

УДК 691.421:666.3

## МОДИФІКОВАНА СТІНОВА КЕРАМІКА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВИПАЛУ

СТОРЧАЙ Н. С.<sup>1\*</sup>, *д.т.н., проф.*ВАСИЛЕНКО С. В.<sup>2</sup>, *ас.*БОГДАНОВ Р. В.<sup>3</sup>, *асп.*

<sup>1\*</sup> Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24а, 49600, м. Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [nadiastorchay@mail.ru](mailto:nadiastorchay@mail.ru), ORCID ID : 0000-0002-6600-4632

<sup>2</sup> Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24а, 49600, м. Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [sergey\\_vas@i.ua](mailto:sergey_vas@i.ua), ORCID ID : 0000-0001-8687-4726

<sup>3</sup> Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24а, 49600, м. Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [bogdanov\\_r@i.ua](mailto:bogdanov_r@i.ua), ORCID ID : 0000-0002-2892-1958

**Анотація.** Метою досліджень є створення фізико-хімічних основ виготовлення стінової кераміки при знижених температурах випалу за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками. *Методи дослідження.* Теоретичні дослідження проводилися на основі аналізу та систематизації наукових уявлень про механізм фізико-хімічних аспектів формування структури стінової кераміки. Експериментальні дослідження проводилися з використанням математичних методів планування експериментів. Дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проводилися із використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного, дилатометричного, електронно-мікроскопічного. Фізико-механічні властивості отриманих матеріалів досліджувалися стандартними методами, згідно з діючими нормативними документами. *Наукова новизна одержаних результатів* полягає у встановленні закономірностей створення композиційної низькотемпературної стінової кераміки за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками. Розроблена стінова кераміка низькотемпературного випалу з частково активованої алюмосилікатної сировини, що модифікована Na-Fe-вмісними сполуками. Модифікуючі компоненти, розташовуючись між алюмосилікатними дисперсіями, в процесі випалу, взаємодіють з оксидами на поверхні дисперсій, утворюючи легкоплавкі евтектики в контактних зонах. При охолодженні в контактних зонах формуються сполуки, що зв'язують алюмосилікатні дисперсії в моноліт. Утворення легкоплавких евтектик в контактних зонах приводить до зниження температури випалу сирцю з 950–970°C до 850–870°C. *Практичне значення одержаних результатів* полягає в розробленні складів та технологічних рішень для отримання низьковипальної стінової кераміки.

*Ключові слова :* стінова кераміка, алюмосилікатні системи, механічне диспергування, активація, модифікатори, легкоплавкі евтектики, низькотемпературний випал.

## МОДИФИЦИРОВАННАЯ СТЕНОВАЯ КЕРАМИКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОБЖИГА

СТОРЧАЙ Н. С.<sup>1\*</sup>, *д.т.н., проф.*ВАСИЛЕНКО С. В.<sup>2</sup>, *асп.*БОГДАНОВ Р. В.<sup>3</sup>, *асп.*

<sup>1\*</sup> Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», вул. Чернышевского, 24а, 49600, г. Днепропетровск, Украина, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [nadiastorchay@mail.ru](mailto:nadiastorchay@mail.ru), ORCID ID : 0000-0002-6600-4632

<sup>2</sup> Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», вул. Чернышевского, 24а, 49600, г. Днепропетровск, Украина, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [sergey\\_vas@i.ua](mailto:sergey_vas@i.ua), ORCID ID : 0000-0001-8687-4726

<sup>3</sup> Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», вул. Чернышевского, 24а, 49600, г. Днепропетровск, Украина, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [bogdanov\\_r@i.ua](mailto:bogdanov_r@i.ua), ORCID ID : 0000-0002-2892-1958

**Аннотация.** Целью исследований является изготовление стеновой керамики при пониженных температурах обжига за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями. *Методы исследования.* Теоретические исследования проводились на основе анализа и систематизации научных представлений про механизм физико-химических аспектов формирования структуры стеновой керамики. Экспериментальные исследования проводились с использованием математических методов планирования эксперимента. Исследования фазового состава и микроструктуры материалов проводились с использованием комплекса аппаратных методов физико-химического анализа: рентгенофазового, дифференциально-термического, дилатометрического, электронно-микроскопического. Физико-механические свойства полученных материалов исследовались стандартными методами, в соответствии с действующими нормативными документами. *Научная новизна полученных результатов* заключается в установлении закономерностей получения композиционной низкотемпературной стеновой керамики за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями. Разработана стеновая керамика низкотемпературного обжига с частично активированным алюмосиликатным сырьем модифицированным Na-Fe-содержащими соединениями. Модифицирующие компоненты размещаясь между алюмосиликатными дисперсиями в процессе обжига взаимодействуют с оксидами на поверхности дисперсий образуя легкоплавкие эвтектики в контактных зонах. При охлаждении в контактных зонах формируются соединения, которые связывают алюмосиликатные дисперсии в монолит. Образование легкоплавких эвтектик в контактных зонах приводит к снижению температуры обжига сырья с 950-970 до 850-870 °С. *Практическое значение полученных результатов* заключается в разработке составов и технологических решений для получения низкообжиговой стеновой керамики.

