

О.С. МИХАЙЛЮТА, канд. техн. наук, наук. співр.,
ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ,

В.В. КОЛЕДА, канд. техн. наук, пров. наук. співр.,
ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ,

Є.В. АЛЕКСЕЄВ, асп., ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ,

В.В. СЕМ'ЯНИСТА, студ., ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ

КЕРАМІЧНІ МАСИ ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ КЛІНКЕРНОЇ ТРОТУАРНОЇ ПЛИТКИ

Встановлена можливість одержання клінкерної кераміки за енерго- та ресурсозберігаючими технологіями. З використанням гранітного пилу та глинистої сировини розроблено керамічні маси, які призначені для формування високоміцних керамічних виробів методом напівсухого пресування. Отримана після випалу при 1170 °С дослідна кераміка має наступні характеристики: повна усадка до 11,5 %, водопоглинання – 2 – 3 %, механічна міцність на стискання – до 250 МПа, зносостійкість 13 – 17 см³/50 см².

Вступ та постановка задачі досліджень.Сьогодні в будівництві все більшого попиту набувають керамічні клінкерні тротуарні плитки (бруківка), витісняючи із споживчого ринку аналогічні вироби на цементному зв'язуючому.

Клінкерна бруківка – це штучний кам'яний матеріал різноманітної форми, вироблений з глинистого композиту, що включає спікаючі та модифікуючі добавки, шляхом випалу при температурі до 1300 °С до повного спікання без заскловування поверхні [1, 2]. Від традиційних виробів грубої будівельної кераміки (цегли звичайної, черепиці, облицювальних плиток), клінкерні керамічні матеріали відрізняються більш високою механічною міцністю на стискання – 100 МПа і вище, опором на стирання – до 20 см³/50 см² і меншим водопоглинанням (0 – 6 мас. %) [3, 4]. Такі високі показники забезпечені їх щільною, мікрозернистою структурою, без крупних включень, пустот і каверн.

Маючи ряд вагомих переваг у порівнянні з бетонною плиткою, таких як широка кольорова гама, довговічність, механічні властивості та ін., керамічна бруківка відрізняється високою ціною, яка в значній мірі обумовлена технологією виготовлення – це і більш ретельна переробка сировинних матеріалів,

© О.С. Михайлюта, В.В. Коледа, Є.В. Алексеев, В.В. Сем'яніста, 2012

і наявність обов'язкового високотемпературного випалу (до 1300 °С). Крім цього, вартість такої плитки також залежить від значних транспортних витрат, оскільки майже вся така продукція представлена іноземними виробниками CRH KLINKIER Clay Solutions (Польща – Голандія); CRH АКА, ABC-Klinkergruppe, Roben, Kerawill (Німеччина) та ін.

На Україні єдине підприємство, яке має технологію виготовлення дорожньої бруківки у відповідності до технічних умов ТУ У В.2.7-26.4-34327895-001:2008 «Керамический клинкер для облицовки фасадов «Клинкер-керам» и мощения дорог «Бруккерам» – ТОВ «Керамейя» (м. Суми).

Проте на території нашої країни є велика кількість родовищ глинистих матеріалів, гранітів та пегматитів та ін. сировини, а також потужні ресурси для виготовлення таких виробів. Але, враховуючи дані, що були одержані при обробці наукової літератури, стало очевидним, що розробкою вказаних керамічних мас вітчизняні науковці не займалися останні 25 – 30 років.

Таким чином, актуальними та перспективними є дослідження та підбір складів керамічних мас для виготовлення керамічної клинкерної бруківки, а також вдосконалення технології її виготовлення з метою енерго- та ресурсозбереження, що і стало метою даної роботи.

Дослідження сировинних матеріалів. При аналізі придатності тієї чи іншої сировини в керамічній технології важливим є визначення хіміко-мінералогічного складу, що дозволяє правильно підбирати дослідні склади керамічних мас, методи формовки, режими термічної обробки та ін.

Хімічний склад гранітного пилу, наступний, мас. %: SiO_2 – 72,0; Al_2O_3 – 11,2; CaO – 6,1; K_2O – 4,4; Na_2O – 3,05; в.п.п. – 3,25.

