

СУББОТА ІРИНА

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
<http://orcid.org/0000-0002-1581-8513>

## ЗАСТОСУВАННЯ КРЕМНЕЗЕМИСТИХ ПОРІД ДЛЯ ПІДВИЩЕННЯ МІЦНОСТІ ВИРОБІВ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

Скорочення запасів високоякісної глинистої сировини призвело до необхідності використовувати інші джерела сировини, які б забезпечили виробництво будівельної кераміки. Останнім часом увага приділяється використанню кремнеземистих порід (опок, трепелів, діатомітів), запаси яких в Україні досить значні, але використовуються не достатньо. В статті наведено результати досліджень складів мас на основі місцевої легкоплавкої глини та в якості домішки застосування недефіцитної кремнеземистої мінеральної породи. Це дозволить розширити застосування місцевих природних мінералів для ефективного та екологічно чистого виробництва будівельної кераміки.

Ключові слова: керамічні матеріали, глиниста сировина, кремнеземисті матеріали, будівельна кераміка.

SUBBOTA IRYNA

National Technical University of Ukraine  
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"  
<http://orcid.org/0000-0002-1581-8513>

## THE USE OF SILICEOUS ROCKS TO INCREASE THE STRENGTH OF CONSTRUCTION CERAMICS

The purpose of the research are physicochemical processes of forming the structure and properties of ceramic masses based on local low-melting clay raw materials of the Kyiv region. Building ceramic materials differ by a combination of properties, such as durability and architectural expressiveness and therefore are one of the main ones in modern construction.

With usage of fusible raw materials in production there is a need, along with an increase in volumes, to improve the quality of wall ceramics and expand the range of manufactured products. The reduction of high-quality clay raw materials reserves has led to usage of other sources of raw materials, that might ensure building ceramics production. Attention has been paid to the use of siliceous rocks (cherts, trepels, diatomites) recently, the reserves of which in Ukraine are quite significant, however they are not widely used.

Preparation of ceramic materials effectiveness significantly relies on physical and chemical processes of their thermal processing. Drying the semi-finished product process is important for the quality of the finished product and is estimated as 10-12% of total final products cost. Mainly poly-mineral clay compositions with adding of natural mineral raw material are used to manufacture building materials. It is necessary to study their technological properties, to increase the usage effectiveness. Therefore, it is important to study technological properties of masses that are based on fusible clay and usage of mineral rock which contain gaize as an addition. The study presents the research results of mass compositions based on local low-melting clay and the usage of non-deficient siliceous mineral rock as an addition. This allows to expand the use of local natural minerals for efficient and environmentally clean production of building ceramics.

Key words: ceramic materials, clay raw materials, siliceous materials, building ceramics.

### Постановка проблеми

У сучасних умовах постає питання про необхідність збільшення виробництва екологічно чистих, конкурентоздатних і недорогих керамічних матеріалів. Це можливо досягти за рахунок пошуку нових технологічних рішень при використанні сучасних підходів до оцінки потенціалу початкових сировинних матеріалів. Ефективність застосування керамічних будівельних матеріалів обумовлена підвищеною комфортністю житлових будівель завдяки сприятливому клімату приміщень.

Для виробництва матеріалів будівельного призначення застосовують в основному полімінеральні глинисті композиції з додаванням у якості домішок природної мінеральної сировини. Тому актуальним є питання дослідження мас на основі легкоплавких глин, а в якості домішки застосування кремнеземистої мінеральної породи з метою поліпшення теплофізичних властивостей виробів будівельної кераміки.

При застосуванні місцевої легкоплавкої глини виникає потреба у розробці шляхів та способів покращення якості будівельної кераміки, виготовленої на її основі. Якість готової продукції в значній мірі залежить від процесів, які відбуваються при випалюванні. Він є найважливішою технологічною операцією, в ході якої формується кінцевий фазовий склад та мікроструктура матеріалу, що складає до 30 % від загальної собівартості готових виробів. Для вирішення поставленої задачі з одержання керамічного матеріалу з місцевої сировини з застосуванням в якості домішки недефіцитної природної добавки опоковмісної породи використовували сучасні фізико-хімічні і фізико-технологічні методи дослідження.

