полив.*

5. Fedorenko E. Prüfkonzept und Anordnung zur Qualitätsbewertung von Injektionsmittel-Abdichtungen in Mauerwerken bei hohen Durchfeuchtungsgraden – Erste Versuche an Mauerwerksprobekörpern unter Laborbedingungen / [H. Venzmer, N. Lesnych, L. Koss, E. Fedorenko] // Qualität und bewertung in der bauwerkssanierung: Hanseatische Sanierungstage. – Berlin: Verlag Bauwesen, 2002. – Heft 13. – P. 41 – 54.

*Здобувачем визначено рівень вологопроникності керамічних будівельних матеріалів, що перебувають в експлуатації, та запропоновано шляхи її усунення.*

6. Федоренко О.Ю. Структурно-механічні властивості керамічних мас для формування керамічних матеріалів методом напівжорсткої екструзії / [М.І. Рищенко,

О.Ю. Федоренко, О.Я. Пітак, І.В. Задвірний] // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2003. – № 17. – С. 3 – 7.

*Здобувачем узагальнені результати та надані рекомендації щодо умов використання напівжорсткої екструзії при виготовленні будівельної кераміки..*

7. Федоренко О.Ю. Розробка розріджуючої добавки комплексної дії / [М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко, К.М. Фірсов, Є.О. Світличний] // Збірка праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного". – Х.: Каравела, 2006. – № 106. – С. 158 – 163.

*Здобувачем запропоновано склад комплексної розріджуючої добавки та визначено механізм її дії.*

8. Федоренко О.Ю. Фізико-хімічна оцінка придатності некондиційної кварц-польовошпатової сировини в технології кам'яно-керамічних виробів / [М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко, Л.П. Щукіна, К.М. Фірсов, Л.О. Міхеєнко] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2006. – Вип. 22. – С. 89 – 94.

*Здобувачем запропонована методика фізико-хімічних розрахунків для оцінки придатності некондиційної КППШС в технології щільноспечених керамічних виробів*

9. Федоренко О.Ю. Прогнозна оцінка флюсуючої здатності сировини для використання в технології клінкерних виробів / О.Ю. Федоренко // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – № 8. – С.107 – 115.

*Здобувачем запропонована методика прогносної оцінки флюсуючої здатності КППШМ, та продемонстровано позитивний ефект її використання при обґрунтуванні вибору матеріалів на прикладі виробництва керамічного клінкеру.*

10. Федоренко О.Ю. Розробка складів вітрифікованих матеріалів з використанням вітчизняних гранітоїдних порід / [М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко, К.М. Фірсов, Л.П. Щукіна, В.П. Набоков] // Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Х.: Каравела, 2007. – № 107. – С. 119 – 125.

*Здобувачем запропоновано склад та кількість модифікаторів розплавів гранітоїдів для досягнення максимального рівня спікання керамічних мас.*

11. Федоренко О.Ю. Вивчення кінетики спікання керамічних мас на основі гранітоїдних порід вітчизняних родовищ / О.Ю. Федоренко, К.М. Фірсов, В.П. Набоков // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2007. – № 26. – С.141 – 147.

*Здобувачем досліджено кінетику спікання керамогранітних мас, отриманих з використанням різних видів КППШМ та визначено механізм спікання.*

12. Федоренко Е.Ю. Петрохимическая характеристика и перспектива использования гранитов Центрального Приазовья / Е.Ю. Федоренко // Сборник трудов НИОХИМ. – 2007. – Т. LXXV. – С. 120 – 125.

*Здобувачем проведено петрохімічну оцінку гранітів та зроблено висновок щодо перспективних областей їх використання в керамічній галузі.*

13. Федоренко Е.Ю. Применение палеогеновых глин Харьковского яруса в технологии клинкерных материалов / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Э.С. Цыбулько, Л.П. Щукина, Е.А. Стрельникова] // Вопросы химии и химической технологии. – 2007. – № 6. – С. 68 – 72.

*Здобувачем встановлено технологічні умови використання глинистої сировини для виготовлення керамічного клінкеру.*

14. Fedorenko E. Possibility of obtaining ceramogranite using quartz-feldspar raw material from Ukraine // M. Ryshchenko, L. Shchukina, E. Fedorenko, K. Firsov // Glass and Ceramics. – 2008. – Vol. 65, Iss. 1 – 2. – P. 23 – 26.

*Здобувачем запропоновано добавки модифікаторів розплаву та досліджено їх вплив на ступінь спікання керамогранітних мас в умовах швидкісного випалу.*

15. Федоренко Е.Ю. К вопросу о прогнозировании технологических свойств фельдшпатоидных пород в строительном материаловедении / Е.Ю. Федоренко // Керамика: наука и жизнь. – 2008. – № 2. – С. 49 – 57.

