

Черняк Л.П.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Мельник Л.І.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Пахомова В.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Шнирук О.М.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

КЕРАМІЧНИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВІ ВУЛКАНІЧНИХ ПОРІД

Метою роботи стало вивчення можливості отримання керамічного композиту на основі комплексу вулканічних порід з підвищенням деформаційної стійкості при термічній обробці. У роботі використовувалося поєднання сучасних фізико-хімічних методів аналізу силікатних матеріалів із стандартизованими випробуваннями властивостей кераміки. Проведено аналіз складу вулканічних порід – відсівів видобутку андезиту та цеоліту родовищ Закарпаття. Встановлено відмінності спікання зразків вказаних порід в інтервалі максимальних температур випалу 800–1100°C. Зроблено висновок про доцільність комплексного використання андезиту та цеоліту в складі керамічного композиту. Визначено склад дослідних керамічних мас, що характеризуються високою концентрацією опіснюючих компонентів при їх кількісному співвідношенні із зв'язуючим – глиною 4:1; варіюванням кількісного співвідношення андезит:цеоліт від 1:1 до 7:1; застосуванням легкоплавкої полімінеральної глини як зв'язуючого компонента. Показано залежність ступеня спікання кераміки при швидкісному випалі в інтервалі максимальних температур 1125–1200°C від кількісного співвідношення андезит:цеоліт з розширенням інтервалу спікання зі збільшенням концентрації андезиту. Встановлено можливість підвищення деформаційної стійкості кераміки з вивчених мас, обумовленої малою усадкою 0,1–2,6% при спіканні до водопоглинання 13,4–1,6 мас. %, що важливо для технології виробництва керамічних плиток. Відзначено особливості структурних змін – пористості та фазового складу кераміки при швидкісних режимах випалу як факторів впливу на показники властивостей. Отримані результати досліджень та випробувань показують ефективність та особливості комплексного використання відсівів видобутку вулканічних порід як опіснювача-плавня в керамічних масах на основі системи андезит-цеоліт – глина.

Ключові слова: композит, кераміка, андезит, цеоліт, склад, випал, усадка, деформація, структура, властивості.

Постановка проблеми. Розвиток виробництва кераміки різного призначення, у тому числі плиток, пов'язаний з розширенням сировинної бази, удосконаленням технології та обладнання [1-3].

Сучасна технологія керамічних плиток передбачає використання вихідних мас, що містять флюсуєчі компоненти-плавні, які сприяють розвитку рідкої фази та інтенсифікації спікання при швидкісному випалі. Конструктивною особливістю керамічних плиток є значне перевищення розмірів по довжині і ширині над товщиною, що особливо

характерно для сучасного асортименту. Зазначені технологічні та конструктивні особливості у процесі виробництва плиток стають факторами зменшення деформаційної стійкості внаслідок нерівномірної усадки при сушінні та випалі, а в результаті призводять до викривлення та браку виробів [4].

Аналізу процесів усадки та деформації кераміки при термічній обробці приділяється постійна увага дослідників [5, 6]. При цьому враховуються відповідні характеристики сировинних компонентів вихідних мас [7-9].

Ефективним способом підвищення деформаційної стійкості кераміки є застосування гранично опіснених мас [10-12], основні компоненти яких у процесах технології та структуроутворення виконують функції опіснювача при сушінні та опіснювача-плавня при випалі.

У цьому напрямку стосовно технології плиток виконана дана робота, метою якої стало вивчення можливості отримання керамічного композиту на основі комплексу вулканічних порід як опіснювачів (армуючих) і плавнів (матриці) в процесі спікання при випалі.

Виклад основного матеріалу. У цій роботі використовувалося поєднання сучасних фізико-хімічних методів аналізу силікатних матеріалів із стандартизованими випробуваннями властивостей кераміки [13, 14].

Визначення хімічного складу проб проводилося відповідно до чинних стандартів і сучасних методик [15].

Рентгенофазовий аналіз матеріалів (порошкові препарати) проводився за допомогою дифрактометра ДРОН-4-0, підключеного через інтерфейс до комп'ютера, що дозволило здійснювати зйомку дифрактограм у чисельному вигляді в діапазоні 2–70 2 θ з регулюванням кроку 0,05°. Тривалість експонування кожної точки – 6 секунд. При розшифровці фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних стандартів (JCPDS).