**Ключевые слова :** стеновая керамика, алюмосиликатные системы, механическое диспергирование, активация, модификаторы, легкоплавкие эвтектики, низкотемпературный обжиг.

## MODIFIED CERAMIC WALL LOW TEMPERATURE BURNING

STORCHAI N. C.<sup>1\*</sup>, *Doctor Sc. (Tech.), Prof.*

VASILENKO S. V.<sup>2</sup>, *ass.*

BOGDANOV R. B.<sup>3</sup>, *pg.*

<sup>1\*</sup> Department of Technology of building materials, products and structures, State Higher Educational Establishment “Ptydniprovs’ka State Academy of Civil Engineering and Architecture”, 24a Chernyshevskogo str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine, tel. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [nadiastorchay@mail.ru](mailto:nadiastorchay@mail.ru), ORCID ID: 0000-0002-6600-4632

<sup>2</sup> Department of Technology of building materials, products and structures, State Higher Educational Establishment “Ptydniprovs’ka State Academy of Civil Engineering and Architecture”, 24a Chernyshevskogo str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine, tel. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [sergey\\_vas@i.ua](mailto:sergey_vas@i.ua), ORCID ID : 0000-0001-8687-4726

<sup>3</sup> Department of Technology of building materials, products and structures, State Higher Educational Establishment “Ptydniprovs’ka State Academy of Civil Engineering and Architecture”, 24a Chernyshevskogo str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine, tel. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [bogdanov\\_r@i.ua](mailto:bogdanov_r@i.ua), ORCID ID : 0000-0002-2892-1958

**Annotation.** *The aim of research* is the production of ceramic wall roasting at lower temperatures due to the modification of the activated aluminosilicate raw Na-Fe-containing compounds. *Research methods.* Theoretical studies were conducted on the basis of the analysis and systematization of scientific ideas about the mechanism of the physico-chemical aspects of formation of structure of wall ceramics. Experimental studies were carried out using mathematical methods of experimental design. Research phase composition and microstructure of materials were carried out using a complex instrumental methods of physical and chemical analysis: X-ray diffraction, differential-thermal, dilatometric, electron microscopy. Physical and mechanical properties of the materials were investigated using standard methods in accordance with existing regulations. *Scientific novelty of the results* is to establish patterns of producing composite low-temperature wall ceramics by modifying the activated aluminosilicate raw Na-Fe-containing compounds. Ceramic wall is designed with low-temperature sintering raw material partially activated aluminosilicate modified Na-Fe-containing compounds. Modifying components are placed between the aluminosilicate dispersions during firing react with oxides on the surface of the dispersion to form a low-melting eutectic in the contact zones. On cooling the contact zones are formed compounds which bind aluminosilicate dispersion monolith. The formation of low-melting eutectics contact zones reduces raw baking temperature 950-970 to 850-870 °C. *The practical significance of the results* is the development of formulations and technology solutions for low temperature burning wall ceramics.

**Keywords :** wall ceramics, silica-alumina systems, mechanical dispergating, activating, modifiers, fusible eutectic, low temperature burning.

**Актуальність теми.** Виробництво стінової кераміки, незважаючи на удосконалення технології, все ще залишається достатньо енергоємним.

В Україні виробництво, в основному, здійснюється з суглинистої сировини і відповідно потребує високих температур випалу – 1000–1050°C і

великих витрат паливно-енергетичних ресурсів, вартість яких постійно зростає.

Існуючі основні напрями зниження температури випалу стінової кераміки (диспергування сировинних компонентів, уведення паливовмісних та інших добавок) у разі використання низькокондиційних суглинків не дають очікуваного ефекту і температура випалу залишається у межах 950–970°C, а їх застосування у комплексі часто стримується відсутністю загальної теоретичної бази щодо процесів структуроутворення та фізико-механічних властивостей керамічного матеріалу.

Таким чином, зниження температури випалу для отримання стінової кераміки є **актуальною проблемою**, яка може бути вирішена за рахунок управління формуванням структури та властивостями кераміки, отриманої з активованих алюмосилікатних сировинних мас, що модифіковані Na-Fe-вмісними сполуками. Вирішення цієї проблеми має велике науково-практичне значення, яке дозволяє розширити уявлення про формування структури та основних властивостей стінових керамічних матеріалів, отриманих при знижених температурах випалу.

**Аналіз публікацій.** Для отримання керамічних матеріалів становлять інтерес твердофазові реакції. Вони суттєво впливають на спікання при високих температурах без або з подальшою появою рідкої фази.

Найповніше реакції кристалічних силікатів і оксидів були розглянуті в працях П. П. Буднікова, А. С. Бережного, А. М. Глінстлінга, А. І. Августинника, І. С. Кайнарського, Е. К. Келера, П. С. Мамікіна та інших [1-2].

