

*Д-р техн. наук Г. В. Лісачук, д-р техн. наук О. Ю. Федоренко,  
канд. техн. наук Л. О. Білостоцька, Ю. Д. Трусова,  
канд. техн. наук В. В. Тараненкова, К. В. Подчасова  
(НТУ «Харківський політехнічний інститут»,  
м. Харків, Україна)*

## **Дослідження впливу тугоплавкої гранітної сировини на властивості щільноспеченої кераміки технічного призначення**

### **Вступ**

Завдяки особливостям геологічної будови Україна за кількістю родовищ кварц-польовошпатової сировини є однією з найзабезпеченіших країн світу. Практично невичерпні запаси висококалієвих гранітів дозволяють розглядати їх як перспективну флюсуючу тугоплавку сировину [1]. Переважна кількість видів вітчизняної кварц-польовошпатової сировини містить підвищену кількість барвних оксидів, що викликає необхідність видалення включень темного кольору [2]. Втім сучасні технології дозволяють одержувати вироби із забарвлених мас, властивості яких відповідають нормативним вимогам до щільноспеченої кераміки технічного призначення [3]. Такий підхід до вирішення актуальної сировинної проблеми керамічного виробництва потребує дослідження властивостей нових видів кварц-польовошпатової сировини, в тому числі гранітних порід, для вивчення їх придатності та можливості використання в існуючих технологіях функціональної кераміки.

Щільноспечену технічну кераміку можна розглядати як склокерамічні матеріали системи  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  із співвідношенням оксидів, що зумовлюють положення точок складів в області існування муліту при ізотермах 1300—1500 °С [4]. Формування таких матеріалів значним чином залежить від якісних та кількісних характеристик розплаву. Як відомо, реактивну здатність лужноалюмосилікатного розплаву великою мірою визначає додаткова присутність модифікуючих агентів, що чинять вплив на процес інтенсифікації спікання та фазоутворення керамічних матеріалів [5].

Спираючись на встановлену Е. Боуеном закономірність щодо порядку формування кристалічних фаз з магматичного розплаву

[6], можна припустити, що використання як модифікаторів лужноземельних оксидів та силікатів у комплексі з гранітами сприятиме активізації формування муліту з високов'язкого розплаву в досить широкому температурному інтервалі (1100—1200 °С). Одночасно процес збагачення розплаву кварцовою складовою створюватиме умови для одержання високоміцної жаро- і термостійкої щільноспеченої кераміки та виключенню високотемпературної деформації виробів.

Задачею дослідження є визначення впливу тугоплавкої гранітної сировини на властивості щільноспеченої кераміки технічного призначення за умов використання гранітів України та вогнетривкої глинистої сировини.

### **Теоретичні та експериментальні дослідження**

Експериментально досліджено гранітні породи різного генезису центральної та північно-західної частин Українського кристалічного щита, серед них граніти родовищ Баранівського, Коротистівського, Богуславського, Салтичанського, Конотопського, Ольшанського та інших проявів у Житомирській обл., для яких ще не складено технічних умов.

Зазвичай оцінку можливості застосування гірської породи як компонента керамічної маси проводять за характеристикою морфологічних особливостей та речовинного складу породи, який частіше за все представляють у вигляді валового хімічного складу. При цьому різниця у хімічних складах різних порід може бути визначена за вмістом основних породоутворюючих оксидів [7]. Усі існуючі на сьогодні способи представлення таких відомостей умовно можна поділити на дві групи залежно від обраного принципу розподілу породоутворюючих елементів: за їх валентністю або за співвідношеннями, які спостерігаються в асоціаціях елементів у складі гірських порід [8]. Хімічний склад порід представляють як співвідношення наявних оксидів у масових відсотках. Але при цьому простежити різницю у хімічних складах порід можна аналізом невеликої кількості оксидів, а саме, основних породоутворюючих оксидів. Для здійснення порівняльної характеристики хімізму гірських порід користуються варіаційними, фігурними та точковими діаграмами, які є незамінними при аналізі великої кількості порід, оскільки наочно ілюструють відмінності їх хімічного складу [9].

