

УДК 666.641

DOI: 10.20535/iwccmm2024302407

КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ РІЗНОВИДІВ ШАМОТУ

Олег ШНИРУК,

асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

shnyruk@gmail.com

Олег БІЛОУСОВ,

к.т.н.

КПІ ім. Ігоря Сікорського

belousov-oleg@ukr.net

Лев ЧЕРНЯК,

д.т.н., професор

КПІ ім. Ігоря Сікорського

lpchernyak@ukr.net

Вікторія ПАХОМОВА,

асистент

КПІ ім. Ігоря Сікорського

pahomovakyiv@gmail.com

Анотація. В роботі наведено результати досліджень виробництва керамічних композитів на основі надзвичайно опіснених мас. Об'єктами дослідження були обрані композиції видів шамотів, які виконували функцію армуючої речовини, а рідкого скла – функцію сполучної речовини – матриці. Композитні зразки для роботи виготовляли методом напівсухого пресування з наступним структурним зміцненням – випалом у тривалому та високошвидкісному режимах. Методика роботи включала в себе комплекс хімічних і рентгеноструктурних аналізів силікатних матеріалів і стандартизоване випробування кераміки і композитів. Показано особливості хімічного та фазового складу різновидів шамотних глин та їх характеристики при випалюванні. Встановлено ефективність використання складу різновидів шамотів для регулювання фізико-механічних показників, у тому числі мінімізації усадки як чинника деформаційного протікання виробів.

Ключові слова: композит, кераміка, шамот, склад, випал, властивості.

Abstract. The results of research on the ceramic composites production based on extremely desalinated masses are presented. Compositions of types of fireclay were chosen as objects of research, which performed the function of reinforcement, and liquid glass - the function of binder - matrix. Composite samples were produced by semi-dry pressing followed by structural strengthening - firing in long-term and high-speed modes. The work methodology included a set of chemical and X-ray analysis of silicate materials and standardized testing of ceramics and composites. Features of the chemical and phase composition of fireclay varieties and their characteristics during firing are shown. The effectiveness of using the composition of fireclay varieties to regulate physical and mechanical parameters, including the minimization of shrinkage as a factor in the deformation flow of products, has been established.

Keywords: composite, ceramics, fireclay, composition, firing, properties.

Вступ – постановка проблеми

Великий обсяг виробництва та споживання кераміки різного функціонального призначення в світі та Україні посилює ринкову конкуренцію з відповідним підвищенням вимог до якості виробів, серед характеристик якої вагоме місце посідає ступінь деформації [1, 2].

Визнано, що виготовлення керамічних виробів пов'язано із процесами послідовного структуроутворення на стадіях технологічних циклів [3, 4]. При цьому серед фізико-хімічних процесів структуроутворення слід виділити деформаційні.

Загалом, деформаційні процеси є невід'ємною частиною структуроутворення при формуванні та термічній обробці кераміки [5-7], проте нерівномірне протікання цих процесів в об'ємі виробів призводить до дефектів викривлення, технологічних втрат та зменшення якості. Особливо це стосується виготовлення виробів, геометричні параметри яких характеризуються значним превалюванням площі поверхней над товщиною.

Аналіз відомих досліджень та досвіду виробництва дозволяє визначити основні фактори деформації кераміки в технологічних процесах (рис. 1).