За приведеними результатами можна зробити висновок про досить високий вміст в гранітному пилі оксидів лужних металів K_2O та Na_2O – до 7,45 %. Зазначене свідчить про можливість інтенсивного спікання даного матеріалу при температурах 1100 – 1180 °С [5], оскільки наявність оксидів лужних металів вказує на присутність польвошпатових мінералів – альбіту ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ з температурою початку плавлення 1118 °С) та мікрокліну ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ з температурою початку плавлення 1170 °С [6]).

Дослідження якісного мінералогічного складу рентгенофазовим аналізом підтвердили наявність зазначених мінералів (рис. 1). На рентгенограмі присутні дифракційні максимуми, характерні мікрокліну ($d = 4,18; 3,22; 2,16; 1,99; 1,80; 1,459 \text{ \AA}$) та альбіту ($d = 4,016; 3,767; 3,66; 3,206; 3,179; 2,952 \text{ \AA}$), при чому інтенсивність піків мікрокліну більша, ніж альбіту, що співпадає з

даними хімічного аналізу. Окрім того, ідентифікується також кварц β -SiO₂ (d = 4,25; 3,33; 2,43; 2,26; 1,54; 1,37 Å), а також – в меншій кількості анортит CaO·Al₂O₃·6SiO₂ (d = 4,033; 3,611; 3,249; 3,197; 1,164; 2,519 Å) та кальцит CaCO₃ (d = 3,03; 2,28; 2,09; 1,91; 1,873; 1,600 Å).

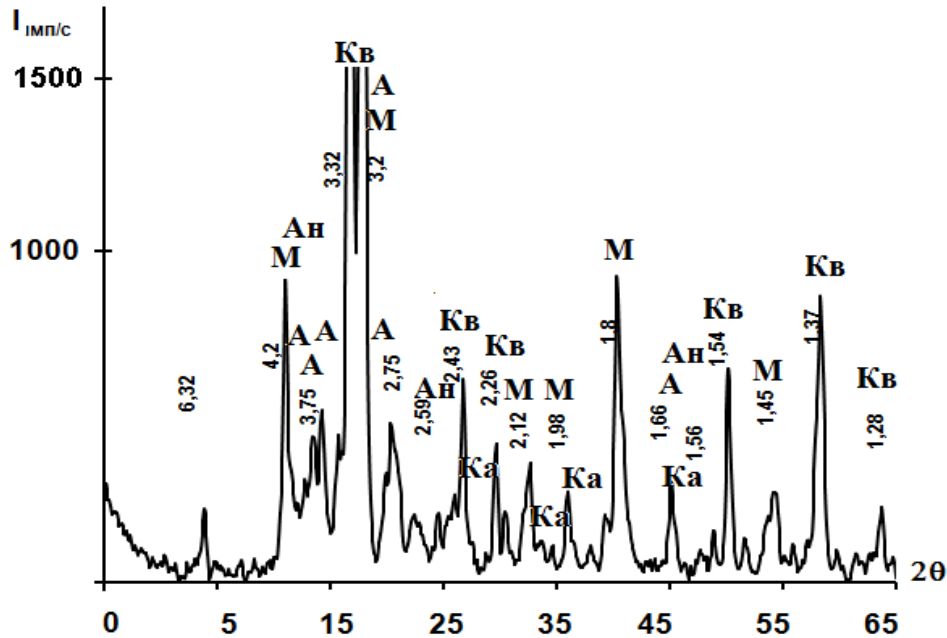


Рис. 1. Рентгенограма гранітного пилу: М – мікроклін, А – альбіт, Ан – анортит, Ка – кальцит, Кв – кварц.

Враховуючи встановлений хіміко-мінералогічний склад гранітного пилу, було зроблено висновок, що при спіканні в керамічній масі він буде виступати в ролі плавня.

Для розробки керамічних мас було обрано глинисті матеріали, що мають досить високі пластичні властивості: глину ПЛГ-2 та бентоніт ГФБП Пологівського родовища та каолін МК-0 Мурзинського родовища, хімічний склад яких приведений в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад глинистих матеріалів, мас. %

Сировинний матеріал	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
Каолін МК-0	48,8	38,1	0,9	0,29	0,34	0,17	0,1	0,1	11,2
Глина ПЛГ-2	52,5	33,6	1,6	0,66	0,35	0,59	0,7	0,4	9,6
Бентоніт ГФБП	60,1	16,3	4,2	1,3	1,2	1,5	2,1	1,5	11,8

З приведеної таблиці видно, що найбільш високий вміст Al₂O₃ (38,1 %) характерний для каоліну мурзинського, при цьому вміст забарвлюючих оксидів Fe₂O₃ та TiO₂ не значний (відповідно 0,9 та 0,29 %), що свідчить про

високу вогнетривкість даної сировини, отже, окрім пластичних властивостей, даний глинистий матеріал може забезпечити керамічній масі підвищену стійкість до деформації в процесі випалу.