За співвідношенням основних породоутворюючих оксидів гірських порід також можна визначити їх тип (рис. 1).

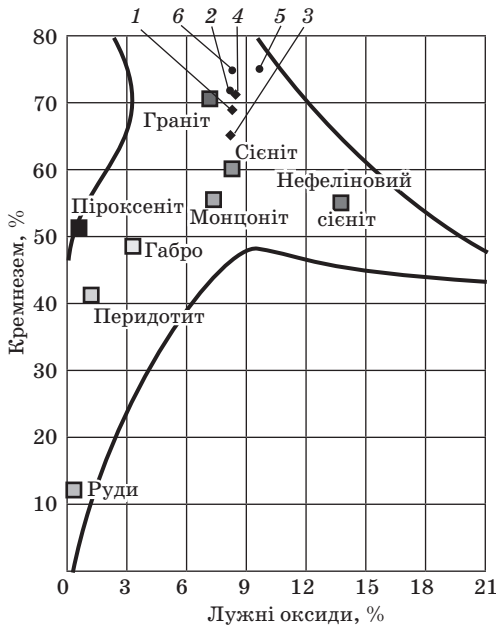


Рис. 1. Розташування дослідних інтрузивних порід гранітів на діаграмі Грегга

1,5 × 2,5 см, кількістю до 20 % від об'єму породи. Порода містить, об. %: мікроклін — 30—35; основний олігоклаз — 20—25; кварц — 25—30; біотит — 8—10; мусковіт — 1—2; апатит — до 0,5; поодинокі зерна магнетиту. Плагіоклаз дещо серицитизований (найчастіше у центральній ділянці зерен); мікроклін присутній у вигляді пертиту, утворює з плагіоклазом мірмекіти, а також активно заміщує зерна плагіоклазу. Біотит представлений темно-коричневими лусочками з численними дрібними включенням циркону, які утворюють плеохроїчні «дворики» (до 50 % від площі лусочок). Мусковіт здебільшого розвивається по біотиту. Зерна кварцу розташовані між зерен польового шпату досить рівномірно по породі.

Проба 2 (граніт рапаківіподібний з роговою обманкою) має порфіровидну гранітну структуру. Основна маса середньозерниста, іноді пегматюїдна. Мікроклін (40—45 %) тонкопертитовий, містить рештки зерен плагіоклазів, які значно пелітизовані. Кварц (25—30 %) має чисті поодинокі зерна в основній масі. Рогова обманка (5—6 %), забарвлена у буро-зелений колір, зустрічається у зростках з магнетитом та апатитом. Подекуди заміщується

1 — порфіровидний біотитовий граніт;

2 — граніт рапаківіподібний з роговою обманкою;

3 — середньо-дрібнозернистий біотитовий гранодіорит;

4 — дрібнозернистий двослюдяний граніт;

5 — крупнозернистий граніт з біотитом;

6 — катаклазит по граніту з біотитом.

За даними петрографічних досліджень проба 1 (порфіровидний біотитовий граніт) характеризується порфіроподібною структурою. Мікроклін утворює вкрапленики

лусочками хлориту. Плагіоклаз у вигляді основного олігоклазу (18—20 %) присутній у вигляді пегматитових зростків з кварцем у вигляді серицитизованих зерен. У пробі присутній магнетит у кількості до 0,3 %, а також поодинокі зерна дрібного апатиту.

Проба 3 (середньо-дрібнозернистий біотитовий гранодіорит) має гіперіоморфнозернистий вигляд. Плагіоклаз представлений основним олігоклазом (55—60 %) у вигляді зерен прямокутної форми, які інтенсивно серицитизовані. Мікроклін (10—12 %) присутній у вигляді зерен таблитчастої форми, які дещо дрібніші, ніж плагіоклазові. Дрібні зерна кварцу (18—20 %) займають проміжки між зернами мікрокліну. Біотит (10—12 %) у вигляді червоно-коричневих лусочок, рівномірно розташованих по об'єму, присутній у зростках із зернами апатиту та в асоціаціях із зернами сфену (до 0,3 %) бурого кольору. Лусочки біотиту частково хлоритизовані. Присутні поодинокі зерна магнетиту та епідота.