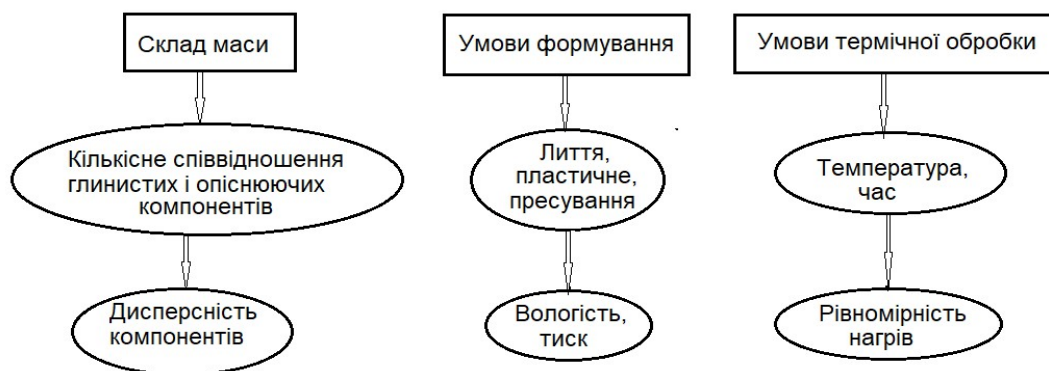


Рис. 1. Фактори деформації кераміки

В цьому зв'язку одним із перспективних напрямків мінімізації усадки та ступеню деформації є використання керамічних композитів на основі гранично опіснених мас [8,9], що стало метою даної роботи.

Методи та об'єкти дослідження

У роботі використовувалося поєднання сучасних фізико-хімічних методів аналізу силікатних матеріалів із стандартизованими випробуваннями властивостей кераміки та композитів [11, 12].

Визначення хімічного складу проб проводилося відповідно до чинних стандартів і сучасних методик [12].

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 $2-70 \ 2\Theta$ з регулюванням кроку $0,05^\circ$. 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 °С.

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

Об'єктами досліджень були обрані композиції на основі гранично опіснених мас, де різновиди шамоту виконували функцію армуючих, а рідке скло – функцію зв'язуючого – матриці.

Обраний для дослідження шамот, виготовлений на підприємствах ТОВ «Лубенський цегельний завод» Полтавської області та ПАТ «Часівоярський вогнетривкий комбінат» Донецької області; відрізняється вихідною сировиною та технологічними параметрами виробництва:

- лубенський шамот (проба Л) є продуктом подрібнення керамічної цегли, виготовленої з легкоплавкої полімінеральної глини та випаленої у кільцевій печі періодичної дії при максимальній температурі 950 °С;
- часівоярський шамот (проба Ч1) є спеціальним продуктом випалу на максимальну температуру 1320 °С та подрібнення вогнетривкої і глини місцевого родовища.

Досліджувані вихідні матеріали суттєво відрізняються за хіміко-мінералогічним складом та фізико-хімічними властивостями.

За хімічним складом проба лубенського шамоту Л значно відрізняється від часівоярського Ч1 по наявності оксидів кремнію та алюмінію при кількісному співвідношенні $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ - 6,1 проти 1,8, більшим вмістом Fe_2O_3 та лужноземельних оксидів $\text{CaO} + \text{MgO}$ (9,5 проти 1,1 мас. %) та загальною кількістю оксидів типу $\text{RO}+\text{R}_2\text{O}$ - 12,4 проти 3,7 мас. % (табл. 1).

Таблиця 1.

Хімічний склад шамоту

Код проби	Вміст оксидів, мас.%								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п.
Л	66,93	10,90	3,04	0,62	7,96	1,54	0,97	1,96	4,50
Ч1	59,53	33,74	1,10	1,03	0,47	0,67	0,69	1,89	0,29

Результати рентгенофазового аналізу дозволили виявити особливості мінералогічного складу досліджуваних матеріалів (рис. 2, 3).

Структурні особливості досліджуваних проб визначаються відмінностями кристалічних фаз, їх кількісного співвідношення та ступенем розвитку склофази.

Так, проба лубенського шамоту Л, виготовленого із полімінеральної легкоплавкої глини при випалі на 950 °С, характеризується розвиненими кристалічними фазами кварцу та різновидів польового шпату, наявністю гематиту, залишків гідрослюди та кальциту.

Проба Ч1 часівоярського шамоту значно відрізняються від лубенського наявністю, окрім кварцу, кристалічних фаз муліту та кристобаліту, більшим ступенем розвитку склофази (по площі дифузного гало).