Сучасне високоякісне обладнання дозволяє процеси підготовки керамічної маси, сушіння та випал максимально запрограмувати та врегулювати. Завдяки цьому можливо як добавку до легкоплавкої глини використовувати кремнеземисту опоковмісну породу. Характерною її особливістю є наявність активної аморфної кремнекислоти та тонкодисперсна структура, легкість, а також екологічна безпека при її використанні як природної сировини. Характер взаємодії з водою аморфного кремнезему, що входить до складу опок, відрізняється від взаємодії з водою глинистих мінералів, що і призводить до поліпшення фізико-механічних властивостей. Тому використання її як добавки при виробництві будівельної кераміки, що забезпечує можливість застосування місцевих сировинних матеріалів для ефективного та екологічно чистого виробництва, є актуальним.

### Аналіз останніх джерел

Створення інноваційних матеріалів із високими теплофізичними характеристиками зазвичай спирається на управління структурою порового простору. Пористі матеріали в більшості випадків мають складну нерегулярну структуру [1, 2]. Окремі пори, що складають у сукупності простір пор, відрізняються за формою, розмірами, орієнтацією та кривизною поверхні. На структуру пор керамічних матеріалів насамперед впливають характеристики вихідної сировини. Кремнеземисті мінеральні породи це тонкозернисті матеріали, які мають досить високу пористість до 25–55 %. За походженням вони полімінеральні, у гранулометричному відношенні є порівняно однорідними. Тому є підстави кремнеземисті мінеральні породи прирівняти до тонкоподрібнених відпресованих мас і перенести на них закономірності, виявлені при випаленні цих мас. Під час термообробки проходить часткова їх усадка внаслідок чого зменшується природна пористість осадової породи. Це свідчить про те, що є можливість регулювання пористості, об'ємної маси та міцності при сушінні та випалі виробів, коли формуються найважливіші властивості керамічних матеріалів такі як міцність, морозостійкість, вогнетривкість зростають при спіканні під час випалення [3, 4].

Опока має пористу структуру та високі показники дисперсності, тому знаходить застосування як якісна термоізоляційна сировина, але вогнетривкість її низька – усадка починає відбуватися починаючи з 800 °С, але плавлення пізніше – при 1500 °С. У опоках кремнезем існує у вигляді аморфного силікагелю, він сприяє поліпшенню структури глини, робить її монолітною, підвищуючи механічну міцність. Домішки легкоплавких оксидів, які входять до складу опок, сприяють утворенню легкоплавкої евтектики, знижуючи вогнетривкість аморфного кремнезему та позитивно впливають на процес спікання, утворюючи склофазу [5].

При виборі глинистої сировини для виготовлення конкретних керамічних виробів необхідно керуватися комплексною оцінкою фізико-хімічних властивостей всіх компонентів сировинної маси. Необхідно враховувати хімічний, мінералогічний, гранулометричний склади пластичної складової та непластичних домішок, наявність аморфізованого матеріалу, стан упорядкованості структури глиноутворюючих мінералів [6, 7].

Таким чином, застосування в якості модифікатора кремнеземистої опоковмісної породи надає можливість виробляти енергоєфективні керамічні матеріали. Тому використання опоки в якості модифікуючої домішки для поліпшення теплофізичних властивостей будівельної кераміки можна вважати доцільним. А зважаючи на розповсюдженість промислових родовищ в Україні, які є у Вінницькій, Дніпропетровській, Хмельницькій, Львівській, Чернівецькій, Чернігівській та Закарпатській областях і економічно вигідним.

**Метою роботи** є одержання керамічного матеріалу на основі місцевої легкоплавкої глини з використанням як недефіцитної природної добавки опоки, міцність якого відповідатиме сучасним вимогам до будівельної кераміки.

### Виклад основного матеріалу

Для вирішення поставлених завдань застосовували сучасні фізико-хімічні методи – рентгенофазовий, диференційно-термічний, хімічні методи дослідження сировинних матеріалів і мас на їх основі, що дало можливість оцінити особливості структуроутворення керамічних матеріалів. Для визначення придатності місцевої легкоплавкої глини для виготовлення керамічних виробів були проведені систематичні дослідження з розробки складів мас, а також основних характеристик виготовленої продукції.