*Здобувачем реалізовано методику прогнозування властивостей кварц-польвошпатової сировини на прикладі матеріалів різного геохімічного типу.*

16. Федоренко Е.Ю. Керамогранит на основе гранитных пегматитов: микроструктура и свойства / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Л.А. Михеенко, К.Н. Фирсов, Б.А. Савицкий] // Будівельні матеріали та вироби. – 2008. – № 5 – С. 2 – 5.

*Здобувачем досліджено процеси формування керамограніту на основі вітчизняної кварц-польвошпатової сировини.*

17. Федоренко О.Ю. Мінералогічна і технологічна характеристика глинистої сировини північної частини Донецької області / [Л.П. Щукіна, О.Ю. Федоренко, М.І. Рищенко, Л.О. Михеєнко, О.О. Стрельнікова, Ю.В. Пермяков] // Вісник НТУ «ХПІ». – Х.: НТУ «ХПІ», 2008. – № 39. – С. 68 – 72.

*Здобувачем проведена класифікація глинистої сировини Ново-Красноторського, Райського та Донського родовищ на основі узагальнення результатів дослідження їх складу та властивостей.*

18. Федоренко О.Ю. Використання гранітних пегматитів в технології низькотемпературних фарфороподібних виробів / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.А. Зозуля // Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного". – Х.: Каравела, 2008. – № 108. – С. 190 – 195.

*Здобувачем на основі аналізу флюсуючої здатності малозалістистих гранітів обгрунтовано їх використання в технології низькотемпературного фарфору.*

19. Федоренко Е.Ю. Изучение влияния кварц-полевошпатовых песков на спекание глин Центрального Донского месторождения / [В.З. Ковальчук, М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Л.П. Щукина, В.М. Суховецкая] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2008. – Вип. 137 (11). – С. 125 – 129.

*Здобувачем здійснено оцінку флюсуючої здатності псамітів кількох проявів та запропоновані склади клінкерних мас на основі глин Донського родовища..*

20. Федоренко О.Ю. Экспрес-оценка технологических властивостей кварц-польвошпатовых материалов в керамическом производстве / [О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.М. Фірсов] // Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка. – 2009. – Вип. 1(31). – С. 48 – 52.

*Здобувачем узагальнено результати та надано рекомендації щодо використання досліджених КПШМ при виробництві різних видів щільноспеченої кераміки..*

21. Федоренко О.Ю. Технология изготовления клинкерных керамических виробів на основе відходів вуглевидобування / О.Ю. Федоренко // Экология и промышленность. – 2009. – № 1. – С. 46 – 51.

*Здобувачем запропоновано технологічні параметри отримання клінкерних керамічних матеріалів з відходів вуглевидобування.*

22. Федоренко О.Ю. 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. – 2009. – № 1(3). – С. 39 – 43.

*Здобувачем досліджено процеси спікання та фазоутворення керамогранітних*

*мас та узагальнено здобуті результати.*

23. Федоренко О.Ю. Будівельні матеріали на основі кварц-польовошпатової та плагіоклазової сировини / [Г.В. Лісачук, О.Ю. Федоренко, Л.О. Білостоцька, Ю.Д. Трусова, Л.В. Павлова, І.В. Блудова] // *Кераміка: наука и жизнь*. – 2009. – № 3(5). – С. 43 – 51.

*Здобувачем здійснено оцінку флюсуючої здатності техногенної сировини Малишевського і Каранського родовищ та надано рекомендації щодо її використання в складах мас керамограніту і плиток для підлоги.*

24. Федоренко О.Ю. Використання регіональних джерел сировини в технології низькотемпературного фарфору / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, К.Б. Дайнеко // *Вісник НТУ«ХПІ»*. – Х.: НТУ «ХПІ», 2009. – № 24. – С. 132 – 136.

*Здобувачем запропоновано принципи проектування низькотемпературних фарфорових мас з використанням вітчизняної кварц-польовошпатової сировини.*

25. Федоренко О.Ю. Принципи отримання об'ємнозабарвлених клінкерних будівельних матеріалів / [М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко, В.З. Ковальчук, В.М. Зудіна] // *Будівельні матеріали та вироби*. – 2009. – № 9(55). – С. 17 – 20.

*Здобувачем досліджено кольороутворення керамічного клінкеру та визначено співвідношення оксидів, які забезпечують широку кольорову гаму виробів.*

26. Федоренко О.Ю. Комплексне використання кварц-польовошпатової сировини Лозуватського родовища в керамічному виробництві / С.П. Блискун, М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко // *Будівельні матеріали та вироби*. – 2009. – № 4(57). – С. 19 – 22.