Глина пологівська відрізняється більш низьким вмістом оксиду алюмінію (33,6 %), та більш високим вмістом Fe_2O_3 (1,6 %), що, завдяки флюсуючій дії останнього, буде сприяти зниженню температури випалу керамічних мас. Особливо це буде характерно при введенні бентоніту Пологівського, який окрім підвищеного вмісту Fe_2O_3 (4,2 %), містить ще й підвищену кількість оксидів лужних металів (Na_2O – 2,1 %; K_2O – 1,5 %).

Аналіз пластичних властивостей показав, що глинисті матеріали за ДСТУ [7] відносяться: глина та бентоніт пологівські – до середньопластичних ($\Pi = 15 - 25$), каолін мурзинський – до помірнопластичних ($\Pi = 7 - 15$) глинистих матеріалів, тому при введенні їх до складів керамічних мас вони будуть надавати масам добрі формовочні властивості.

Важливим показником глинистих матеріалів є їх поведінка при термічній обробці, яку в даній роботі досліджували за допомогою диференційно-термічного аналізу ДТА (рис. 2).

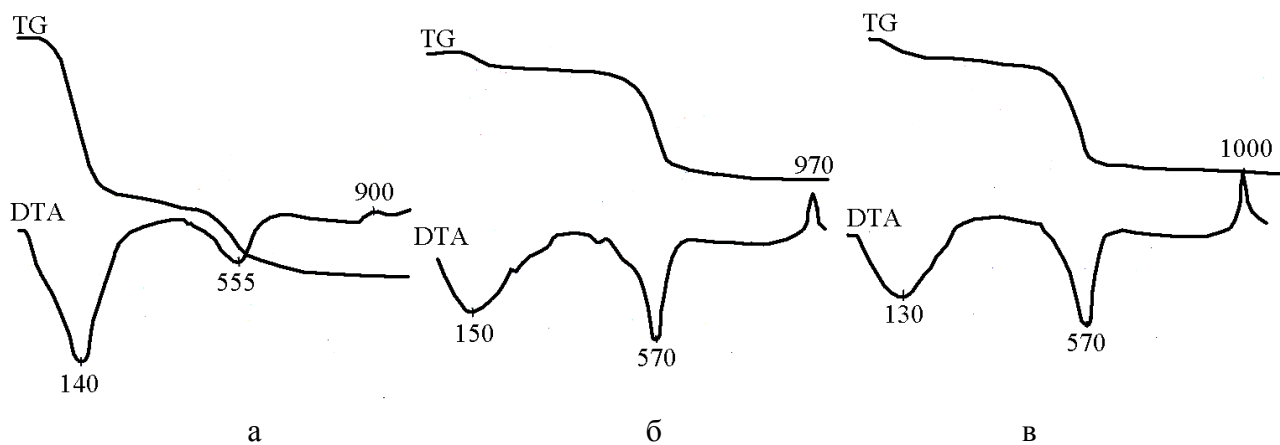


Рис. 2. Термограми дослідних глинистих матеріалів: а – пологівського бентоніту, б – пологівської глини, в – мурзинського каоліну.

На отриманих кривих ДТА присутні ендо- та екзоефекти, пов'язані з поглинанням та виділенням тепла при протіканні фізико-хімічних процесів в глинистій сировині, а на кривих TG спостерігаються перепади, що свідчать про втрати маси, які супроводжують зазначені процеси. Перший ендоэффект в інтервалі 100 – 250 °С, обумовлений втратою фізичнопов'язаної води із структури глинистих матеріалів, другий (при 500 – 600 °С) – відповідає видаленню хімічнопов'язаної води із структури глинистих матеріалів; екзотермічна

реакція в інтервалі 950 – 1050 °С [8] свідчить про кристалізацією аморфних продуктів розпаду глинистих матеріалів і утворення муліту.