У роботі використовували пластичний спосіб підготовки сировинної суміші та формування зразків. При розробці керамічних мас для виготовлення будівельної кераміки необхідно враховувати чутливість їх до сушіння, зміну лінійних розмірів зразків під час випалу та межу міцності на стиск та вигин. З метою вивчення впливу добавки опоки на технологічні властивості керамічних мас на основі легкоплавкої сировини були досліджені наступні шихти для виробництва будівельної кераміки, склад яких приведений в таблиці 1.

Таблиця 1

Склади досліджуваних мас

Компоненти	Вміст компонентів в шихтах, мас. %			
	1	2	3	4
Глина	100	95	90	85
Опока	-	5	10	15

Керамічні зразки для проведення досліджень готували методом пластичного формування, використовуючи технологічний режим максимально наближений до процесу виготовлення керамічних виробів будівельного призначення. Для цього глину спочатку подрібнювали, а потім перемелювали у вальцях тонкого помелу і бігунах. Подрібнення опоки проводили в кульових млинах, а потім додавали до вихідної глини в кількості 5, 10 та 15 %. Підготовлені компоненти просіювали крізь сито, перемішували і зачиняли водою до нормальної формувальної вологості. Після вилежування протягом доби формували зразки розміром 50×50×50 мм і розміром 60×15×10 мм методом пластичного пресування при вологості 18-22 %. Сушіння проводили в сушильній шафі при 105 °С до постійної маси. Для випалення було обрано інтервал від 950 до 1100 °С. Пов'язано це, перш за все, з тим, що більшість заводів керамічної галузі працює

саме у цих інтервалах температур, що сприятливо впливає на якість готових виробів.

На першому етапі досліджень проводили аналіз хімічного та мінералогічного складу легкоплавкої глини Київської області. Результати хімічного аналізу дослідження легкоплавкої глини наведено у таблиці 2. За результатами хімічного аналізу місцева легкоплавка глина с. Озерне вирізняється високим вмістом  $\text{SiO}_2$  69,72%. За вмістом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  згідно ДСТУ Б В.2.7-60-97 її можна віднести до групи кислих глин, так як кількість оксиду алюмінія < 14 %. За кількістю  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{TiO}_2$  глина відноситься до сировини з високим вмістом забарвлюючих оксидів. Вона має невисокий вміст карбонатів, а сума лужних оксидів не перевищує 2 %. Також досліджувана сировина має високий вміст вільного кварцу 34-32 %. Сума водорозчинних солей у вихідній сировині складала 0,25 мг-екв/100 г глини, що відносить її до групи з низьким їх вмістом. Досліджувана глина є помірнопластична. Основним глиноутворюючим мінералом є гідрослюда.

Таблиця 2

**Хімічний склад глини Київської області (с. Озерне)**

Родовище	Вміст оксидів, %									В.п.п
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	MgO	$\text{SO}_3$	
Озерна глина	69,72	10,83	4,75	0,57	1,70	1,23	0,24	1,21	-	9,75

За результатами диференціально-термічного аналізу крива нагрівання досліджуваної сировини характеризується термічними ефектами, що відносяться до процесів виділення адсорбційної води (150 °C) і міжпакетної води (220 °C); окиснення двовалентного заліза з утворенням  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; видалення структурної води з глинистого мінералу майже до повного руйнування решітки (560 °C); поліморфного перетворення кварцу (580 °C); втрати залишків гідроксильної води (700 °C); дисоціація карбонатів кальцію (820 °C).

Рентгенофазовий аналіз вивчених зразків мінералів проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0 з двома щілинами Соллера, з відфільтрованим  $\text{CuK}\alpha$  – випромінюванням з нікелевим фільтром. Результати вказують на наявність в глині кварцу (0,137; 0,145; 0,154; 0,166; 0,181; 0,198; 0,212; 0,223; 0,228; 0,245; 0,334, 0,425 нм), гідрослюда (0,15; 0,256; 0,356; 0,444; 0,493; 1,00 нм), каолініту (0,15; 0,239; 0,256; 0,356; 0,444; 0,714 нм), хлориту (0,15; 0,256; 0,356; 0,470; 1,38 нм), польового шпату (0,284; 0,295; 0,318; 0,370; 0,383; 0,404 нм) та кальциту (0,144; 0,160; 0,162; 0,187; 0,191; 0,209; 0,249; 0,303; 0,386 нм).