*Здобувачем здійснено дослідження флюсуючої здатності КПШМ Лозуватського родовища та розроблені склади мас з їх використанням для отримання різних видів щільноспеченої кераміки.*

27. Федоренко О.Ю. Енергозаощаджуюча технологія господарчо-побутового фарфору з використанням вогнетривких глинистих матеріалів / [М.І. Рищенко, О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.А. Зозуля] // *Збірка наукових праць ВАТ "УкрДІВогнетривів ім. А.С.Бережного"*. – Х.: Каравела, 2009. – № 109. – С. 181 – 187.

*Здобувачем здійснено аналіз та узагальнено результати опрацювання технологічних параметрів енергоощадної технології виробництва фарфору.*

28. Fedorenko E. Microstructure and properties of lower-temperature porcelain / [M. Ryshchenko, E. Fedorenko, M. Chirkina, E. Karyakina, S. Zozulya] // *Glass and Ceramics*. – 2009. – Vol. 66, № 11-12. – P. 393 – 396.

*Здобувачем здійснено аналіз впливу складу та структури розплавів на властивості низькотемпературного фарфору.*

29. Федоренко О.Ю. 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*. – 2010. – № 1/6. – С. 60 – 64.

*Здобувачем продемонстровано методику прогнозування оцінки технологічних властивостей КПШМ на прикладі КПШМ Приазовського кристалічного масиву.*

30. Федоренко О.Ю. Перспективи використання лужних каолінів у виробництві керамограніту / [О.Ю. Федоренко, М.І. Рищенко, К.М. Фірсов, Л.О. Міхеєнко, Д.А. Філатов] // *Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного"*. – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 79 – 85.

*Здобувачем встановлено придатність лужних каолінів для виготовлення керамо-*

*граніту та розроблено маси для низькотемпературного форсованого випалу.*

31. Федоренко О.Ю. Оптимізація технологічних параметрів отримання низькотемпературного фарфору / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.О. Мареха // Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Х.: Каравела, 2010. – № 110. – С. 86 – 92.

*Здобувачем запропоновано шляхи поліпшення реологічних та структурно-механічних властивостей мас та узагальнено результати їх оптимізації.*

32. Федоренко Е.Ю. Методологические и технологические аспекты разработки составов и технологии керамогранитной плитки на основе кварц-полевошпатового сырья Украины / [Е.Ю. Федоренко, М.И. Рыщенко, К.Н. Фирсов, К.П. Вернигора, В.В. Стариков] // Будівельні матеріали та вироби. – 2011. – № 2(67). – С. 2 – 7.

*Здобувачем розроблені теоретичні та технологічні принципи виготовлення керамограніту з використанням мас на основі вітчизняної КПШС.*

33. Fedorenko E. Abdichten mit zertifizierten Injektionsmitteln – Neue Merkblätter und neue Entwicklungen / [H. Venzmer, E. Fedorenko, D. Kogan, L. Koss, N. Lesnych, M. Ryschtschenko, L. Shchukina] // Abdichten im Holz- und Bautenschutz: Normen, Regeln und Entwicklungen. – Berlin-Wien-Zürich Beuth: Verlag GmbH, 2011. – P. 5 – 28.

*Здобувачем досліджено властивості стін архітектурних споруд, що обумовлюють їх водонепроникність та надано рекомендації щодо заходів для попередження зволоження кладки.*

34. Федоренко О.Ю. Системний підхід до збору та використання інформації щодо вітчизняної сировинної бази кварц-польвошпатових матеріалів / [О.Ю. Федоренко, М.І. Рищенко, М.Г. Рудий, А.І. Щукін, Л.П. Щукіна] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 6. – С. 189 – 193.

*Здобувачем надана інформація щодо складу та властивостей вітчизняної КПШС, яка узагальнена в розробленій базі даних..*

35. Федоренко Е.Ю. Технологические аспекты повышения качества клинкерных керамических материалов / Е.Ю. Федоренко, М.И. Рыщенко, Л.В. Присяжная // Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного". – Х.: Каравела, 2011. – № 111. – С. 199 – 207.

*Здобувачем визначені оптимальні технологічні параметри виготовлення клінкерної керамічної цегли на основі некондиційної глинистої сировини.*

36. Федоренко О.Ю. Регулювання реотехнологічних властивостей тонкокерамічних шлікерів / [О.Ю. Федоренко, М.І. Рищенко, М.А. Чиркіна, Ю.Є. Синюкова] // Збірка наукових праць ВАТ "УкрНДІВогнетривів ім. А.С.Бережного". – Х.: Каравела, 2011. – № 111. – С. 216 – 223.