Розрахункові втрати при прожарюванні дослідних глинистих матеріалів, отримані за допомогою кривих TG, приведені в табл. 2. Необхідно зазначити, що глинисті матеріали мають досить суттєві втрати маси при термічній обробці, що погоджуються з їх відносно високою пластичністю. Вказане дозволяє, з одного боку, прогнозувати можливість використання цих глинистих матеріалів в якості зв'язуючого компонента в складах керамічних мас, а з другого боку – оскільки глинисті матеріали будуть значно впливати на усадку виробів, їх кількість повинна бути невисокою.

Таблиця 2 – Розрахункові втрати маси глинистих матеріалів при нагріванні (за кривою TG)

Назва матеріалу	Температурний інтервал, °С	Втрати маси, %	Загальні втрати маси, %
Глина ПЛГ-2	100 – 200	1,3	9,6
	500 – 600	8,3	
Бентоніт ГФБП	100 – 200	8,3	11,8
	500 – 600	3,5	
Каолін МК-0	100 – 200	1,8	11,2
	500 – 600	9,4	

Планування експерименту та методики досліджень. Для виготовлення керамічної клінкерної бруківки зазвичай застосовують метод напівсухого пресування [9]. Такий метод дозволяє отримати чіткі рівні грані, точні розміри та форми виробів при щільній структурі матеріалу. Для такого методу формування виробів висока пластичність керамічної маси не є необхідною, тому в якості основного компонента до складів мас вводиться гранітний пил в кількості 95 – 85 мас. %, а глинисті матеріали з різною пластичністю та вогнетривкістю використовуються в якості зв'язуючого компонента і вводяться в кількості 5 – 15 мас. %.

Керамічні зразки формували напівсухим пресуванням при додаванні до мас води в кількості 10 %. Зразки висушували в природних умовах та випалювали при температурах 1140, 1160, 1180 °С.

Для випалених зразків вимірювали усадку, водопоглинання та механічну міцність за стандартними методиками [10]. Одержані результати досліджень обробляли за методикою повного факторного експерименту другого порядку [11]. Опір стиранню визначали за показником втрати маси кераміч-

ного зразка на абразивному колі з додаванням піску.

Обробка результатів експерименту. Результати визначення основних властивостей приведені на рис. 3 – 5.

При аналізі впливу вмісту каоліну та температури випалу (рис. 3) видно, що з підвищенням температури випалу відбувається збільшення повної усадки зразків від 7 до 12 %. Водопоглинання до температури 1160 °С знижується з 14 до 3 %, а в інтервалі 1160 – 1180 °С – до 1 %, при чому для зразків, випалених при 1180 °С, спостерігається незначне оскльовання поверхні, особливо для тих, що містять лише 5 мас. % каоліну.

Чим більше каоліну тим менше водопоглинання зразків – наприклад, при збільшенні вмісту каоліну від 5 до 15 % водопоглинання при температурі 1140 °С зменшується від 14 до 4 %. Останнє можна пояснити тим, що тонкодисперсні часточки каолініту заповнюють порожнечу між більш грубодисперсними часточками гранітного пилу, утворюючи більш щільну упаковку.