Найважливішими властивостями глин є пластичність, поведінка під час сушіння (повітряна усадка) і випалу. Ступінь пластичності залежить від мінералогічного і гранулометричного складу, форми і характеру поверхні зерен, а також від вмісту в них розчинних солей, органічних домішок і кількості зв'язаної води. Дослідженням формувальних властивостей керамічних мас на основі легкоплавкої глини встановили, що при додаванні опоки формувальна вологість знижується. Але це не призводить до погіршення формувальних властивостей мас. Також додавання опоки до досліджуваної глини сприяло зниженню повітряної усадки (рис.1).

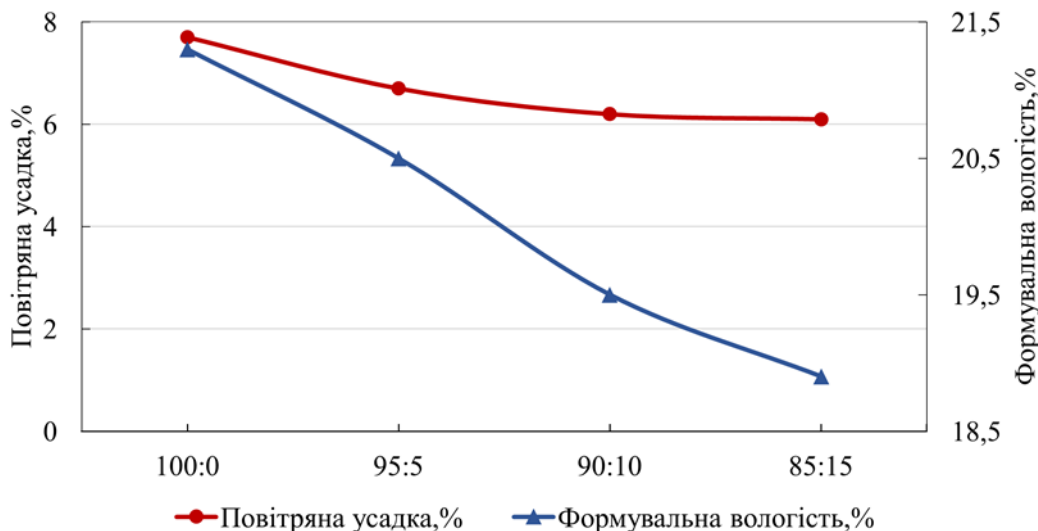


Рис. 1. Залежність повітряної усадки та формувальної вологості досліджуваних мас

При вивченні впливу опоки на пластичність глини встановили, що вона зменшувалась зі збільшенням вмісту в зразках домішки. Для досліджуваної глини вона складала 14,6 %, для зразка зі співвідношенням 95:5– 13,6; для зразка 90:10 і для зразка 85:15 відповідно 13,0 і 12,8 %. Дослідження чутливості до сушіння легкоплавкої глини становить 65 с, що свідчить про належність її до середньочутливої групи. При додаванні домішки чутливість до сушіння становила 69 с (зразок 95:5), 70 с

(90:10) і 74 с (зразок 85:215).

Серед фізико-механічних властивостей механічна міцність є одним з основних критеріїв придатності сировинних матеріалів для виробництва будівельної кераміки. Проведені дослідження показали, що при збільшенні кількості добавки опоки від 5 до 15 % до легкоплавкої глини, механічна міцність керамічних зразків при стискуванні і вигині збільшується. Також проводили візуальний огляд досліджуваних зразків на наявність тріщини, викривлень, оскільки якість випалення впливає не лише на механічну міцність, а й на водопоглинання і морозостійкість кераміки. Результати визначення межі міцності на стиск та вигин досліджуваних мас представлені на рис. 2 і 3.