Можливість перебігу хімічної реакції визначається законами хімічної термодинаміки, а також наявністю кінетичних факторів. Одним із таких факторів є поверхня контактів, чим більша площа безпосереднього контакту зерен компонентів та їх дисперсність, тим швидше відбуваються реакції такого типу. Другим кінетичним фактором є дифузія і температура. Для перебігу таких реакцій необхідне переміщення елементів решітки хоча б одного з реагентів крізь поверхню розподілу фаз. Тому роль різних видів дифузії вельми важлива. Сюди належить внутрішня дифузія (самодифузія), дифузія чужорідних частинок (гетеродифузія), зовнішня (поверхнева) та об'ємна.

Основна теорія структурних умов, необхідних для перебігу реакцій у твердих речовинах, розроблена А. Смекалом. Принцип, покладений в основу його теорії структурних дефектів, полягає в тому, що «реальні» кристали ніколи не бувають ідеально гомогенними, вони являють собою «мозаїку», що складається з більш дрібних «ідеальних» груп блоків, між якими розсіянні «дефекти» [4].

Застосування початкових матеріалів у так званому активному стані, тобто тих, що мають структуру, далеку від рівноважної, сильно спотворену

кристалічну решітку, дозволяє в десятки і сотні (а іноді й більше) разів підвищити швидкість спікання.

У результаті підвищення міри дисперсності порошку іноді для досягнення однієї і тієї ж міри спікання вдається значно понизити його температуру (на 200°C і більше).

Способи дії на систему, кінцевою метою яких є руйнування природної структури матеріалу, можна поділити на: механічні, фізичні, хімічні, біологічні та комплексні. Зміну енергетичного стану речовини при цьому прийнято називати активацією.

Сучасний науковий напрям у галузі отримання ультрадисперсних матеріалів і фізико-хімічних процесів, зумовлених диспергуванням, створено працями П. А. Ребіндера, Б. В. Дерягіна, В. У. Болдирева, Е. Г. Авакумова, Н. А. Кротова, Е. Д. Щукіна, В. Д. Кузнецова, Й. Хінта, М. Сенна, Ф. Фроеса, Е. Граффета та інших [5-7].

Згідно з теорією Гриффітса – Орована – Ребіндера, руйнування твердого тіла починається в місцях порушення кристалічної решітки (біля дефектів). Локальна концентрація напруги біля цих дефектів за механічної дії ззовні викликає утворення зародкових мікротріщин, які, розростаючись далі, перекриваються одна одною і зумовлюють поступове диспергування подрібненого матеріалу на дрібніші частини. Руйнування відбувається ступінчасто.

Поки на зерно діють навантаження, мікротріщини ростуть. Після тимчасового зняття навантаження (до наступного удару молотом тілом) мікротріщини частково можуть замикатися («заліковуватися») за рахунок відновлення хімічного зв'язку між вузлами решітки, що віддалилися один від одного на відстань, яка трохи перевищує міжплощинну відстань  $a$ .

У випадку мокрого помелу інша картина. Під час ступінчастого руйнування твердих тіл (розвиток мікротріщин) молекули  $H_2O$ , проникаючи в мікротріщини, перешкоджають зворотному замиканню (когезії) зв'язків між вузлами решітки при тимчасовому знятті навантаження, тим самим знижуючи вірогідність самозаліковування тріщин і витрати енергії на цю непродуктивну статтю.

Одним із ефективних способів регулювання структурно-механічних властивостей мінеральних дисперсій вважається їх хімічна активація, яка полягає в тому, що в дисперсну систему вводять кислоти, луги, поверхнево-активні речовини або водорозчинні полімери. Дослідженню шлако-лужних в'язучих та матеріалів на їх основі присвячені праці В. Д. Глуховського, П. В. Кривенка, Р. Ф. Рунової, К. К. Пушкарської та інших [8-10]. Результатом хімічної обробки глинистих дисперсій є процеси мимовільного диспергування частинок дисперсної фази, розпушення стінок чарунок у зразках глин, коли їх чітко окреслені форми змінюються розмитими контурами, зміна обмінної ємності та інші.

Вважається, що ПАР, застосовані як добавки в малих кількостях, можуть служити регуляторами

властивостей концентрованих мінеральних дисперсій. Вивченню їх впливу на керамічні маси в технології стінових матеріалів присвячені праці П. А. Ребіндера, П. П. Будникова, А. І. Августинника, Г. В. Куколева, А. О. Крупи, К. К. Стрелова, Л. І. Кульчицького, Г. І. Книгіної, В. Ф. Завадського та ін. [11, 12].

Використання ПАР дозволяє скоротити тривалість помелу. ПАР витісняють зв'язану воду з поверхні твердих частинок та, переводячи її у вільну, підвищують текучість суспензії, дозволяючи знизити на 3–5 % вологість останніх при збереженні системи потрібної текучості.