*Здобувачем узагальнено результати досліджень реологічних властивостей фарфорових шлікерів та запропоновано склад розріджуючої добавки..*

37. Федоренко Е.Ю. Спекание, фазообразование и свойства низкотемпературной тонкокаменной керамики на основе комплексных плавней Грузливецкого месторождения / Е.Ю. Федоренко // Вісник НТУ«ХП». – Х.: НТУ «ХПІ», 2011. – № 59. – С. 59 – 70.

*Здобувачем досліджено взаємозв'язок фазового складу та властивостей низькотемпературного господарчого, санітарного та хіміко-лабораторного фарфору.*

38. Федоренко О.Ю. Теоретичні принципи отримання щільноспеченої кераміки за умов енергоощадної термообробки / О.Ю. Федоренко // Вісник НТУ«ХП». – Х.: НТУ

«ХПІ», 2012. – № 1. – С. 113 – 117.

*Здобувачем розроблені теоретичні принципи та методологію проектування складів мас для низькотемпературного синтезу щільноспечених матеріалів.*

39. Федоренко О.Ю. Дослідження збагачуваності кварц-польовошпатової сировини України та перспективи її використання / О.Ю. Федоренко // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/5 (55). – С. 54 – 57.

*Здобувачем досліджено збагачуваність гранітів та пегматитів ряду проявів та визначені оптимальні технологічні параметри електромагнітної сепарації.*

40. Пат. 22415А Україна, МПК<sup>6</sup> С03С 8/00. Матова полива / [Лісачук Г.В., Трусова Ю.Д., Федоренко О.Ю., Павлова Л.В., Олефіренко Н.Г., Білостоцька Л.О.]; заявник та патентовласник Харківський Державний Політехнічний Університет. – № 95073188; заявл. 07.07.1995; опубл. 03.03.1998, Бюл. № 0.

*Здобувачем запропоновано склад склокристалічної поливи із зниженою температурою формування та досліджено механізм її формування.*

41. Пат. 10486 Україна, МПК<sup>6</sup> С04В 33/00. Керамічна маса / [Лісачук Г.В., Трусова Ю.Д., Білостоцька Л.О., Павлова Л.В., Федоренко О.Ю., Кривобок Р.В., Щукіна Л.П.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u200504243; заявл. 04.05.2005; опубл. 15.11.2005, Бюл. № 11.

*Здобувачем проведено патентний пошук сучасних розробок щільноспечених керамічних виробів швидкісного випалу, обґрунтовано склад та спосіб підготовки інтенсифікаторів спікання, які забезпечують високий рівень спікання матеріалів.*

42. Пат. 10493 Україна, МПК<sup>6</sup> С04В 33/00. Керамічна маса / [Лісачук Г.В., Рищенко М.І., Трусова Ю.Д., Білостоцька Л.О., Павлова Л.В., Федоренко О.Ю., Кривобок Р.В.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u200504257; заявл. 04.05.2005; опубл. 15.11.2005, Бюл. № 11.

*Здобувачем проведено патентний пошук розробок щільноспечених керамічних плиток, виготовлені зразки плиток та вивчено їх експлуатаційні властивості.*

43. Пат.17808 Україна, МПК<sup>6</sup> С04В 41/86. Склокристалічна полива / [Лісачук Г.В., Пітак О.Я., Трусова Ю.Д., Білостоцька Л.О., Павлова Л.В., Федоренко О.Ю., Фірсов К.М.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u200603957; заявл. 10.04.2006; опубл. 16.10.2006, Бюл. № 10.

*Здобувачем проведено патентний пошук розробок знепрозорених полив та визначено механізм формування поливи при зниженій температурі випалу.*

44. Пат. 20625 Україна, МПК<sup>6</sup> С04В 33/00. Керамічна маса для виготовлення кольорових будівельних виробів / [Рищенко М.І., Цибулько Е.С., Щукіна Л.П., Федоренко О.Ю., Пітак О.Я.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № a200608693; заявл. 03.08.2006; опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.

*Здобувачем запропоновано склади композицій для отримання виробів будівельної кераміки широкої кольорової гами на основі встановлених співвідношень кольороутворюючих оксидів.*

45. Пат. 27360 Україна, МПК<sup>6</sup> С04В 33/02. Комплексна розріджуюча добавка для полімінеральних глинистих суспензій / [Рищенко М.І., Федоренко О.Ю., Фірсов К.М., Пітак О.Я.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u200707166; заявл. 25.06.2007; опубл. 25.10.2007, Бюл. № 17.

*Здобувачем обґрунтовано склад та встановлено механізм дії добавки для ефективного розрідження полімінеральних глинистих суспензій.*



46. Пат. 30256 Україна, МПК<sup>7</sup> С04В 7/42. Керамічна маса для отримання клінкерних будівельних виробів / [Рищенко М.І., Щукіна Л.П., Федоренко О.Ю., Фірсов К.М., Зінченко В.О.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u200707132; заявл. 25.06.2007; опубл. 25.02.2008, Бюл. № 4.