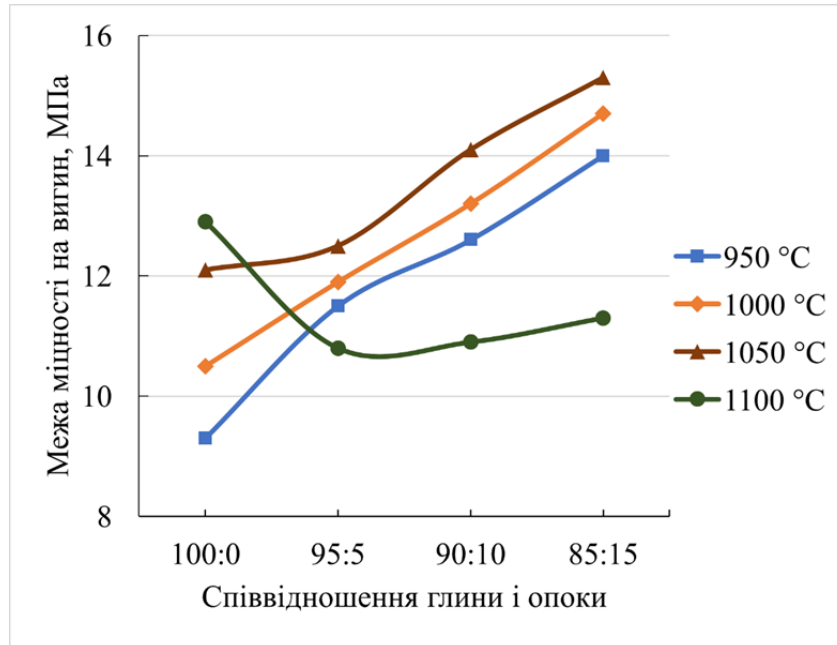


Рис. 2. Залежність межі міцності на вигин досліджуваних мас, випалених при різних температурах

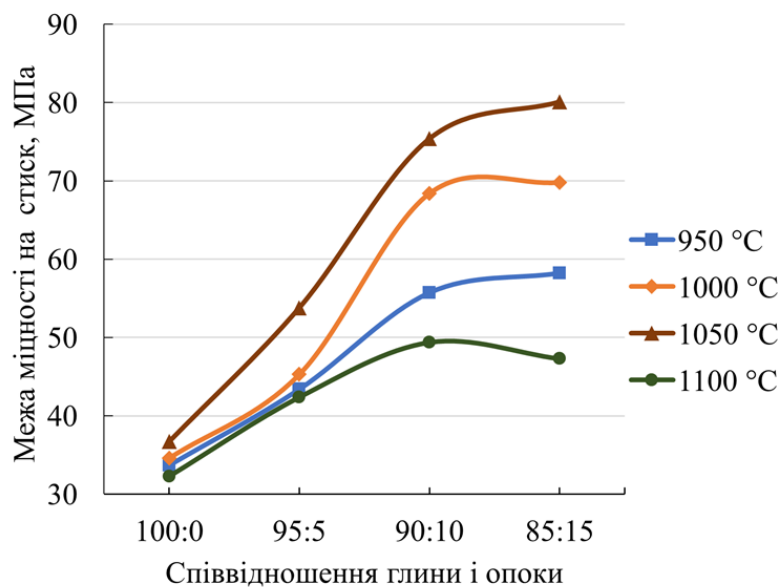


Рис. 3. Залежність межі міцності на стиск досліджуваних мас, випалених при різних температурах

В опоках кремнезем існує у вигляді аморфного силікатного гелю, який сприяє поліпшенню структури легкоплавкої сировини, робить її монолітною та підвищує механічну міцність. Присутність сполук заліза сприяє утворенню легкоплавкої евтектики, знижує вогнетривкість аморфного кремнезему та позитивно впливає на процес спікання, утворюючи склофазу. Спікання кераміки відбувається за участю рідкої фази і супроводжується комплексом фізико-хімічних процесів взаємодії аморфного кремнезему з оксидами, що входять до складу керамічної маси.

### Висновки

1. При оцінці придатності сировини для виготовлення конкретного виду будівельних матеріалів необхідно керуватися комплексною оцінкою властивостей легкоплавкої глини серед яких мінералогічний, хімічний склад, вплив домішок на формування структури виробу після випалу з метою отримання необхідних фізико-технічних характеристик.