Процеси, що відбуваються при спіканні за участю рідкої фази, залежать від початкової щільності сирцю, кількості рідкої фази, розміру частинок, ступеня змочування твердої фази рідиною, взаємної розчинності фаз та іншого. Вони залежать також від походження рідкої фази: з'явилася вона внаслідок розплавлення легкоплавкого компонента суміші чи внаслідок «контактного» плавлення.

Додавання лужних оксидів  $R_2O$  знижує температуру утворення рідкої фази. Так, В. Ф. Павлов установив, що при випалі каменської глини  $Li_2O$  знижує цю температуру з  $1175^\circ C$  до  $800^\circ C$ ,  $Na_2O$  – до  $875^\circ C$ ,  $K_2O$  – до  $925^\circ C$  [13].

Система  $Na_2O-SiO_2$  має дві евтектики з температурою плавлення  $793^\circ C$  і  $846^\circ C$ . Система  $K_2O-SiO_2$  за Крачком, Боуеном і Мореем має три легкоплавкі евтектики з температурою плавлення  $742$ ,  $767$  і  $780^\circ C$  [14].

При вмісті в глині таких домішок, як  $Fe_2O_3$  та  $R_2O$ , виникають евтектичні розплави більш складного вмісту і при більш низьких температурах. Було відмічене вражаюче сильне зниження температури плавлення (на кілька сотень градусів) при додаванні всього лише 1 %  $Na_2O$  до суміші  $FeO + SiO_2$ , що чітко видно на діаграмі стану  $Na_2O-FeO-SiO_2$  (починаючи нижче  $500^\circ C$ ), дослідженій Картером та Ібрагімом [15].

У процесі отримання стінової кераміки взаємодія між компонентами наведених систем відбувається одночасно, тобто сировинна суміш представлена взагалі вісьмома, дев'яти або більше компонентами системи, що складається, наприклад, із  $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ . Ці системи досліджують, розклавши їх на підсистеми. Визначити всі пари співіснуючих фаз, не говорячи вже про більш складні комбінації, дуже складно, а в деяких випадках не можливо.

Адсорбовані на поверхні ультрадисперсних та мікрочастинок катіони  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  і  $Fe^{2+}$  в контактних зонах також можуть утворювати сполуки, що є містками між цими частинками і що зміцнюють керамічний черепок. У цілому, в контактних зонах можуть формуватися складні сполуки, які утворюють на контактах точкові розплави після кристалізації, що є містками між частинками різного рівня.

На основі вищевикладеного було запропоновано наукову гіпотезу, яка полягає в наступному:

управління формуванням структури та властивостей стінової кераміки, отриманої при знижених температурах випалу, можливе за рахунок модифікації механічно активованої алюмосилікатної сирови  $Na-Fe$ -вмісними сполуками, що зумовлює формування в контактних зонах низькоплавких евтектик, які під час охолодження, кристалізуючись, об'єднують мінеральні частинки в моноліт.

**Метою роботи** є науково-обґрунтоване виготовлення стінової кераміки при знижених температурах випалу за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини  $Na-Fe$ -вмісними сполуками.

**Методи дослідження.** Теоретичні дослідження проводилися на основі аналізу та систематизації наукових уявлень про механізм фізико-хімічних аспектів формування структури стінової кераміки. Експериментальні дослідження проводилися з використанням математичних методів планування експериментів.

Дослідження фазового складу та мікроструктури матеріалів проводилися із використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового (дифрактометр Дрон-4, Україна, рентгенодифрактометр Philips PW1820, Німеччина), диференційно-термічного (дериватограф системи А. Ердея, Ф. Пауліка, І. Пауліка, Україна), дилатометричного (дилатометр ДКВ-4 А, Україна), електронно-мікроскопічного (растровий електронний мікроскоп Selmi РЭМ-106И, растровий електронний мікроскоп PHILIPS XL 30 ESEM FEG/Нідерланди з розшифровкою фотознімків за допомогою мікроаналізатора EDAX FALCON та програмного забезпечення Genesis (Fa. Ametek), Німеччина). Фізико-механічні властивості отриманих матеріалів досліджувалися стандартними методами, згідно з діючими нормативними документами.

**Основний матеріал досліджень.** На основі теоретичного та експериментального обґрунтування зниження температури випалу стінової кераміки були проведені дослідження з використанням суглинків та побічних продуктів виробництва, а саме: керамічна система «суглинок – відходи вуглезбагачення – мул»; хімічно активована система «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул –  $Na-Fe$ -вмісний відход газоочищення»; комплексно активована система «суглинок – мул –  $Na-Fe$ -вмісний відход газоочищення»; комплексно активована система «суглинок – відходи вуглезбагачення –  $Na-Fe$ -вмісний червоний шлам».