Проба 4 (дрібнозернистий двослюдяний граніт) характеризується гранітною структурою. Мікроклін (30—35 %) у вигляді пертитів. Плагіоклаз представлений основним олігоклазом (30—35 %) у вигляді плямисто серитизованих зерен. Кварц (20—25 %) присутній у вигляді чистих зерен, які зрідка вміщують частки біотиту (3—5 %), що рівномірно розташовані по породі. Присутній також мусковіт (1—2 %), луски якого є більш крупними, ніж біотитові. Зустрічаються поодинокі зерна апатиту.

Проба 5 (крупнозернистий граніт з біотитом) має гранітну структуру. Мікроклін-пертит (55—60 %) присутній у вигляді крупних зерен розміром 1,5 × 2,0 мм, які вміщують численні дрібні рештки від зерен плагіоклазів та дещо пелітизовані. Плагіоклаз представлений основним олігоклазом (18—20 %) таблитчастої форми у вигляді інтенсивно серицитизованих зерен 2 × 2,5 мм, іноді з примазками карбонатів, які розташовані між крупних зерен мікрокліну. Кварц (12—15 %) наявний у вигляді чистих зерен розміром до 3,0 мм, які розташовуються між зерен мікрокліну. Біотит присутній у кількості 2—5 % у вигляді дрібних лусочок бурого кольору.

Проба 6 (катаклазит по граніту з біотитом) має катакласичну структуру (складаючі породу зерна тріщинуваті, деформовані, обдавлені з країв). Кварц у кількості 25—30 % присутній у вигляді дрібнозернистих агрегатів зерен. Мікроклін—пертит (45—50 %) наявний у вигляді зерен таблитчастої форми, пелітизованих, тріщинуватих та частково деформованих. Плагіоклаз—олігоклаз (15—20 %) у вигляді інтенсивно

серицитизованих зерен, які є більш катаклазованими. Біотит (~ 1 %) наявний у вигляді дрібних бурих лусочок.

Таким чином, аналізуючи структуру дослідних гранітних порід, слід зазначити, що вони представлені переважно повнокристалічною зернистою структурою без визначеного порядку розміщення зерен та характеризуються різною кількістю фемічних (темнозабарвлених) мінералів. Як видно з рис. 1, дослідні матеріали відносяться переважно до гранітів і лише порода 3 наближається до сієнітів, що свідчить про знижену кількість вільного кварцу в її складі.

У табл. 1 наведено відомості щодо хімічного складу дослідних порід, а в табл. 2 надана їх якісна оцінка відповідно до вимог стандартів керамічної промисловості.

*Таблиця 1*

**Хімічний склад дослідних гранітних порід**

№ проб	Вміст компонентів, мас. %											
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	TiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	впп
1	68,52	15,74	1,80	1,20	0,52	0,03	1,80	0,91	0,301	5,12	3,47	0,60
2	73,00	13,2	1,52	1,40	0,33	0,039	0,77	0,40	0,05	5,60	3,11	0,60
3	66,17	15,24	0,88	3,40	0,60	0,087	2,65	1,43	0,38	4,07	4,06	1,03
4	73,54	14,15	0,54	1,20	0,21	0,022	1,00	0,22	0,11	5,00	3,35	0,61
5	75,36	12,54	0,25	0,57	0,10	0,012	0,66	0,40	0,02	7,74	1,85	0,50
6	74,34	14,2	0,30	0,41	0,07	<0,01	1,32	0,16	0,02	4,25	4,50	0,41

Як видно з табл. 1, 2, за вмістом забарвлюючих оксидів (понад 2 мас. %) проби гранітів 1, 2, 3 не відповідають вимогам стандартів на кварц-польовошпатову сировину для тонкої білої випалювальної кераміки, однак можуть знайти використання в технології забарвлених кам'яно-керамічних виробів різного призначення.