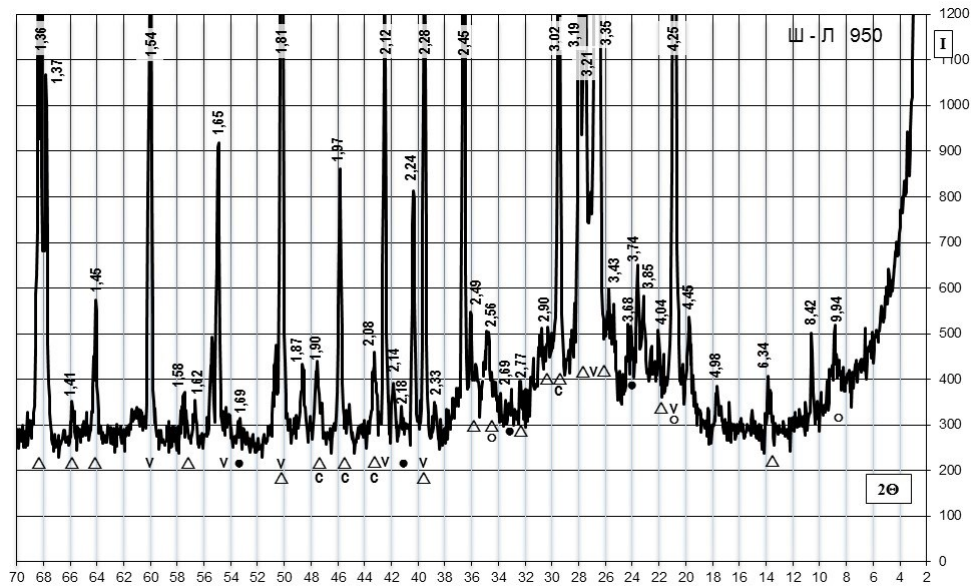


Рис. 2. Дифрактограма проби Л лубенського шамоту: ▽ кварц, △ польовий шпат, ○ гідроліта, ● гематит, с кальцит