Дослідження першого виду суглинку показало, що він має достатньо гарний вміст оксиду алюмінію (до 18,4 %) та оксиду заліза до 11,3 % і тому немає необхідності в їх додатковому введенні. Доцільно його використовувати разом із мулом та відходами вуглезбагачення. Враховуючи наявність у мулі поверхнево-активних речовин, а також  $Na-Fe$ -вмісних компонентів, буде діяти хімічна активація в процесі спікання керамічної маси системи «суглинок – відходи вуглезбагачення – мул».

У процесі дослідження було виявлено, що введення мулу в кількості 30 % в сировинну суміш із суглинку знижує температуру випалу з 950 до 850°C при міцності матеріалу 14,8 МПа, а в сировинну суміш із відходів вуглезбагачення та мулу – з 1000 до 850–880°C при міцності матеріалу 17,5 МПа.

Рентгенофазовим та електронномікроскопічним методами аналізу встановлено, що зниження температури спікання за достатньої міцності матеріалу досягається за рахунок об'єднання мінеральних частинок у моноліт легкоплавкими сполуками у вигляді силікатів натрію та склофаз.

Визначено вплив мулу на фізико-механічні властивості стінової кераміки на основі двокомпонентних керамічних мас, які дозволяють визначити інтервали складів сумішей, а також отримання ефективних та умовно-ефективних стінових керамічних виробів із заданими властивостями. Розроблено математичні моделі, що дозволяють оптимізувати склади трикомпонентних керамічних мас системи «суглинок – відходи вуглезбагачення – мул». Також розроблено математичні моделі, що дозволяють за заданої середньої щільності та міцності визначити температуру та термін випалу.

Встановлено, що введення в тонкомелену керамічну масу на основі відходів вуглезбагачення до 30 % мулу підвищує морозостійкість з 35 до 50 циклів та знижує коефіцієнт теплопровідності до 0,45–0,46 Вт/м·К при порожнистості цегли 25 %.

Проведеними дослідженнями встановлено, що побічні продукти збагачення ільменітової руди містять у своєму мінералогічному складі, мас. %: монтморилоніт – 52; каолініт – 26; польові шпати – 4,5; залізо- та титановмісні мінерали – 5. Вміст  $\text{SiO}_{2\text{заг}}$  складає 62,5 %,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 30,45 %. За гранулометричним складом дана сировина відрізняється високою дисперсністю, вміст частинок, менших 140 мкм, складає 57,6 %. За числом пластичності 15,2 сировина належить до середньопластичних, повітряна усадка складає 6,8 %, вогнева – 1,9 %, загальна – 8,7 %. З отриманих результатів видно, що ця сировина може бути використана як основний глинистий компонент для виробництва стінової кераміки, до того ж вона не потребує додаткового диспергування, але необхідне введення сировини, що вміщує Na-Fe-компоненти, як таку доцільно вводити відходи газоочищення, тому що вони, на відміну від червоних шламів, мають низький вміст оксиду алюмінію. Введення мулу сприятиме зниженню середньої щільності.

У результаті дослідження хімічно активованої системи «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісні відходи газоочищення» були отримані математичні моделі, що адекватно описують залежності межі міцності при стисканні та середньої щільності стінової кераміки при зміні її складу. Для найбільш раціональних складів керамічних мас, що випалювалися при температурі 870°C, було встановлено підвищення міцності при

стисканні до 20,6 МПа та зниженні середньої щільності до 1340 кг/м<sup>3</sup>. Рентгенофазовий аналіз даного матеріалу показав наявність кварцу, мональбіту  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , гематиту  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , альбіту кальцієвого  $(\text{Na}_{0,84}\text{Ca}_{0,16})\text{Al}_{1,16}\text{Si}_{2,84}\text{O}_8$ , геленіту  $(\text{Ca}_2\text{Al}(\text{AlSiO}_7))$ , рутилу  $(\text{Ti}_{0,924}\text{O}_2)$ , анатазу  $(\text{TiO}_2)$  (рис. 11). Мікроструктура отриманого матеріалу представлена, в основному, частинками розміром 5–20 мкм, між якими містяться дрібніші частинки розміром 0,5–2 мкм, матеріал має пори розміром 0,2–2 мкм (рис. 12). Методом ртутної порометрії встановлено, що з підвищенням температури випалу з 800 до 850°C відбувається збільшення кількості безпечних пор (менше 1 мкм) на 15 %.

Проводячи дослідження лесоподібних червонобурих суглинків, установили, що вони відрізняються малим вмістом оксиду алюмінію – 7,01–8,61 %, вміст оксиду заліза – 2,15–3,3 %, вміст  $\text{SiO}_2$  складає 63,4–70,2 %. Тому для поліпшення їх властивостей доцільно робити механічне диспергування, а при введенні Na-Fe-вмісного компонента матиме місце хімічна активація, тобто ми отримуємо комплексно активовані системи «суглинок – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення» та «суглинок – відходи вуглезбагачення – Na-Fe-вмісний червоний шлам».