Експериментальне вивчення характеру плавлення дослідних порід здійснювали шляхом дослідження вогневих проб, отриманих з подрібнених матеріалів, у вигляді таблеток, випалених за температури 1200 °С.

## **Результати та їх обговорення**

Встановлено, що продукти термообробки характеризуються повною відсутністю рухливості розплавів, хоча кількість рідкої фази є цілком достатньою для вітрифікації зразків. На фото-

## Класифікаційні ознаки дослідних матеріалів

№ проби	$K_2O + Na_2O$ , мас. %	$K_2O/Na_2O$	$CaO + MgO$ , мас. %	$Fe_2O_3$ , мас. %	Вільний кварц, %
1	8,59	1,47	2,71	1,80	25—30
2	8,71	1,80	1,17	1,52	25—30
3	8,13	1,00	4,08	0,88	18—20
4	8,35	1,48	1,22	0,54	20—25
5	9,59	4,18	1,06	0,25	12—15
6	8,75	0,94	1,48	0,30	25—30
<b>Вимоги стандартів до вмісту основних компонентів кварц-польовошпатових матеріалів</b>					
ГОСТ 7030—75 (для тонкої кераміки)	≥ 8	≥ 2	≤ 2	≤ 0,20	≤ 30
ГОСТ 15045—78 (для будівельної кераміки)	7—9	0,5—0,7	1,5—2,5	0,2—0,3	30—40

знімках, поданих на рис. 2, відмічається присутність виплавки біотиту, подекуди пластинок лабрадориту (проба 2), ділянок тріщинуватого кварцу, девітрифікованої склофази.

Отримані дані дозволяють припустити, що дослідні граніти здатні відігравати роль плавня у складі керамічних мас за температури випалу виробів до 1200 °С. Виходячи зі ступеню забарвлення та флюсуючої здатності, дослідні граніти використовували при розробці мас з метою отримання виробів щільноспеченої кераміки технічного призначення за температури 1200 °С з урахуванням меж вмісту оксидів заліза та лугів у складах гранітних порід, які б забезпечили отримання щільноспечених керамічних виробів за умов використання гранітів України та вогнетривкої глинистої сировини.

До складу мас вводили 25—30 мас. % гранітів, 38—65 мас. % глинистих компонентів (глина Екстра (АТЗТ «Веско»), каолін просянівський (Дніпропетровська обл.), каолін лужний майданвільський (Хмельницька обл.)), 6 мас. % доломіту ямського (Донецька обл.) та додатково фарфоровий бій, титанові білила ( $TiO_2$ ). Для виготовлення зразків компоненти сировинної суміші подрібнювали у вигляді шлікеру з вологістю 35 % в кульовому млині до залишку на ситі № 0063 не більш 1,5 %, зневоднювали