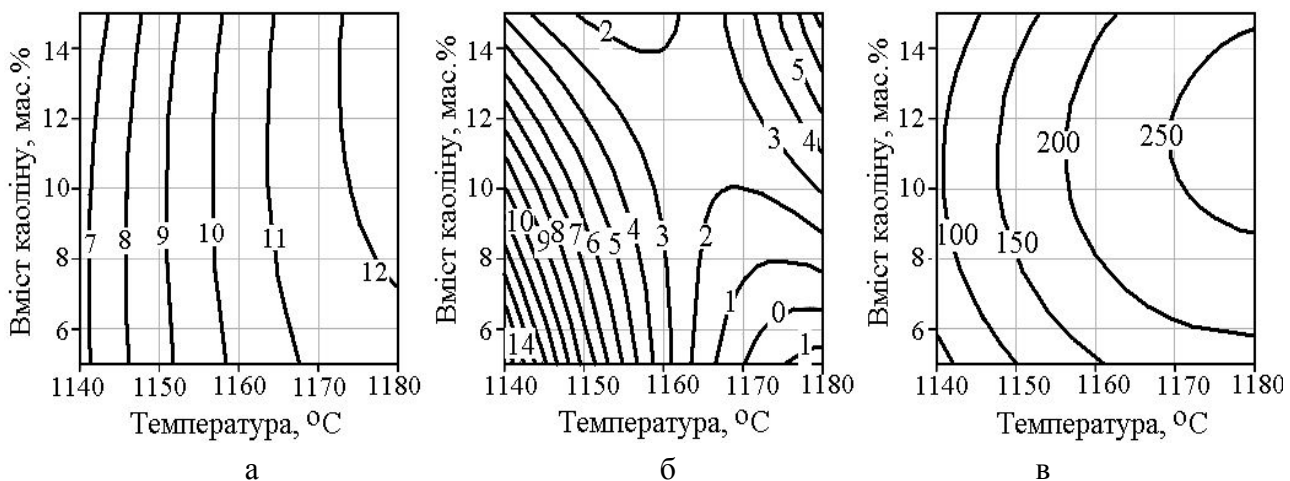


Рис. 3 – Вплив вмісту каоліну та температури випалу на: а – повну усадку (%), б – водопоглинання (%), в – міцність дослідних керамічних зразків (МПа).

Міцність з підвищенням температури випалу збільшується від 100 до 250 МПа за рахунок утворення більш щільної структури при плавлінні польовошпатових мінералів.

З рис. 4 видно, що при підвищенні температури і вмісту глини пологівської відбувається збільшення повної усадки від 7 до 15 %, але ці значення вищі, у порівнянні з аналогічними, коли до складу мас вводили каолін.

Зазначене можна пояснити більшою легкоплавкістю глини за рахунок низької кількості Al_2O_3 та підвищеного вмісту оксиду заліза.

Водопоглинання значно знижується до температури 1170 °С (з 15 до

3 %), а після 1170 °С – до 1 %. Зі збільшенням вмісту глини, водопоглинання зменшується. Також з підвищенням температури зростає міцність від 60 до 220 МПа.

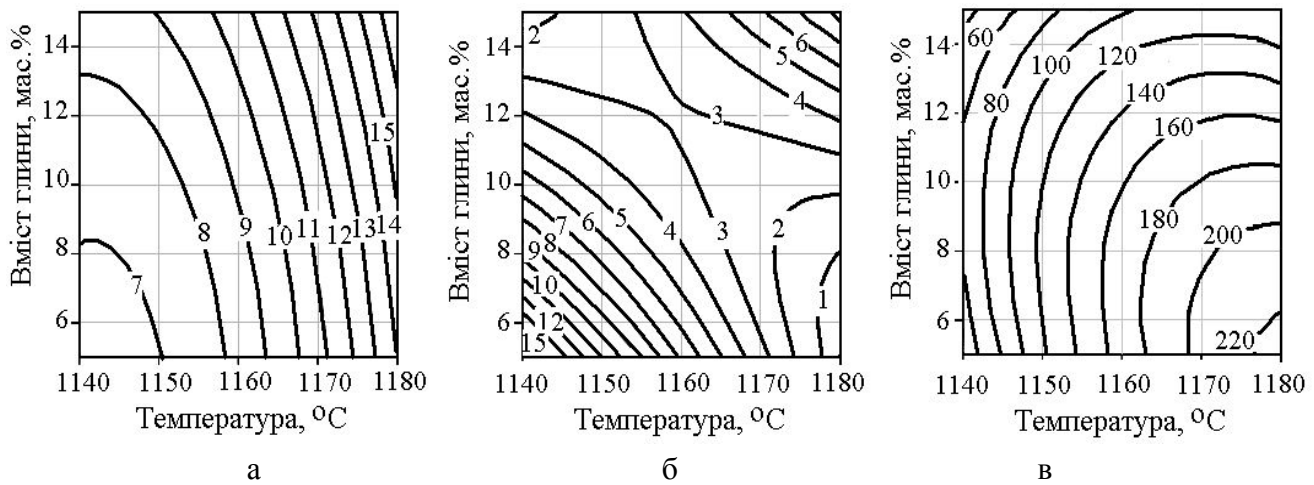


Рис. 4 – Вплив вмісту глини та температури випалу на: а – повну усадку (%), б – водопоглинання (%), в – міцність дослідних керамічних зразків (МПа).