За допомогою симплекс-решітчастого методу планування експерименту визначено математичні залежності міцності при стисканні стінової кераміки, отриманої при 870°C від співвідношення сировинних компонентів, які дозволили визначити раціональні склади керамічних мас [16–18].

Фізико-хімічними методами аналізу (РФА, РЕМ) визначено, що в процесі формування структури керамічного черепка флюсуючу дію в контактних зонах справляють сполуки, що містять катіони натрію, заліза, які зумовлюють інтенсивне утворення в них розплаву з подальшою кристалізацією при більш низьких температурах у вигляді феросиліту, егірину, альмандину (для системи «суглинок – відходи вуглезбагачення – Na-Fe-вмісний червоний шлам») та у вигляді альбіту, енстатиту, мікрокліну, феросиліту (для системи «суглинок – мул – Na-Fe-вмісні відходи газоочищення»). Мікроструктура отриманих матеріалів представлена на рис. 1, 2.

**Висновки.** Для композиційно збудованих систем керамічних мас досліджено та встановлено закономірності зміни фізико-механічних властивостей в залежності від співвідношення та виду компонентів: встановлено, що в системі керамічних мас «суглинок – відходи вуглезбагачення – мул» при введенні мулу в кількості 30 % в сировинну суміш із суглинку знижується температура випалу з 950 до 850°C при міцності матеріалу 14,8 МПа, а в сировинну суміш із відходів вуглезбагачення – з 1000°C до 850–870°C при міцності матеріалу 17,5 МПа, теплопровідність знижується з 0,7 до 0,45–0,46 Вт/м·К; виявлено, що в системі «побічні продукти збагачення ільменітової руди – мул – Na-Fe-вмісний відход газоочищення» при повній заміні природної сировини при

температурі випалу 870°C можливо отримання стінової кераміки міцністю 20 МПа та середньою щільністю 1350 кг/м<sup>3</sup>; методом ртутної порометрії встановлено, що з підвищенням температури випалу керамічних мас запропонованих систем з 800 до

850°C відбувається підвищення на 15 % кількості безпечних пор (розміром менше 1 мкм); розроблені склади та технологічні рішення для отримання стінової кераміки низькотемпературного випалу.

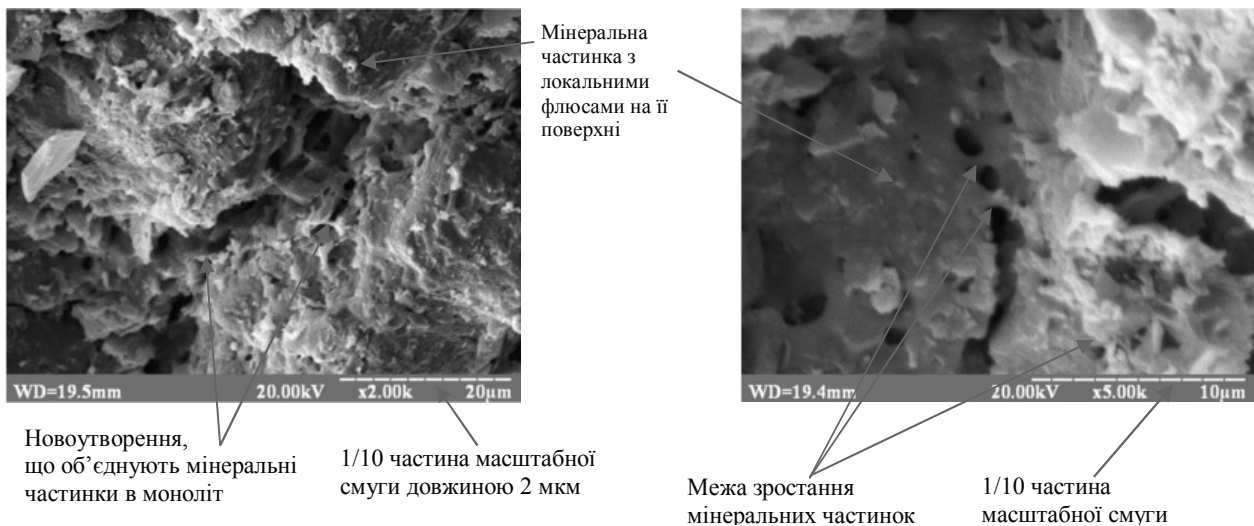


Рис. 1. Мікроструктура зразків випалених при температурі 870 °С, що містять лесоподібний і червоно-бурий суглинки та мул / Fig. 1. The microstructure of the samples, a low-temperature firing at 870 °C, and which contain a loess-like red-brown loam, silt