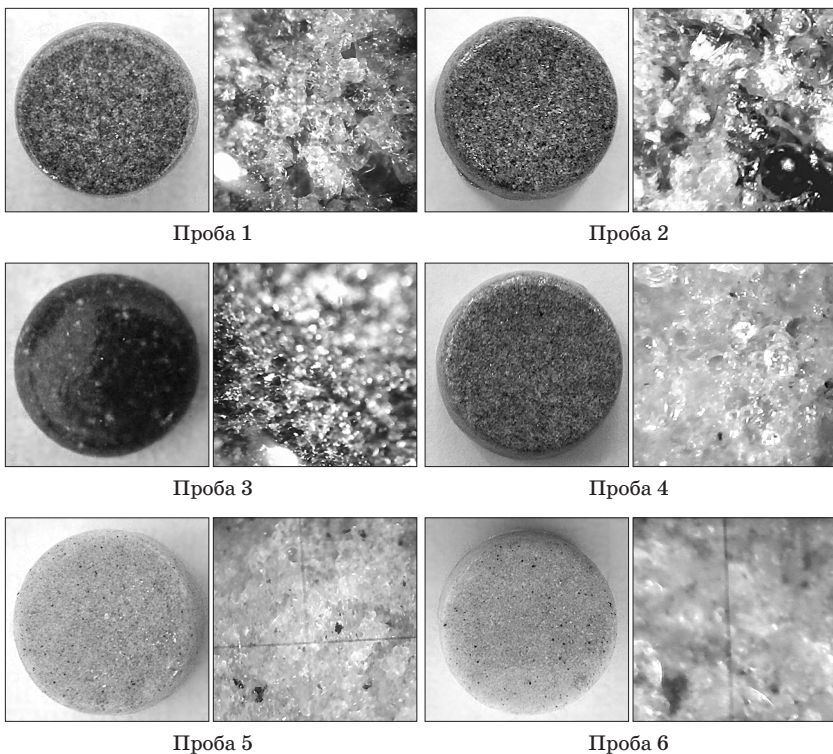


Рис. 2. Вогневі проби дослідних гранітних порід  
(мікроскопічні знімки із збільшенням  $\times 60$ )

до 6—7 % в сушильній шафі. Отримані коржі подрібнювали для утворення прес-порошку. Зразки виготовляли напівсухим формуванням під тиском 30 МПа у формі плиток розміром  $70 \times 30 \times 10$  мм. Зразки висушували до залишкової вологості 1 % за температури  $100^\circ\text{C}$ . Випал здійснювали в муфельній печі за  $1200^\circ\text{C}$  з експозицією за максимальної температури 1 год.

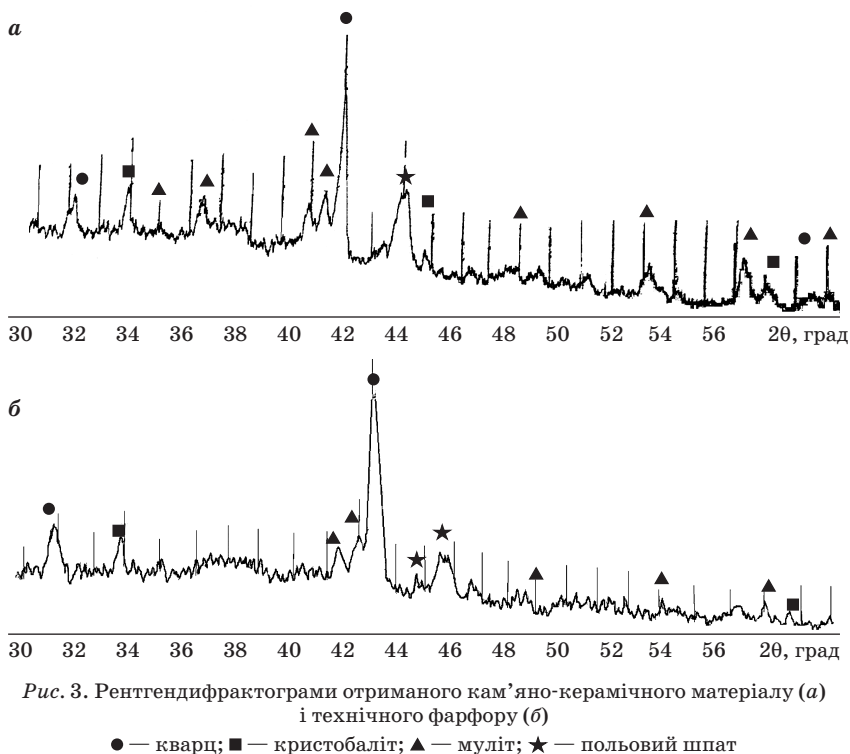
Дослідження властивостей зразків проводили з використанням стандартних методик. Зразки кам'яно-керамічних матеріалів, отриманих з використанням гранітів (проби 1, 2, 3), які відрізнялись підвищеним вмістом лужних оксидів та оксиду заліза (III), характеризуються малою усадкою (3—4 %), водопоглинанням 0,26—0,45 %, межею міцності на згин 40—46 МПа, кислотостійкістю 99,0—99,2 % та термостійкістю більше 3 теплотозмін. Зразки технічного фарфору, отриманого з використанням гранітів (проби 4, 5, 6), мають водопоглинання 0,003—0,017 %, міц-



ність на згин 55—58 МПа та білизну від 60 до 79 % (за даними спектрофотометрії).