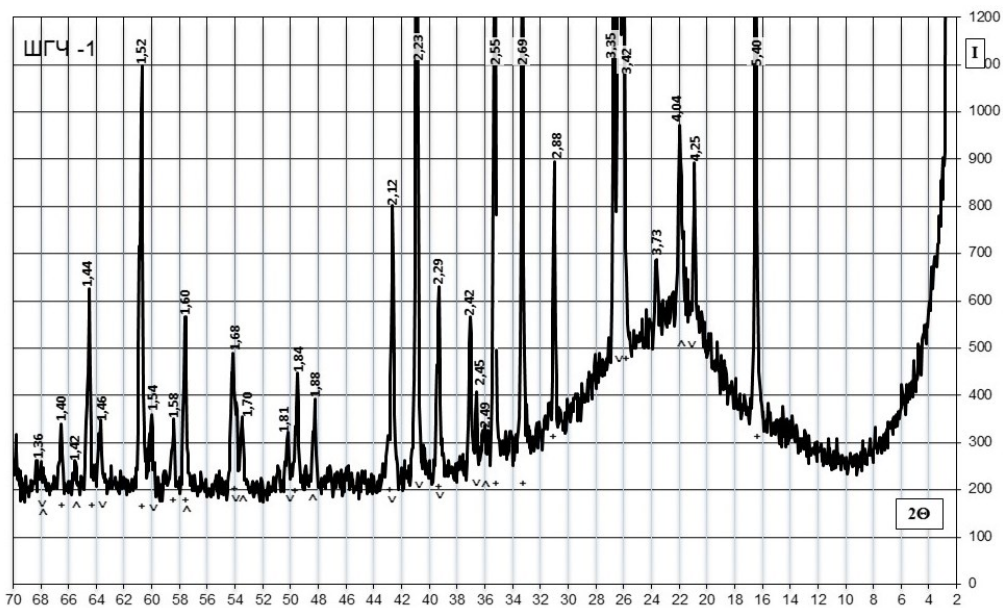


Рис. 3. Дифрактограма проби шамоту Ч1: ▽ кварц, △ кристобаліт, + муліт

Аналіз характеристик композитів при тривалому режимі випалу

Відповідно до мети, досліджувались керамічні композити, виготовлена за однаковою методикою напівсухого пресування із мас, що мають однакові за типом і кількісним вмістом зв'язуючі та однаковий гранулометричний склад шамоту (мас. %): фракція 3÷2 мм – 10; 2÷1 – 10; 1÷0,5 – 25, 0,5÷0,2 – 25, <0,2 – 20 (табл. 2).

Склад досліджуваних композитів

Код проби	Вміст компонентів, мас. %		
	шамот лубенський	шамот часівоярський	рідке скло, (понад 100 %)
Л	100	-	15
Ч1	-	100	15
Х	50	50	15

Аналіз отриманих експериментальних даних показав відмінності у ступені спікання та фізико-механічних показниках досліджуваних композитів. Встановлено, що при випалі протягом 15 годин в інтервалі максимальних температур 800 – 1100 °С зразки характеризуються аналогічною кінетикою спікання при відмінностях у значеннях показників водопоглинання та густини. В першу чергу, це стосується зразків із застосуванням лубенського шамоту (Л), отриманого з полімінеральної глини, випаленої на 950 °С (рис. 4). Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С отриманий композит характеризується водопоглинанням 19,1 мас.% та густиною 1,95-1,98 г/см³. При подальшому збільшенні максимальної температури випалу до 1100 °С процес спікання інтенсифікується – водопоглинання зменшується до 6,2 мас.%, а густина зростає до 2,16 г/см³.

Композит на основі шамоту Ч1 характеризуються водопоглинанням 11,4-11,2 мас. % та густиною 1,92 г/см³ після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С, а після зростання температури до 1100 °С – зменшує водопоглинання до 9,4 мас.%, і збільшує густина до 1,98 г/см.

Встановлено (рис. 5), що композиція досліджуваних різновидів шамоту при заміні частини часівоярського шамоту призводить до суттєвих змін характеристик композиту. Так, після випалу в інтервалі максимальних температур 800-1000 °С зразки композиту Х характеризуються водопоглинанням 14,9-14,5 мас. %, густиною 1,83-1,85 г/см³, при випалі на 1100 °С – водопоглинанням 11,3 мас.%, густиною 1,95 г/см.

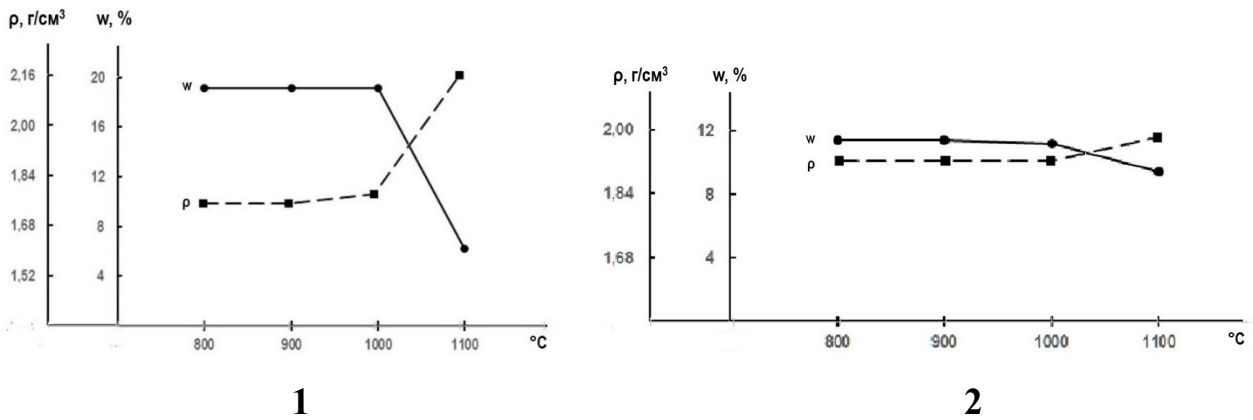


Рис. 4. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) композитів Л (1) і Ч1 (2) від максимальної температури випалу