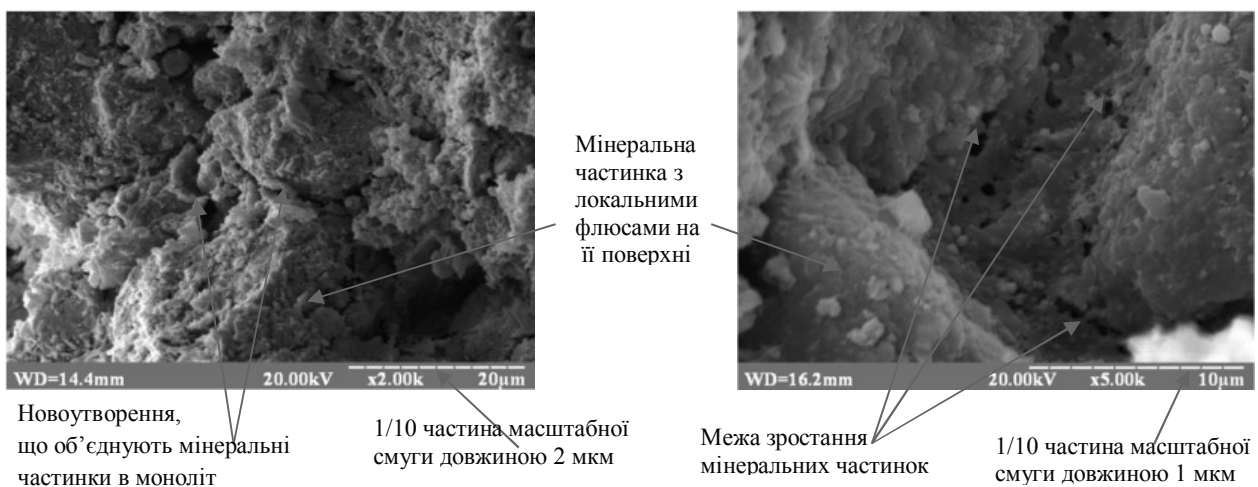


Рис. 2. Мікроструктура зразків випалених при температурі 870 °С, що містять лесоподібний та червоно-бурий суглинки, мул і Na-Fe-вмісний відход газоочищення / Fig. 2. The microstructure of the samples, low-temperature firing at 870 C, which contain loess-like and red-brown loam, silt and Na-Fe-containing waste gas purification

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Августинник А. И. Керамика / А. И. Августинник. – Л.: Лениздат, 1975.– 591 с.
2. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной.– К.: Наукова думка, 1970. – 542 с.
3. Будников П. П. К термодинамике изменения каолинита при нагревании / П. П. Будников, О. П. Мчедлов-Петросян. – ДАН СССР, 1960. – № 12. – С. 349–356.

4. Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 1056 с.
5. Ребиндер П. А. Избранные труды: Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 382 с.
6. Болдырев В. В. Развитие исследований в области механохимии неорганических веществ в СССР / В. В. Болдырев // В сб. Механохимический синтез в неорганической химии. – Новосибирск: Наука, Сибирское отделение. – 1991. – С. 7.
7. Boldyrev V. V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg // Intern. J. of Mineral Processing.–1996. – Vol. 44–45. – P. 181–185.
8. Щелочные и щелочно-земельные гидравлические вяжущие и бетоны / [под общей ред. проф. В. Д. Глуховского] – К.: Вища школа, 1987 – 232 с.
9. Кривенко П. В. Специальные шлакощелочные цементы / П. В. Кривенко – К. : Будівельник, 1992. – 192с.
10. Кривенко П. В., Рунова Р. Ф., Саницкий М. А., Руденко И. И. Щелочные цементы: монография. – Киев: издательство ООО «Основа», 2015. – 448 с.
11. Стрелов К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. – М.: Металлургия, 1978. – 376 с.
12. Крупа А. А. Химическая технология керамических материалов: учеб. пособие / А. А. Крупа, В. С. Городов – К.: Высшая школа, 1990. – 399 с.
13. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат. – 1997. – 240 с.
14. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / [Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева]. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. – 822 с.
15. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / [Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др.]. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. – 448 с.
16. Пат. 79029 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення стінових матеріалів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Савін Л. С., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Савін Л. С., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М. – № u 2012 11227; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 4 с.
17. Пат. 79030 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення стінових матеріалів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М., Зоріна О. А.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М., Зоріна О. А. – № u 2012 11229; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 6 с.
18. Пат. 79028 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення керамічних виробів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Кононов Д. В., Гришко Г. М.; заявники і патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Кононов Д. В., Гришко Г. М. – № u 2012 11222; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 6 с.