2. Особливість будови кремнеземистих матеріалів, таких як опока, полягає в наявності активної аморфної кремнекислоти, тонкодисперсної структури та забезпеченні екологічності при використанні як природної сировини, родовища якої знаходяться в багатьох областях України і в комбінації з легкоплавою місцевою глиною дозволяє використовувати її в керамічній технології. Введення домішки опоки до 15 мас.% дозволило забезпечити максимальні показники міцності на стиск та на вигин, а також розширити область використання місцевої сировини для отримання керамічних виробів.

3. Максимальні показники міцності на стиск та вигин для запропонованих рецептур були досягнуті при температурі випалу 1050 °C і характеризуються щільним, міцним керамічним черепком. Інтенсивність забарвлення не залежить від кількості добавки опоки в керамічну масу, а визначається температурою випалення. Забарвлення зразків мінялося з підвищенням температури.

4. Вирішення поставленого завдання дозволить створювати високоякісні будівельні матеріали на основі низькосортних легкоплавких глинистих порід, що забезпечить залучення у виробництво величезних ресурсів місцевої сировини, виключить необхідність завезення аналогічної сировини з віддалених районів та сприятливо позначиться на техніко-економічній стабільності функціонування керамічних підприємств.

### Література

1. Manoj Dole. Ceramic Technology Diploma&Engineering MCQ. Objective question answers. India. 2021. 107 p.
2. Шестаков В.Л. Технологія керамічних стінових і лицевальних матеріалів : навчальний посібник. Рівне : УДУВГіП, 2002. 243 с.
3. Osman Şan, Remzi Gören, Cem Özgür (2009). Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. International Journal of Mineral Processing, 93(1), p. 6-10. URL: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.04.007>
4. Mymrinea V., Ponteb M.J.J.S., Pontec H.A., Kaminaria N.M.S., Pawlowskyd U., Solyond G.J.P. (2013). Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication. Construction and Building Materials, 41, pp. 360-364. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11>.
5. Kae-Long Lin, Jen-Chieh Chang (2013). Feasibility of recycling waste diatomite and fly ash cosintered as porous ceramics. Environmental Progress & Sustainable Energy, 32 (1), pp. 25-34. URL: <https://doi.org/10.1002/ep.10592>
6. Liping Hao, Wenyuan Gao, ShuangYan, Meihong, Niu, Guishan Liu, Hongshun Hao. (2019) Preparation and characterization of porous ceramics with low-grade diatomite and oyster shell. Materials Chemistry and Physics, 235, 121741. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019>.
7. Shijia Li, Chonggao Bao, Haiqiang Ma et.al. (2021). Fabrication and properties of diatomite ceramics with hierarchical pores based on direct stereolithography. Ceramics International, 48(10). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.169

### References

1. Manoj Dole. Ceramic Technology Diploma&Engineering MCQ. Objective question answers. India. 2021. 107 p.
2. Shestakov V.L. Technology of ceramic wall and facing materials: Textbook. Rivne: UDUVGiP, 2002. 243 p.
3. Osman Şan, Remzi Gören, Cem Özgür (2009). Purification of diatomite powder by acid leaching for use in fabrication of porous ceramics. International Journal of Mineral Processing, 93(1), p. 6-10. URL: <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.04.007>
4. Mymrinea V., Ponteb M.J.J.S., Pontec H.A., Kaminaria N.M.S., Pawlowskyd U., Solyond G.J.P. (2013). Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication. Construction and Building Materials, 41, pp. 360-364. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11>.
5. Kae-Long Lin, Jen-Chieh Chang (2013). Feasibility of recycling waste diatomite and fly ash cosintered as porous ceramics. Environmental Progress & Sustainable Energy, 32 (1), pp. 25-34. URL: <https://doi.org/10.1002/ep.10592>
6. Liping Hao, Wenyuan Gao, ShuangYan, Meihong, Niu, Guishan Liu, Hongshun Hao. (2019) Preparation and characterization of porous ceramics with low-grade diatomite and oyster shell. Materials Chemistry and Physics, 235, 121741. URL: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019>.
7. Shijia Li, Chonggao Bao, Haiqiang Ma et.al. (2021). Fabrication and properties of diatomite ceramics with hierarchical pores based on direct stereolithography. Ceramics International, 48(10). DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.169