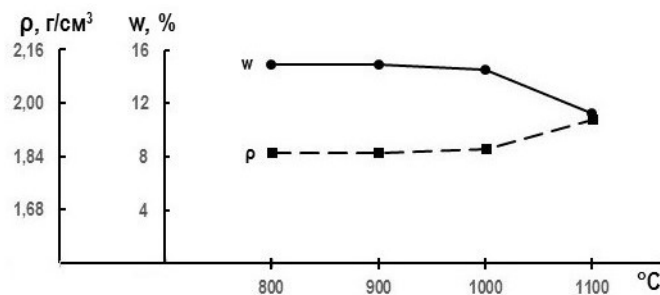


Рис. 5. Залежність водопоглинання (w) і густини (ρ) композиту Х від максимальної температури випалу

З погляду на мету даного дослідження важливими є характеристики зміни розмірів – усадки зразків композитів при термічній обробці. (рис. 6).

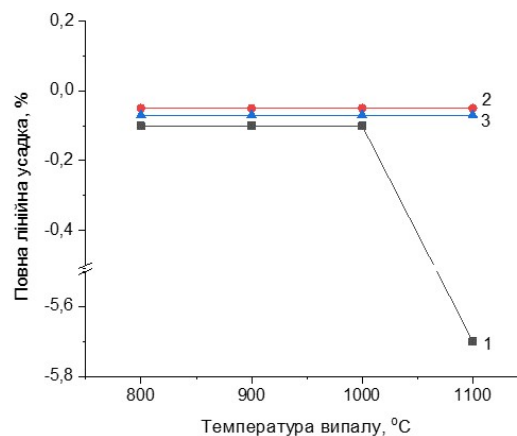


Рис. 6. Залежність усадки зразків композитів від максимальної температури випалу

Очевидно, що досліджувані композити з гранично опіснених мас відзначаються вкрай низьким рівнем усадки 0,05-0,1 % в інтервалі максимальних температур випалу 800-1000 °C, проте у випадку проби Л на

основі шамоту з легкоплавкої глини при збільшенні температури випалу усадка значно зростає. При застосуванні композиції X шамоту різного генезису досягається мінімізація усадки в інтервалі максимальних температур випалу 800-1100 °С.

Аналіз характеристик композитів при швидкісному випалі

Відповідно до сучасних тенденцій технології кераміки було проведено аналіз досліджуваних композитів на основі шамоту, виготовлених при швидкісних режимах випалу на потоково-конвеєрних лініях протягом 55 хвилин при максимальній температурі 1125 °С та протягом 65 хвилин при максимальній температурі 1200 °С.

Отримані експериментальні дані свідчать про певні відмінності у ступені спікання та формуванні порової структури кераміки з досліджуваних мас при швидкісному випалі (табл. 3).

Так, після випалу на максимальну температуру 1125 °С зразки проби Л характеризуються водопоглинанням 9,2 мас. %, густиною 2,01 г/см³ та усадкою 3, %, але обмеженим інтервалом спікання – при збільшенні температури випалу до 1200 °С спостерігаються оплавлення та деформація.

Зразки проби Ч1 відрізняються ширшим інтервалом спікання та більшою деформаційною стійкістю: в інтервалі максимальних температур випалу 1125 – 1200 °С водопоглинання становить 10,6 – 9,3 мас. %, густина 1,91 – 1,95 г/см³ при низькому рівні усадки 0,01 %.