*Здобувачем проведено патентний пошук розробок клінкерних керамічних виробів та запропоновано склад маси з використанням техногенної сировини..*

47. Пат. 38101 Україна, МПК<sup>6</sup> С04В 33/00. Керамічна маса для виготовлення керамограніту / [Рищенко М.І., Федоренко О.Ю., Фірсов К.М., Щукіна Л.П.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u200808146; заявл. 17.06.2008; опубл. 25.12.2008, Бюл. № 24.

*Здобувачем проведено патентний пошук сучасних розробок керамограніту та обґрунтовано склад мас для швидкісних режимів випалу.*

48. Пат. 46209 Україна, МПК<sup>9</sup> С04В 33/00. Керамічна маса для отримання низькотемпературного фарфору / [Рищенко М.І., Федоренко О.Ю., Чиркіна М.А., Фірсов К.М., Зозуля С.А.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u 200906740; заявл. 26.06.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23.

*Здобувачем запропоновано оптимальне співвідношення компонентів маси, що забезпечило зменшення енерговитрат для отримання якісного фарфору.*

49. Пат. 46210 Україна, МПК<sup>9</sup> С04В 33/00. Керамічна маса для виготовлення білого керамограніту / [Рищенко М.І., Федоренко О.Ю., Фірсов К.М., Чиркіна М.А., Міхеєнко Л.О., Стрельнікова О.О.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u200906741; заявл. 26.06.2009; опубл. 10.12.2009, Бюл. № 23.

*Здобувачем проведено патентний пошук сучасних розробок керамограніту та обґрунтовано склад сировинних композицій керамогранітних мас.*

50. Пат. 67812 Україна, МПК<sup>1</sup> С04В 33/00. Керамічна маса для виготовлення крупнорозмірних фасадних плит / [Лісачук Г.В., Трусова Ю.Д., Білостоцька Л.О., Павлова Л.В., Федоренко О.Ю., Щукіна Л.П., Пітак О.Я.]; заявник та патентовласник НТУ «ХПІ». – № u201108629; заявл. 11.07.2011; опубл. 12.03.2012, Бюл. № 5.

*Здобувачем проведено патентний пошук сучасних розробок щільноспечених керамічних виробів та запропоновано принципи визначення складу композицій для виготовлення крупнорозмірних плит.*

51. Федоренко Е.Ю. Исследование характеристик плавкости гранитных пород с целью их использования в технологии плотнospеченных керамических материалов / [М.И. Рыщенко, Л.П. Щукина, Е.Ю. Федоренко, К.Н. Фирсов, Е.В. Любова] // Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии: Междунар. науч.-техн. конф., 18-19 сентября 2007 г.: текст докл. – Белгород, 2007. – Ч. 1. – 2007. – С. 214 – 217.

*Здобувачем узагальнені результати досліджень плавкості гранітів та обґрунтовані області їх використання в технології щільноспеченої кераміки.*

52. Федоренко Е.Ю. Изучение возможности применения глин Центрального Донского месторождения в технологии белых каменно-керамических изделий / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.А. Чиркина, Л.П. Щукина] // Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности: Междунар. науч.-техн. конф., 23-24 апреля 2008 г.: тезисы докл. – Х., 2008. – С. 40 – 42.

*Здобувачем встановлені технологічні параметри отримання білого клінкеру на основі досліджень глинистої сировини Центрального Донського родовища.*

53. Федоренко Е.Ю. Системный подход к прогнозированию влияния кварц-полевошпатовых материалов на процессы структурообразования плотноспеченной керамики / М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: II Семинар-совещание ученых, преподавателей, ведущих специалистов и молодых исследователей, 4-6 февраля 2009г.: текст докл. – Белгород, 2009. – С. 313 – 317.

*Здобувачем запропоновано комплексний підхід до прогнозування впливу КПШС на процеси формування щільноспеченої кераміки.*

54. Федоренко Е.Ю. Украинские кварц-полевошпатовые материалы как альтернатива импортным полевым шпатам в технологии плотноспеченной керамики / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, М.А. Чиркина, К.Н. Фирсов, К.Б. Дайнеко] // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: Междунар. науч.-техн. конф., 25-27 ноября 2009 г.: текст докл. – Минск, 2009. – Ч. 1. – 2009. – С. 270 – 274.