З рис. 5 видно, що при аналогічному плануванні експерименту з введенням до складу мас бентоніту, спостерігається аналогічна тенденція поведінки керамічних зразків, як і при введенні каоліну та глини: при підвищенні температури випалу збільшується повна усадка від 10 до 16 % (показники вищі, оскільки саме в бентоніті найбільша кількість Fe_2O_3).

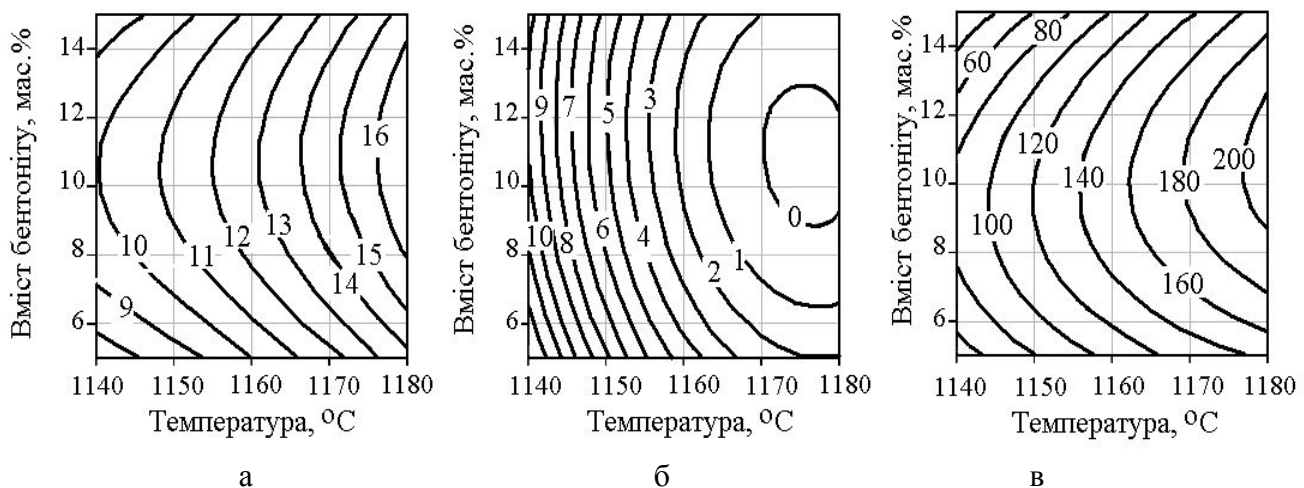


Рис. 5 – Вплив вмісту бентоніту та температури випалу на: а – повну усадку (%), б – водопоглинання (%), в – міцність дослідних керамічних зразків (кг/см²).

Водопоглинання зменшується від 11 % після випалу при 1140 °С до 0 – при 1170 – 1180 °С і вмісті бентоніту 10 – 13 %.

При більш високому вмісті каоліну і температурі випалу 1180 °С прояв-

ляється тенденція до спучування дослідних зразків. Також з підвищенням температури зростає міцність від 80 до 200 МПа, але ці значення для зразків з додаванням бентоніту набагато нижчі, оскільки утворення надмірної кількості склофази, що стимулюється підвищеним вмістом мінералів-плавнів у бентоніті, знижує механічну міцність.

Опір стиранню визначали вибірково для дослідних зразків і цей показник склав, $\text{см}^3/50 \text{ см}^2$: для зразків з 10 та 15 мас. % каоліну після випалу при 1160 °С – відповідно 13 та 17; для зразків з 15 мас. % глини після випалу при 1140 °С – 31; для зразків з 5 мас. % бентоніту після випалу при 1180 °С – 20. Отже, кращий опір стиранню мають зразки з додаванням каоліну.