Відповідно до сучасної технології виробництва керамічних плиток зразки з дослідних мас готували напівсухим пресуванням з сушкою і випалом на промислових потоково-конвеєрних лініях. При цьому випал проходив у роликівих газових печах за швидкісними режимами: тривалість 55 і 65 хвилин при максимальних температурах 1125 і 1200°C.

Усі зразки, показники яких порівнювались, випалювали разом, аби уникнути можливої різниці в ступені термічної обробки.

Об'єктом дослідження стали керамічні композиційні матеріали на основі системи вулканічні породи – глина.

Серед порід вулканічного походження були обрані попутні продукти їх видобутку – відсіви андезиту і цеоліту родовищ Закарпаття, а як

зв'язуючий матеріал – спондилову глину родовища Київської області.

Відмінності хімічного складу вихідних матеріалів полягають у наступному (табл. 1).

Андезит є природним непластичним матеріалом, хімічний склад якого характеризується переважним вмістом оксидів кремнію та алюмінію при кількісному співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃ = 3,5, підвищеним вмістом оксидів заліза та лужноземельних CaO+MgO.

Цеоліт також є непластичним матеріалом, що за хімічним складом відрізняється від андезиту більшим вмістом діоксиду кремнію при кількісному співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃ = 5,2, меншою кількістю оксидів заліза та лужноземельних CaO+MgO.

Спондилова глина є пластичним матеріалом, що за хімічним складом відрізняється від андезиту і цеоліту меншим вмістом оксидів кремнію та алюмінію при більшому кількісному співвідношенні SiO₂ : Al₂O₃ = 6,1, найбільшою кількістю лужноземельних оксидів.

Аналіз отриманих експериментальних даних показав суттєві відмінності у ступені спікання та фізико-механічних показниках зразків, виготовлених із відсівів андезиту та цеоліту (рис. 1, 2). Встановлено, що при випалі протягом 15 годин в інтервалі максимальних температур 800–1100°C зразки кераміки із досліджуваних вулканічних порід характеризуються відмінностями у кінетиці спікання та значеннях показників водопоглинання та густини.

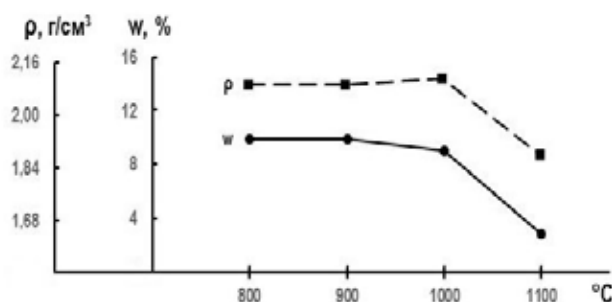


Рис. 1. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі андезиту від максимальної температури випалу

Таблиця 1

Хімічний склад вихідних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
Андезит	59,70	16,97	8,42	0,72	5,76	1,21	2,68	1,82	1,11
Цеоліт	68,02	13,04	1,92	0,30	2,71	1,63	1,57	2,64	16,94
Глина	53,62	8,87	3,26	0,10	14,60	2,00	0,29	2,36	13,72

Зразки андезиту після випалу в інтервалі максимальних температур 800–1000°C характеризуються водопоглинанням 9,9–9,0 мас. % та густиною 2,09–2,11 г/см³, при випалі на 1100°C – зменшенням водопоглинання до 2,8 мас. %, при одночасному зменшенні густини до 1,88 г/см³, що вказує на спучування.

Зразки цеоліту після випалу в інтервалі максимальних температур 800–1000°C характеризуються водопоглинанням 18,2–15,3 мас. % та густиною 1,69–1,77 г/см³, при випалі на 1100°C – зменшенням водопоглинання до 2,6 мас. %, зростанням густини до 2,16 г/см³.

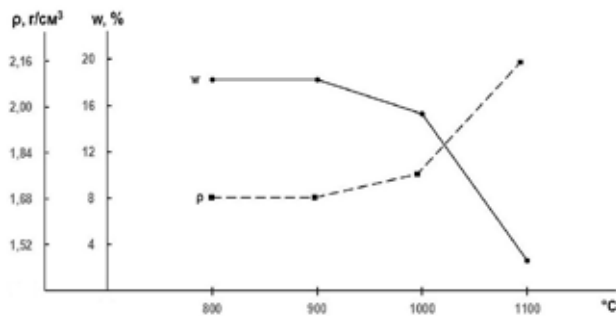


Рис. 2. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) кераміки на основі цеоліту від максимальної температури випалу

Рентгенофазовий аналіз дозволив оцінити ступінь та особливості фізико-хімічних перетворень і структурних змін при випалі зразків вулканічних порід (рис. 3, 4). При цьому очевидно, що андезит

характеризується переважним розвитком кристалічних фаз, а цеоліт переважним розвитком скло фази.