Таблиця 3.

Характеристики композитів після швидкісного випалу

Код зразка	Показники при температурі випалу							
	1125 °С				1200 °С			
	усадка, l, %	водопоглинання, w, %	середня густина, ρ, г/см ³	істинна густина, γ, г/см ³	усадка, l, %	водопоглинання, w, %	середня густина, ρ, г/см ³	істинна густина, γ, г/см ³
Л	3,40	9,2	2,01	2,49	-	-	-	-
Ч1	0,01	10,6	1,91	2,74	0,01	9,3	1,95	2,77
Х	0,01	12,3	1,90	2,60	+3,00	6,9	1,83	2,61

При застосуванні композиції X - суміші шамоту різного генезису досягається мінімізація усадки при випалі на 1125 °С, але при зростанні температури до 1200 °С спостерігається початок спучення та певне збільшення розмірів зразків.

ВИСНОВКИ

1. Отримані результати досліджень та тестувань підтверджують доцільність використання гранично опіснених мас для отримання керамічних композитів з підвищеною деформаційною стійкістю при термічній обробці.

2. Як армуючі компоненти керамічних композитів із гранично опіснених мас можливо використовувати різновиди шамоту як попутні продукти виробництва кераміки та вонетривів.

3. Показано зв'язок ступеня спікання зразків композитів із змінами їх розміру – усадкою як фактором деформаційної стійкості при швидкісному випалі.

4. Встановлено можливість мінімізації усадки та підвищення деформаційної стійкості керамічних композитів при використанні гранично опіснених мас на основі шамоту різного генезису.

Список літератури:

1. Boch F., Nierse J.-C. (2010). *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*. John Wiley & Sons.
2. King A.G. (2003). *Ceramic Technology and Processing: A Practical Working Guide (Materials and Processing Technology)* (1st ed.). William Andrew.
3. Круглицкий Н.Н., Ничипоренко С.П., Панасевич А.А., Минченко В.В., Костенко Е.А., Бедношея М.А.. под общ. ред. Ничипоренко С.П. (1978). *Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов*. Київ: Наукова думка.

4. Левандовська Н.Ф., Черняк Л.П. (2008). Технологія та структуроутворення будівельної кераміки. *Кераміка: наука и жизнь*, (2), 10 – 18.
5. Лисов Ф.М. (1972). Влияние структурно-механических изменений плиточных масс на деформацию неглазурованных плиток. *Научные основы технологии и развития производства стеновой строительной керамики*. – Київ: Наукова думка, 180– 185.
6. Andreev D.V., Zakharov A.L. (2009). Ceramic item deformation during firing: Effects of composition and microstructure (review). *Refractories and Industrial Ceramics*, 50(4), 298-303.
7. Sighinolfi D. (2010). Experimental study of deformations and state of tension in traditional ceramic materials. *Industrial Ceramics*, 30(3), 187-19.
8. Страшненко С.В., Черняк Л.П. (2004). Хімічно стійка кераміка з гранично опіснених мас. *Вісник Національного технічного університету "ХПІ": Хімія, хімічна технологія та екологія*. – Харків: НТУ "ХПІ", (34), 157 – 165.
9. Черняк Л.П., Страшненко С.В. (2007). Повышение деформационной стойкости при обжиге керамических труб. *Будівельні матеріали, виробы та санітарна техніка*. Київ: Знання, (25), 117 – 121.
10. Edgell G. J. (2005). *The Testing of Ceramics in Construction*. Whittles.
11. Пахомова В.М., Дорогань Н.О., Черняк Л.П. (2019). *Виготовлення та тестування композитів з різновидами мінеральних зв'язуючих і наповнювачів: лабораторний практикум*. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, вид-во «Політехніка».
12. Ribeiro A.C.F., Santos C. I. A. V., Zaikov G.E. (2016). *Chemical Analysis: Modern Materials Evaluation and Testing Methods*. CRC Press.