*Здобувачем обґрунтована перспектива використання вітчизняної КПШС при виготовленні різних виробів щільноспеченої кераміки на основі узагальнення результатів теоретичних та експериментальних досліджень.*

55. Федоренко Е.Ю. Перспективы использования и применение отходов горнодобывающей промышленности в производстве плотноспеченной строительной керамики / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, Л.А. Михеенко Д.А. Филатов] // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: XVIII Междунар. науч.-техн. конф., 7-11 июня 2010 г.: текст докл. – Х., 2010. – С. 81 – 88.

*Здобувачем розроблені технології отримання щільноспечених виробів різного призначення на основі відходів вуглевидобування та хвостів циркон-титанових руд.*

56. Федоренко О.Ю. Технологічні параметри синтезу низькотемпературного фарфору та їх оптимізація / О.Ю. Федоренко, М.А. Чиркіна, С.А. Мареха // Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Междунар. науч.-техн. конф., 20-23 сентября 2010 г.: тезисы докл. – Х., 2010. – С. 27 – 29.

*Здобувачем визначені напрямки удосконалення технології побутового фарфору, сформульовано задачі та узагальнено результати досліджень.*

57. Федоренко Е.Ю. Тонкокаменные материалы на основе щелочных каолинов Украины / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, К.Н. Фирсов, Л.А. Михеенко] // Керамика и огнеупоры: перспективные решения и нанотехнологии: Междунар. конф. с элементами научной школы для молодежи, 9 -12 ноября 2010 г.: текст докл. – Белгород, 2010. – С. 278 – 282.

*Здобувачем встановлені особливості спікання та фазоутворення щільноспеченої кераміки на основі лужних каолінів, як комплексної сировини.*

58. Федоренко Е.Ю. Физико-химические принципы создания энергосберегающих технологий каменно-керамических изделий / Е.Ю. Федоренко, М.И. Рыщенко // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: Междунар. науч.-техн. конф., 24-26 ноября 2010 г.: текст докл. – Минск, 2010. – Ч. 2. – С. 12 – 15.

*Здобувачем розроблені теоретичні принципи зниження енергоємності технологій щільноспечених керамічних виробів широкої номенклатури.*

59. Федоренко О.Ю. Знепрозорені поливи для енергозберігаючої технології побутового фарфору / [О.Ю. Федоренко, М.І. Рищенко, М.А. Чиркіна, Л.О. Міхеєнко, М.П. Хорт] // Экологическая и техногенная безопасность. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: XIX Междунар. науч.-техн. конф., 06-10 июня 2011 г.: текст докл. – Х., 2011. – С. 407 – 417.

*Здобувачем обґрунтовано вибір складів знепрозорених нефритованих полив та узагальнено результати дослідження їх властивостей.*

60. Федоренко О.Ю. Фізико-хімічні аспекти проектування композицій для отримання енергоефективних щільноспечених матеріалів / О.Ю. Федоренко // Фізико-хімічні проблеми в технології неметалевих та силікатних матеріалів: Всеукр. наук.-техн. конф. (з міжнар. участю), 11-12 жовтня 2011р.: тези доп. – Дніпропетровськ, 2011. – С. 16 – 17.

*Здобувачем розроблено теоретичні і технологічні принципи проектування оксидних композицій для низькотемпературного синтезу щільноспеченої кераміки.*

61. Федоренко Е.Ю. Энергосберегающая технология хозяйственно-бытового фарфора / [М.И. Рыщенко, Е.Ю. Федоренко, К.Б. Дайнеко, М.А. Чиркина] // Инновационные материалы и технологии: Междунар. науч.-техн. конф., 11-12 октября 2011 г.: текст докл. – Белгород, 2011. – Ч. 3. – С. 178 – 183.

*Здобувачем визначено вид та встановлено механізм дії інтенсифікаторів спікання та мінералізаторів, використання яких спричиняє зниження температури формування господарчого фарфору.*

62. Федоренко О.Ю. Теоретичні основи синтезу енергоефективних щільноспечених керамічних матеріалів / О.Ю. Федоренко // Perspektywiczne opracowania są nauką i technikami – 2011: VII Międzynarod. nauk.-prakt. konf., 07-15 listop. 2011 r.: tekst wykl. – Przemysł, 2011. – Vol. 48: Chemia i chemiczne technologie. – 2011. – S. 89 – 92.

*Здобувачем запропоновано методологію проектування складів мас для отримання щільноспечених виробів при знижених температурах випалу.*

63. Федоренко Е.Ю. Современные перспективы развития сырьевой базы электрофарфора / [Е.Ю. Федоренко, К.Б. Борисенко, Л.П. Шукина, А.В. Борисенко] // Věda a technologie: krok do budoucnosti – 2012: VIII Mezinárod vědec.-prakt. konf., 27 únor – 02 březen 2012. – Praha, 2012. – Díl 31: Chemie a chemická technologie. Zeměpis a geologie – S. 13 – 18.