Окрім вказаних загальних відмінностей у кількісному розвитку фаз, значно відрізняється їх якісний склад:

- щодо зразків андезиту це проявляється в різновидах польових шпатів;
- щодо цеоліту це проявляється у вмісті клиноптилоліту.

Виявлені особливості складу та спікання досліджуваних вулканічних порід вказують на доцільність їх комплексного використання як складової частини керамічних композитів.

Обрані для дослідження керамічні маси характеризуються (табл. 2):

- високою концентрацією опіснюючих компонентів при їх кількісному співвідношенні із зв'язуючим – глиною 4:1;
- комплексним використанням вулканічних порід як опіснювача-плавня;
- застосуванням легкоплавкої полімінеральної глини як зв'язуючого компонента.

Таблиця 2

Склад композицій

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		
	Андезит < 2 мм	Цеоліт < 1 мм	Глина спондилова
56	40	40	20
66	50	30	20
76	60	20	20
86	70	10	20

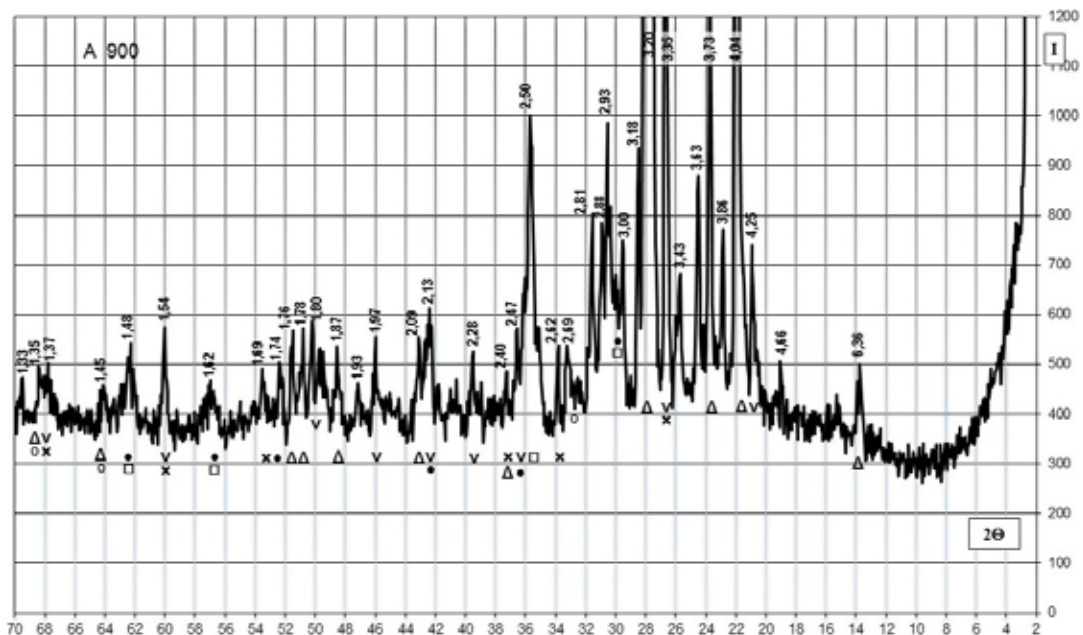


Рис. 3. Дифрактограма проби андезиту після випалу: Δ олігоклаз-андезин, ● авгіт, □ магнетит, ○ рогова обманка, x біотит