Заключення. Проведені дослідження показали можливість одержання керамічних матеріалів на основі гранітного пилу з додаванням до 15 % глинистих матеріалів. Такі маси придатні для формування керамічних виробів методом напівсухого пресування. Найбільш високі показники за міцністю одержані при введенні каоліну мурзинського, менші – при додаванні бентоніту. Найбільш раціональним є введення 10 % каоліну мурзинського та температура випалу даних зразків – 1170 °С, який дозволяє отримати матеріал з характеристиками: повна усадка – 11,5 %, водопоглинання – 2 – 3 %, механічна міцність – до 250 МПа, зносостійкість $13 \text{ см}^3/50 \text{ см}^2$

Список літератури: 1. Мороз И.И. Технология строительной керамики / И.И. Мороз. – М.: Стройиздат, 1972. – 367 с. 2. Балкевич В.Л. Техническая керамика: учебное пособие для вузов / В.Л. Балкевич. – М.: Стройиздат, 1984. – 80 с. 3. Августиник А.И. Керамика / А.И. Августиник. – Л.: Стройиздат, 1975. – 550 с. 4. Кройчук Л. Новый европейский стандарт на клинкерный дорожный кирпич / Л. Кройчук // Строительные материалы. – 2003. – № 9. – 42 – 43 с. 5. Юшкевич О.М. Технология керамики / М.О. Юшкевич, М.И. Роговой. – М.: Стройиздат, 1969. – 194 с. 6. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов / Н.М. Бобкова. – Мн.: Высшая школа, 1977. – 266 с. 7. Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація: ДСТУ БВ. 2.7-60-97. – [Введ. 1997-01-01]. – К.: Держстандарт України, 2007. – 15 с. 8. Иванова В.П. Термический анализ минералов и горных пород / [В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина и др.]. – Л.: Недра, 1974. – 399 с. 9. Кондратенко, В.А. Технологическая линия для производства керамического кирпича, полусухого прессования / В.А. Кондратенко, В.Н. Пешков, Д.В. Сиеднев // Мир техники и технологии. – 2007. – № 12. – 73 с. 10. Практикум по технологии керамики: учеб. пособие для вузов / [под ред. проф. Я.И. Гузмана]. – М.: ООО РИФ «Стойматериалы», 2005. – 336 с. 11. Ахназарова, С.А. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии / С.А. Ахназарова, В.В. Кафаров. – М.: Высш. шк., 1978. – 319с.

Надійшла в редколегію 20.08.12

Керамічні маси для виготовлення клинкерної тротуарної плитки / О.С. МИХАЙЛЮТА, В.В. КОЛЕДА, Є.В. АЛЕКСЄВ, В.В. СЕМ'ЯНИСТА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 86 – 94. – Бібліогр.: 11 назв.

Установлена возможность получения клинкерной керамики по энерго- и ресурсосберегающей технологии. С использованием гранитной пыли и глинистого сырья разработаны керамические массы, которые предназначены для формовки высокопрочных керамических изделий методом полусухого прессования. Полученная после обжига при 1170 °С опытная керамика имеет следующие характеристики: полная усадка до 11,5 %, водопоглощение – 2 – 3 %, механическая прочность при сжатии – до 250 МПа, износостойкость 13 – 17 см³/50 см².

The possibility of obtaining ceramic clay pavers for energy- and resource-saving technologies was established. The ceramic masses for production the pavers on the base of granite dust and clay raw materials for molding by pressing method were elaborated. The experimental ceramic samples after burning at 1170 °C have the following characteristics: the full shrinkage to 11.5%, the water absorption 2 – 3 %, the mechanical compressive strength – up to 250 MPa, the wear resistance 13 – 17 cm³/50 cm².

О.А. КОРНИЕНКО, ИПМ НАНУ имени И.Н. Францевича, Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ CeO₂ – Gd₂O₃ ПРИ 600 °С

Впервые изучены фазовые взаимодействия в системе CeO₂ – Gd₂O₃ при температуре 600 °С. Новых фаз в системе обнаружено не было. В системе существуют области твердых растворов на основе кубических (С и F) модификаций оксидов редкоземельных элементов.

Система с оксидами церия и гадолиния является перспективной для разработки альтернативных материалов теплозащитных покрытий и топливных ячеек [1, 2]. Кроме того, эта система может быть широко использована в ядерной энергетике для создания безопасных и надежных технологий утилизации отходов атомной промышленности и развития нового поколения реакторов [3 – 7]. Диаграмма состояния системы на основе оксидов церия и гадолиния представляет интерес, как с научной, так и практической точки зрения.

Ранее были изучены фазовые равновесия, в указанной системе, при температурах 1500, 1100 °С [8 – 9]. Установлено, что в системе образуются три

© О.А. Корниенко, 2012