*Здобувачем узагальнено результати досліджень альтернативних видів КПШМ та обґрунтовано перспективи їх використання в технології електротехнічного фарфору.*

## АНОТАЦІЇ

**Федоренко О.Ю. Щільноспечена кераміка поліфункціонального призначення із зниженою температурою синтезу. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. – Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків, 2012 р.

Дисертацію присвячено розробці теоретичних та технологічних основ енергоощадних технологій щільноспечених керамічних виробів різного функціонального призначення на основі вітчизняної кварц-польовошпатової сировини.

Отримані нові відомості про будову системи  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  та створена її 3D-модель. Запропоновано та реалізовано методологію проектування складів мас та визначено області системи для низькотемпературного синтезу щільноспечених матеріалів в умовах форсованої та тривалої термообробки. Здійснено триангуляцію систем  $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  і  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}$ , визначено їх геометро-топологічні характеристики, температури та склади евтектик, побудовано поверхні ліквідусу. Отримані дані використані при розробці нефритованих знепрозорених полив з температурою випалу  $1150 \div 1200$  °С.

Для науково-обґрунтованого вибору плавнів, здатних забезпечити максимальний рівень спікання виробів при зниженій температурі термообробки, розроблено методику прогнозу оцінки їх флюсууючої здатності. На основі системних досліджень широкого кола кварц-польовошпатових матеріалів України, як природного, так і техногенного походження створено інформаційну базу даних щодо складу і технологічних властивостей КПШМ різних геохімічних типів. Обґрунтовано критерії вибору плавнів для виробництва клінкерної кераміки, керамограніту, санітарно-будівельного, господарчо-побутового та хімічно-стійкого фарфору.

Визначені шляхи інтенсифікації процесів спікання та фазоутворення, які базуються на принципах хімічного модифікування та забезпечують формування щільноспеченої структури та заданого фазового складу керамічних матеріалів при знижених температурах випалу за рахунок введення комплексних добавок, що регулюють реологічні та кристалізаційні властивості розплаву за рахунок трансформації його структури.

Розроблено склади мас низькотемпературного спікання та нефритованих полив; опрацьовано технологічні параметри, які забезпечують отримання щільно-спечених виробів різного функціонального призначення з комплексом високих експлуатаційних та естетичних властивостей. Розробки пройшли промислову апробацію та впроваджені у виробництво клінкерних керамічних виробів, керамограніту і господарчо-побутового фарфору, що дозволило вітчизняним керамічним підприємствам реалізувати технологічні резерви енергозбереження.

*Ключові слова:* природна і техногенна мінеральна сировина, кварц-польовошпатові матеріали, низькотемпературний синтез, процеси спікання та фазоутворення, щільноспечена кераміка, енергоощадна технологія.

**Федоренко О.Ю. Плотнospеченная керамика полифункционального назначения с пониженной температурой синтеза. – На правах рукописи.**

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. – Национальный технический университет "Харьковский политехнический институт", Харьков, 2012 г.

Диссертация посвящена разработке теоретических и технологических основ энергосберегающих технологий плотнospеченных керамических изделий различного функционального назначения на основе отечественного кварц-полевошпатового сырья.

Получены новые сведения о строении системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и создана ее 3D-модель, использование которой позволяет определять фазовый состав многокомпонентных оксидных композиций с заданным уровнем спекания на стадии проведения теоретических исследований. С использованием новых сведений разрабо-

тана методология проектирования составов масс и определены области системы для низкотемпературного синтеза плотноспеченных материалов в условиях форсированной и длительной термообработки.

С целью разработки нефриттованных заглазурей изучено строение систем  $ZnO - Al_2O_3 - SnO_2$  и  $BaO - Al_2O_3 - SnO_2$ : на основе термодинамического анализа реакций взаимодействия фаз проведена триангуляция систем, определены геометро-топологические характеристики, температуры и составы эвтектик, построены поверхности ликвидуса. Полученные данные использованы при разработке нефриттованных заглазурей с температурой обжига  $1150 \div 1200$  °С.

С целью научно-обоснованного выбора плавней, способных обеспечить максимальный уровень спекания керамики при пониженной температуре термообработки, разработана методика прогнозной оценки их флюсующей способности.

На основе системных исследований широкого диапазона кварц-полевошпатовых материалов Украины (как природного, так и техногенного происхождения) создана база данных, содержащая информацию о составах и технологических свойствах КПШМ разных геохимических типов.

Обоснованы критерии выбора КПШС для разных керамических технологий, рекомендовано использование наиболее эффективных плавней для производства клинкерной керамики, керамогранита, санитарно-строительного, хозяйственно-бытового и химико-лабораторного фарфора.