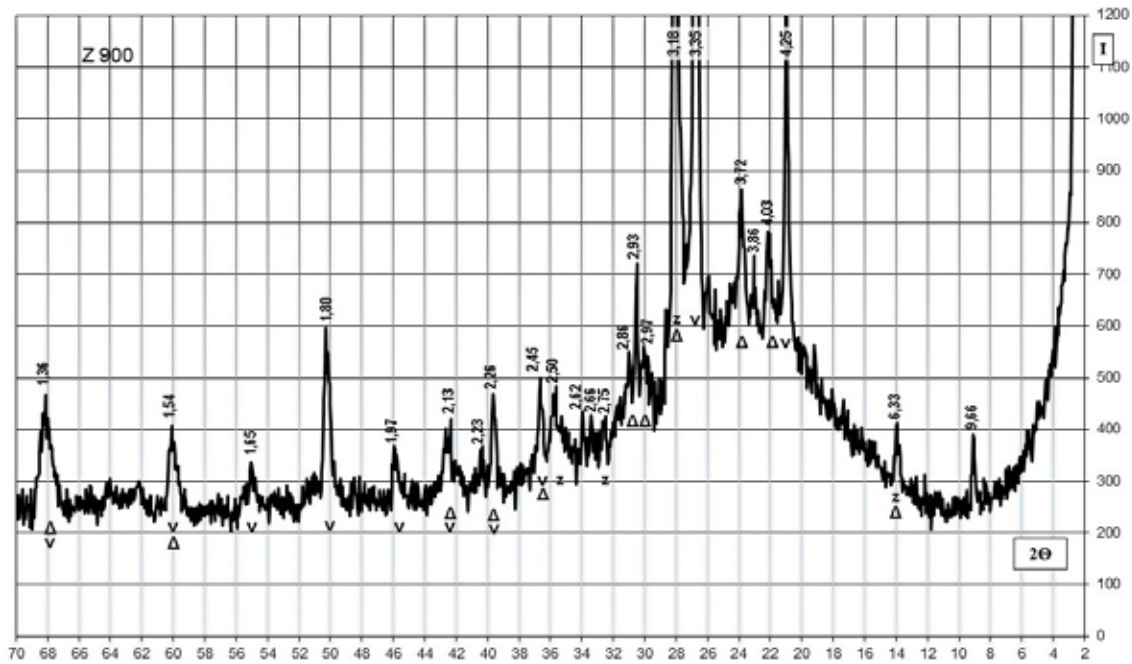


Рис. 4. Дифрактограма проби цеоліту після випалу:
z клинофтилоліт, v кварц, • гідроксиду,
Δ польовий шпат

Таблиця 3

Хімічний склад композицій

Код проби	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	п.п.п.
56	61,81	13,78	4,76	0,43	6,30	1,53	1,76	2,26	9,96
86	59,31	14,95	6,73	0,55	7,22	1,40	2,10	2,13	5,22

При постійній концентрації глинистого зв'язуючого варіювання кількісного співвідношення андезиту і цеоліту від 1:1 (проба 56) до 7:1 (проба 86) призводить до підвищення вмісту оксиду алюмінію, зменшення співвідношення SiO₂ : Al₂O₃ і кількості оксидів типу RO (табл. 3).

Аналіз структури і властивостей кераміки

Структурні особливості кераміки з дослідних мас виявляються під час аналізу пористості та фазового складу після випалу.

Встановлено (рис. 5), що після швидкісного випалу на 1125°C кераміка з маси 86 відрізняється від зразків 56 меншою загальною пористістю при низькому ступені розвитку закритих пор.

При збільшенні максимальної температури швидкісного випалу до 1200°C кераміка з маси 86 характеризується зменшенням загальної пористості з 23,1 до 17,7% при незначному розвитку закритих пор, питома частина яких зростає з 0,1 до 80,5% (рис. 5). Зразки 56 відрізняються одночасним збільшенням загальної та закритої пористості.

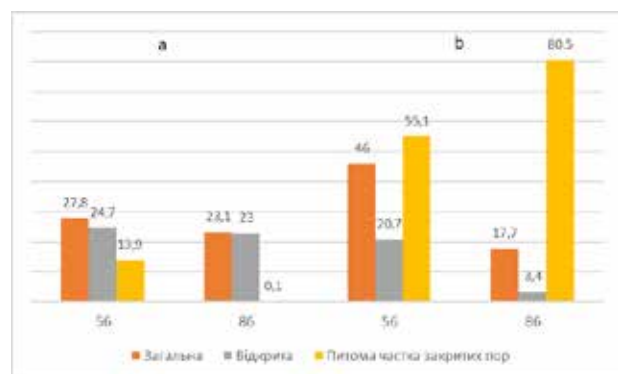


Рис. 5. Пористість кераміки після швидкісного випалу на 1125°C (а) і 1200°C (б)

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 6), після швидкісного випалу на 1200°C кераміка з маси 86 характеризується наявністю комплексу кристалічних фаз, розподілених у розвиненій склофазі.

Проведені випробування дозволили оцінити рівень залежності показників властивостей кераміки з дослідних мас від їх складу та режиму випалу (табл. 4).