Як видно з рентгенограм (рис. 3) матеріалів, отриманих з використанням порфіровидного біотитового граніту (проба 1) та крупнозернистого біотитвмісного граніту (проба 5), продукти випалу містять новоутворення муліту та кристобаліту, а також релікти кварцу та польового шпату. Слід зазначити, що при використанні граніту з підвищеним вмістом оксидів заліза (рис. 3, а) мулітизація матеріалу є більш інтенсивною, що може бути пояснено мінералізуючою дією оксиду заліза. Дисперсна кристалізація мулітової фази, яка армує висококремнеземну склофазу, сприяє підвищенню міцності та хімічної стійкості матеріалу.

Наявність рефлексів невеликої інтенсивності на рентгенограмі фарфору (рис. 3, б) свідчить про дрібнокристалічну структуру матеріалу, яка формується за рахунок уповільнення росту кристалів муліту за наявності в'язкого висококварцового розплаву.





При цьому обидва матеріали набувають максимального ступеню спікання за рахунок утворення значної кількості розплаву, про що свідчить значна область рентгеноаморфної фази.

## Висновки

У результаті лабораторно-технологічних досліджень встановлено придатність гранітів, що відрізняються складом, текстурними та мінералогічними ознаками, як альтернативної кварц-польовошпатової сировини при виготовленні щільноспечених керамічних виробів технічного призначення. Доведено, що присутність підвищеного вмісту барвних оксидів не погіршує експлуатаційні властивості матеріалів, для яких білизна не є необхідним критерієм якості. При цьому значний вміст вільного кварцу у складі гранітів сприяє збільшенню термостійкості виробів та попереджує високотемпературну деформацію при одночасному забезпеченні максимального рівня їх спікання.

## Бібліографічний список

1. Металічні і неметалічні корисні копалини України / Д. С. Гурський, К. Ю. Єсипчук, В. І. Калінін [та ін.]. — К. ; Львів : Центр Європи, 2006. — Т. 2: Неметалічні корисні копалини. — 2006. — 552 с.
2. Минеральные ресурсы Украины и мира на 01.01.2004 г. — К. : Геоинформ, 2005. — 480 с.
3. Федоренко О. Ю. Дослідження збагачуваності кварц-польовошпатової сировини України та перспективи її використання / О. Ю. Федоренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. — 2012. — № 1/5 (55). — С. 54—57.
4. Розробка складів витрифікованих матеріалів з використанням вітчизняних гранітоїдних порід / М. І. Рищенко, О. Ю. Федоренко, К. М. Фіров [та ін.] // Зб. наук. пр. ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». — Х. : Каравела, 2007. — № 107. — С. 119—125.
5. Татаринцева О. С. Особенности плавления горных пород и волокнообразования из расплавов / О. С. Татаринцева, Д. Е. Зимин // Ползуновский вестник. — 2006. — № 2. — С. 158—162.
6. Петров Р. П. Петрографический словарь / Р. П. Петров, В. П. Петров, О. А. Богатигов. — М. : Недра, 1981. — 496 с.
7. Булах А. Г. Общая минералогия / А. Г. Булах. — СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та. — 2002. — 356 с.
8. Минералогия и петрография сырья для производства строительных материалов и технической керамики : учеб. пособие / Ю. И. Гончаров, В. С. Лесовик, М. Ю. Гончарова, В. В. Строкова. — Белгород : Изд-во БелГТАСМ, 2001. — 181 с.
9. Гранитоиды Украинского щита. Петрохимия, геохимия, рудоносность: справочник / [К. Е. Єсипчук, В. І. ОРСА, І. Б. ЩЕРБАКОВИ та др.]. — К. : Наук. думка, 1993. — 232 с. — (Акад. наук України, Ін-т геохімії, мінералогії та рудообрання).

Рецензент к. т. н. Хончик І. В.