Установлены пути интенсификации процессов спекания и фазообразования, которые основаны на принципах химического модифицирования и обеспечивают формирование плотноспеченной структуры и заданного фазового состава керамических материалов при пониженных температурах обжига.

Исследовано действие малых добавок в виде оксидов на характеристики спекания и фазовый состав продуктов обжига. Установлено, что присутствие катионов щелочноземельных элементов обеспечивает ранее образование и улучшают реологические свойства расплава за счет его деполимеризации. Катионы *p*- и *d*-элементов с незавершенным внешним электронным уровнем, обладающие высокой поляризационной способностью, изменяют структуру расплава, что способствует интенсивной кристаллизации при охлаждении таких кристаллических фаз как шпинель, муллит, кордиерит.

Определены оптимальные комбинации и концентрации комплексных добавок, позволяющие направленно регулировать фазовый состав материалов, благодаря чему получены плотноспеченные керамические материалы с комплексом высоких физико-механических, химических и теплофизических характеристик при температуре  $1150 \div 1200$  °С. С использованием ИК-спектроскопии, рентгенографического и электронно-микроскопического методов анализа установлены физико-химические закономерности формирования материалов с максимальной степенью спекания и заданным фазовым составом.

Получены математические модели, адекватно описывающие зависимости основных свойств керамических материалов и глазурных покрытий от состава композиций и условий термообработки.

Разработанные массы низкотемпературного спекания и нефриттованные глазури адаптированы к условиям производства с учетом технологических особенностей получения изделий строительного, технического и хозяйственного назначения.

Разработки прошли промышленную апробацию и внедрены в производство клин-

керных керамических изделий, керамогранита и хозяйственно-бытового фарфора, что позволило отечественным керамическим предприятиям реализовать технологические резервы энергосбережения.

*Ключевые слова:* природное и техногенное минеральное сырье, кварц-полевошпатовые материалы, низкотемпературный синтез, процессы спекания и фазообразования, плотноспеченная керамика, энергосберегающая технология.

**Fedorenko O. Densely sintered, multipurpose ceramics of low temperature synthesis.** – Abstract.

Thesis for granting the Degree of the Doctor of Technical Sciences on the speciality 05.17.11 – Technology of Refractory Non-Metal Materials. – National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute", Kharkiv, 2012.

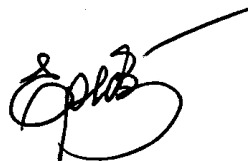
This thesis is devoted to the development of the theoretical and technological bases of energy efficient technologies of (manufacturing) densely sintered ceramic products for various functions using domestic quartz-feldspar raw materials. In order to make an evidence-based choice of fluxing agents, which are capable of ensuring the highest level of baking in these products using a lower temperature heat treatment under different temperature and time conditions, a method for prognostic evaluation of flux ability was developed. Based on systematic studies of wide range Ukrainian quartz-feldspar materials (both natural and anthropogenic) an information database was created containing the composition and technological properties of different geochemical types of raw flux materials. The choice of flux materials for the production of clinker ceramic, gres porcelain, sanitary construction, household pottery and chemically-resistant porcelain was justified.

New data on the structure of the system,  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , were obtained, and a 3D-model was created, the use of which allows the phase composition of multicomponent oxide compositions to be determined during the theoretical stage of research. A methodology for designing mass composition was created. The (components) of the system for low-temperature synthesis of densely sintered materials under forced and prolonged heat treatment were identified. The Diagrams of the systems,  $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$  and  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$ , were constructed, and on this basis the geometric topological properties, temperature and composition of these eutectics were established. These data were used to develop non-frit opaque glazes with a firing temperature of  $1150 \div 1200$  °C.

Methods of intensifying the process of sintering and phase formation based on the principles of chemical modification were determined, which ensure the formation of a densely sintered structure and phase composition for given ceramic materials at low-temperature firing by the introduction of complex additives, which regulate the rheological and crystallization properties by structural adjustment melt.

Compositions of low-temperature sintering mass and non-frit glazes compositions were devised, and the technological parameters that ensure the synthesis of multifunction, densely sintered products with a set of high -performance and aesthetic properties were established.

Key words: natural and manmade mineral raw material, quartz-feldspar materials, low-temperature synthesis, sintering and phase formation processes, densely sintered ceramics, energy-saving technology.



Відповідальний за випуск  
докт. техн. наук, проф. кафедри технології кераміки,  
вогнетривів, скла та емалей НТУ “ХПІ”  
Пітак Я.М.

Підписано до друку 18.09.2012 р. Формат 60x84/16.  
Папір офсетний. Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman.  
Умовн. друк. арк. 1,9. Наклад 100 прим. Замовлення № 116970

---

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.  
Свідоцтво № 24800170000040432 від 21.03.2001 р.  
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16

---