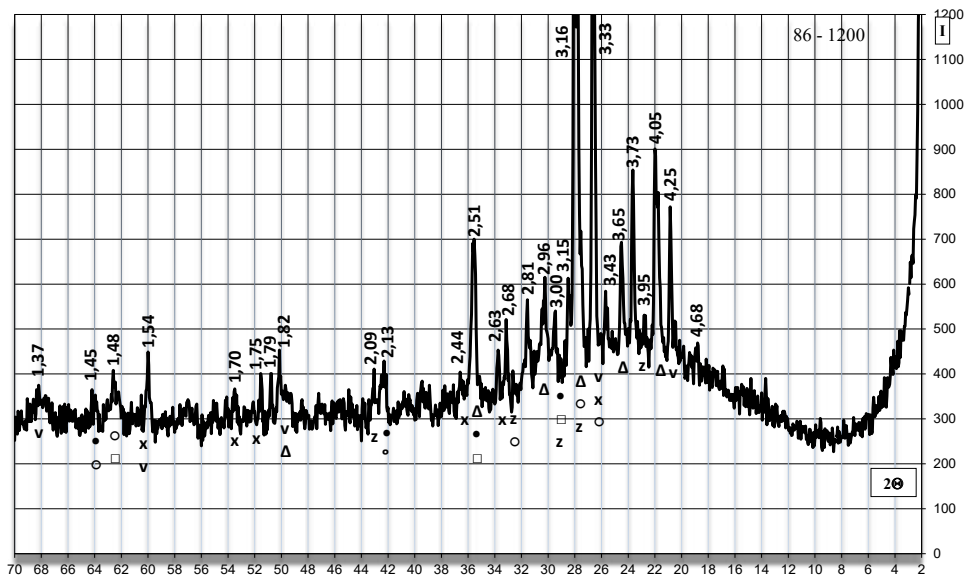


Рис. 6. Дифрактограма кераміки 86 після скоростного обжигу на 1200°C: Δ олигоклаз-андезин, ● авгіт, □ магнетит, ○ рогова обманка, x біотит, z клиноптилоліт, v кварц

Встановлено, що після швидкісного випалу протягом 55 хвилин з максимальною температурою 1125°C кераміка з маси 86 відрізняється від зразків 56 більшим ступенем спікання – меншим водопоглинанням (w) і більшою середньою густиною (ρ) при мінімальній усадці (l).

Таблиця 4

Властивості кераміки з дослідних мас

Код проби	1125°C			1200°C		
	l, %	w, %	ρ , г/см ³	l, %	w, %	ρ , г/см ³
56	1,4	13,4	1,84	+1,5	15,2	1,36
86	0,1	11,4	2,04	2,6	1,6	2,15

При швидкісному випалі протягом 65 хвилин з максимальною температурою 1200°C відзначається істотна інтенсифікація спікання кераміки з маси 86: водопоглинання зменшається з 11,4 до 1,6 мас. %, середня густина зростає з 2,04 до 2,15 г/см³. При цьому важливо, що інтенсифікація спікання відбувається при відносно малій усадці зразків 0,1–2,6%.

Маса 56 вирізняється більш коротким інтервалом спікання: при збільшенні температури випалу

від 1125 до 1200°C середня густина зразків значно зменшується, має місце спучення.

Висновки.

1. Отримані результати досліджень та випробувань показують ефективність та особливості комплексного використання відсівів видобутку вулканічних порід як опіснювача-плавня в керамічних масах на основі системи андезит-цеоліт – глина.

2. Показано залежність ступеня спікання кераміки при швидкісному випалі в інтервалі максимальних температур 1125–1200°C від кількісного співвідношення андезит : цеоліт з розширенням інтервалу спікання зі збільшенням концентрації андезиту.

3. Встановлено можливість підвищення деформаційної стійкості кераміки з вивчених мас, обумовленої малою усадкою 0,1–2,6% при спіканні до водопоглинання 13,4–1,6 мас. %, що важливо для технології виробництва керамічних плиток.

4. Відзначено особливості структурних змін – пористості та фазового складу кераміки при швидкісних режимах випалу як факторів впливу на показники властивостей.

Список літератури:

1. Nassetti G. Technological and productive innovations in the ceramic industry with particular reference to ceramic floor and wall tiles. Materials Science and Engineering: A. 1989. Vol. 109. P. 417-425.
2. Philippe Boch, Jean-Claude Niepce. Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications. John Wiley & Sons. 2010. 573 p.
3. Alan G. King. Ceramic Technology and Processing: A Practical Working Guide (Materials and Processing Technology), 1st Edition. William Andrew. 2003. 533 p.