## REFERENCES

1. Avgustinnik A.I. *Keramika* [Ceramics]. L.: Lenizdat, 1975, 591 p. (in Russian).
2. Berejnoj A.S. *Mnogokomponentnyie sistemyi okislov* [Multi-system oxides]. K.: Naukova dumka, 1970, 542 p. (in Ukrainian).
3. Budnikov P.P., Mchedlov-Petrosyan O.P. *K termodinamike izmeneniya kaolinita pri nagrevanii* [To change the thermodynamics of kaolinite by heating]. DAN SSSR [DAN USSR]. 1960, no. 12, pp. 349–356. (in Russian).
4. Eytel V. *Fizicheskaya himiya silikatov* [Physical chemistry of silicates]. M.: Izdatelstvo inostrannoy literaturyi, 1962, 1056 p. (in Russian).
5. Rebinder P.A. *Izbrannyye trudyi: Poverhnostnyie yavleniya v dispersnyih sistemah. Fiziko-himicheskaya mehanika* [Chosen works: The superficial phenomena in disperse systems. Physical and chemical mechanics]. M.: Nauka, 1979, 382 p. (in Russian).
6. Boldyirev V.V. *Razvitie issledovaniy v oblasti mehanohimii neorganicheskikh veschestv v SSSR* [Development of researches in the field of mechanochemistry of inorganic substances in the USSR]. *Mehanohimicheskiiy sintez v neorganicheskoy himii* [Mechanochemical synthesis in inorganic chemistry]. Nauka, Sibirskoe otделение. Novosibirsk, 1991, pp. 7. (in Russian).
7. Boldyrev V.V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V.V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg // Intern. J. of Mineral Processing.–1996. – Vol. 44–45. – P. 181–185.
8. Gluhovskiy V.D. *Schelochnyie i shelochno-zemelnyie gidravlicheskie vyajuschie i betonyi* [Alkaline and alkaline and land hydraulic knitting and concrete]. K.: Vischa shkola, 1987, 232 p. (in Ukrainian).
9. Krivenko P.V. *Spetsialnyie shlakoschelochnyie tsementyi* [Special shlakoshchelochny cements]. K. : Budivel'nik, 1992, 192 p. (in Ukrainian).

10. Krivenko P.V., Runova R.F., Sanitskiy M.A., Rudenko I.I. *Schelochnyie tsementyi: monografiya* [Alkaline cements: monograph]. Kiev: Izdatelstvo OOO «Osnova», 2015, 448 p. (in Ukrainian).
11. Strel'ov K.K. *Tehnologiya ogneuporov* [Technology of refractory materials]. M.: Metallurgiya, 1978, 376 p. (in Russian).
12. Krupa A.A., Gorodov V.S. *Himicheskaya tehnologiya keramicheskikh materialov: ucheb. posobie* [Chemical technology of ceramic materials: studies. grant]. K.: Vysshaya shkola, 1990, 399 p. (in Ukrainian).
13. Pavlov V. F. *Fiziko-himicheskie osnovy obzha izdeliy stroitel'noy keramiki* [Physical and chemical bases of roasting of products of construction ceramics]. M.: Stroyizdat, 1997, 240 p. (in Russian).
14. Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vyipusk pervyy. Dvoynnye sistemy* [Charts of a condition of silicate systems. Reference book. Release the first. Double systems]. L.: Nauka, Leningr. otd., 1969, 822 p. (in Russian).
15. Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V. *Diagrammy sostoyaniya silikatnykh sistem. Spravochnik. Vyipusk tretiy. Troynnye silikatnyie sistemy* [Charts of a condition of silicate systems. Reference book. Release the third. Threefold silicate systems]. L.: Nauka, Leningr. otd., 1972, 448 p. (in Russian).
16. Pat. 79029 Ukrayina, MPK S 04 V 33/00. *Sirovinna sumish dlya vigotovlennya stinovykh materialiv* [Raw mix for production of wall materials]. Prihodko A. P., Shpirko M. V., Savin L. S., Sova I. M., Storchay N. S., Grishko G. M.; zayavniki i patentovlasniki: Prihodko A. P., Shpirko M. V., Savin L. S., Sova I. M., Storchay N. S., Grishko G. M. – № u 2012 11227; zayavl. 27.09.2012; opubl. 10.04.2013, Byul. no. 7, 4 p. (in Ukrainian).
17. Pat. 79030 Ukrayina, MPK S 04 V 33/00. *Sirovinna sumish dlya vigotovlennya stinovykh materialiv* [Raw mix for production of wall materials]. Prihodko A.P., Shpirko M.V., Sova I.M., Storchay N.S., Grishko G.M., Zorina O.A.; zayavniki i patentovlasniki: Prihodko A.P., Shpirko M.V., Sova I.M., Storchay N. S., Grishko G. M., Zorina O. A. – № u 2012 11229; zayavl. 27.09.2012; opubl. 10.04.2013, Byul. no. 7, 6 p. (in Ukrainian).
18. Pat. 79028 Ukrayina, MPK S 04 V 33/00. *Sirovinna sumish dlya vigotovlennya keramichnih virobiv* [Raw mix for production of pottery]. Prihodko A.P., Shpirko M.V., Sova I.M., Storchay N.S., Kononov D.V., Grishko G.M.; zayavniki i patentovlasniki: Prihodko A.P., Shpirko M.V., Sova I.M., Storchay N.S., Kononov D.V., Grishko G.M. – № u 2012 11222; zayavl. 27.09.2012; opubl. 10.04.2013, Byul. no. 7, 6 p. (in Ukrainian).

Статья поступила в редколлегию 26.08.2016