4. Лисов Ф.М. Влияние структурно-механических изменений плиточных масс на деформацию неглазурованных плиток. Научные основы технологии и развития производства стеновой строительной керамики. К.: Наукова думка. 1972. С. 180-185.
5. Andreev D. V., Zakharov A. I. Ceramic item deformation during firing: Effects of composition and microstructure (review). *Refractories and Industrial Ceramics*. 2009. Vol. 50(4). P. 298-303.
6. Sighinolfi D. Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials. *Industrial Ceramics*. 2010. Vol. 30(3). P. 187-194.
7. Swapan Kr Das, Kausik Dana, Nar Singh, Ritwik Sarkar. Shrinkage and strength behaviour of quartzitic and kaolinitic clays in wall tile compositions. *Applied Clay Science*. 2005. Vol. 29. Is. 2. P. 137-143.
8. Pondee B., Thiemsorn W. Influences of pyrophyllite and CaO/K₂O on phase transformation and properties of ceramic body and glaze for single firing. *Conference Proceedings AIP* Vol. 2279, Is. 1. 060008. 2020. <https://doi.org/10.1063/5.0023385>
9. Çetin Öztürk, Süleyman Akpınar, Müge Tarhan. Investigation of the usability of Sille stone as additive in floor tiles. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2021. Vol. 57. Is. 2. P. 567-577.
10. Страшненко С.В., Черняк Л.П. Хімічно стійка кераміка з гранично опіснених мас. Вісник Національного технічного університету "ХПІ": Хімія, хімічна технологія та екологія. Харків: НТУ "ХПІ". 2004. № 34. С. 157-165.
11. Черняк Л.П., Страшненко С.В. Повышение деформационной стойкости при обжиге керамических труб. Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка. К.: Знання. 2007. Вип. 25. С. 117-121.
12. Авт. св. 1655948 СССР на изобретение, МПК СС04В 33/00. Керамическая масса / Белостоцкая Л.А., Страшненко С.В., Черняк Л.П.; заявник та патентовласник «ХПІ». № 4663123/33; заявл. 06.02.1989, опубл. 15.06.1991, Бюл. № 22.
13. Edgel G. J. I. *The Testing of Ceramics in Construction*. Whittles. 2005. 278 p.
14. Пахомова В.М., Дорогань Н.О., Черняк Л.П. Виготовлення та тестування композитів з різновидами мінеральних зв'язуючих і наповнювачів: лабораторний практикум. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка». 2019. 68 с.
15. Ribeiro Ana C. F., Cecilia I. A. V. Santos, Gennady E. Zaikov. *Chemical Analysis: Modern Materials Evaluation and Testing Methods*. CRC Press. 2016. 302 p.

Chernyak L.P., Melnyk L.I., Pakhomova V.M., Shnyruk O.M. CERAMIC COMPOSITE BASED ON VOLCANIC ROCKS

The purpose of the work was to study the possibility of obtaining a ceramic composite based on a complex of volcanic rocks with increased deformation resistance during heat treatment. The combination of modern physico-chemical methods of analysis of silicate materials with standardized tests of ceramic properties are used. An analysis of the composition of volcanic rocks - screenings of andesite and zeolite mining of Zakarpattia deposits was carried out. Differences in sintering of samples of the specified rocks in the range of maximum firing temperatures of 800–1100°C were established. A conclusion about the expediency of the complex use of andesite and zeolite in the composition of a ceramic composite was made. The composition of experimental ceramic masses characterized by a high concentration of descriptive components with their quantitative ratio to the binder – clay of 4:1 was determined; by varying the quantitative ratio of andesite: zeolite from 1:1 to 7:1; using low-melting polymineral clay as a binding component. The dependence of the degree of sintering of ceramics during high-speed firing in the range of maximum temperatures of 1125–1200°C on the quantitative ratio of andesite: zeolite is shown, with an increase in the sintering interval with an increase in the concentration of andesite. The possibility of increasing the deformation resistance of ceramics from the studied masses due to a small shrinkage of 0,1–2,6% during sintering to a water absorption of 13,4–1,6 mass has been established. %, which is important for the production technology of ceramic tiles. Features of structural changes – porosity and phase composition of ceramics during high-speed firing regimes as influencing factors on property indicators were noted. The obtained results of research and tests show the effectiveness and features of the complex use of screenings of volcanic rock mining as a thickener in ceramic masses based on the andesite-zeolite-clay system.

Key words: composite, ceramics, andesite, zeolite. composition, firing, shrinkage, deformation, structure, properties.