

*Д-р техн. наук О. Ю. Федоренко¹, д-р техн. наук М. І. Рищенко¹,
С. В. Картишев¹, канд. техн. наук Л. О. Яценко¹,
канд. техн. наук О. Я. Пітак²*

*(¹НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна;*

²Каунаський технологічний університет, м. Каунас, Литва)

Дослідження кінетики спікання та розробка керамічних мас для отримання крупноформатного керамограніту в умовах швидкісного випалу

Вступ

Керамограніт є новим поколінням керамічних плиток, які виготовляють за сучасними технологіями, здатними за короткий час відтворювати процеси, які в природі тривають багато століть. Останнім часом темпи продажів керамограніту на ринку керамічної плитки значно зросли завдяки відмінним технічним і функціональним властивостям в поєднанні з їх високою естетичністю. За експлуатаційними і споживчими характеристиками штучний керамограніт перевищує деякі властивості натурального каменю. Зокрема, він є стійким до абразивних ушкоджень, різких коливань температури та дії хімічних реагентів завдяки щільноспеченій структурі [1]. Потреба в сучасних облицювальних матеріалах, придатних для облаштування підлог з абразивним навантаженням в приміщеннях великої площі (автосалонів, вокзалів, торгових центрів, музеїв та ін.), обумовила необхідність розробки технології крупноформатного керамограніту. Тонкий керамограніт великого формату є інноваційним матеріалом в індустрії дизайну, де він отримав назву «керамічний ламінат». Технологію ультратонкого крупноформатного керамограніту було створено в Італії на початку 2000-х років. Мала товщина (3—5 мм) та великі формати (розміри сторін від 800 × 800 до 1600 × 3200 мм) розширюють сферу застосування керамогранітних плит: від елементів меблів та інтер'єрів (у т. ч. з високою вологістю, таких як басейни, стіни ванних кімнат і душових) до конструкційних елементів оздоблення фасадів будівель. При майже вдвічі меншій товщині, «керамічний ламінат» не поступається в міцності стандартному керамограніту, тоді як вага

однієї плити розміром 100×100 см і товщиною 3 мм складає лише 7,4—7,5 кг [2]. Крім того, поверхня плит відповідає усім вимогам до технології декорування як традиційними способами, так і з використанням цифрової техніки [2, 3].

Італійську технологію виробництва крупноформатного керамограніту було запозичено вітчизняними виробниками в повному обсязі, починаючи з виробничих ліній і завершуючи рецептурою мас, технологічними параметрами та сировинними матеріалами. З точки зору вітчизняних виробників, ця технологія має два суттєві недоліки: вона орієнтована на використання імпортної польовошпатової сировини (турецьких польових шпатів) та передбачає споживання великих об'ємів газового палива, внаслідок чого зростає енергоємність випалу виробів. Це створює незадовільні умови для розвитку виробництва керамограніту в Україні, оскільки негативно впливає на собівартість виробництва та зменшує конкурентоспроможність вітчизняних підприємств-виробників на внутрішньому та зовнішньому ринках [4]. Розглядаючи задачу успішної роботи українських виробників керамограніту в ринкових умовах, необхідно знайти можливості зниження собівартості, що дозволить розширити ринки збуту вітчизняної продукції. Це обумовлює важливість проведення досліджень, спрямованих на розробку нових керамічних мас, використання яких забезпечить отримання високоякісної продукції за зниженої температури швидкісного випалу та сприятиме розширенню сировинної бази виробництва [5, 6].

Як відомо, вирішальна роль у досягненні максимального ступеня спікання керамограніту належить флюсуючим матеріалам природного походження, зокрема кварц-польовошпатовій сировині, до якої належать як традиційні плавні (альбітові та ортоклазові польові шпати), так і альтернативні гранітоїдні породи різних типів [7]. Досвід закордонних підприємств свідчить про можливість використання як флюсуючого компонента керамічних мас серицитизованих, грейнізованих, каолінізованих гранітоїдних порід, які широко розробляються та використовуються у США, Великій Британії, Туреччині, Японії та Франції [7—12]. Україна має величезні ресурси гранітоїдних порід, які складають основу Українського кристалічного щита (УКЩ). За прогнозами матеріалознавців, гранітоїдні породи, а також відходи їх видобування та переробки у найближчому майбутньому матимуть велике значення як джерело кварц-польовошпатової сировини для вітчизняної керамічної промисловості [4—6].

Метою роботи є дослідження кінетики спікання керамічних мас на основі каолініто-гідролудистих глин, що містять

як флюсуючий компонент різні гранітоїдні породи вітчизняних родовищ, та розробка сировинних композицій з їх використанням для виготовлення крупноформатних керамогранітних плит.

Для вирішення поставленої задачі необхідно обґрунтувати умови проведення експерименту, дослідити властивості зразків, визначити кінетичні параметри процесу спікання та зробити висновки щодо переважаючого механізму масопереносу речовини, який забезпечує отримання щільноспечених керамічних матеріалів, які за рівнем спікання та експлуатаційними властивостями відповідають вимогам до керамогранітних плит класу ІВа згідно з ISO 13006: 2012 Ceramic tiles: Definitions, classification, characteristics and marking.

Експериментальна частина

Хімічний склад сировинних матеріалів, використаних в роботі, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад сировинних матеріалів

Сировинні матеріали	Вміст компонентів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	в.п.п.
Глина андріївська «Веско-Екстра», вогнетривка гідрослюдиисто-каолінітова	53,93	31,07	0,81	1,44	0,40	0,54	0,49	1,88	9,44
Глина андріївська «Веско-Гранітк», тугоплавка каолініто-гідрослюдииста	60,35	26,08	0,93	1,39	0,40	0,56	0,46	1,94	7,89
Глина артемівська «А-1», тугоплавка полімінеральна	62,87	24,06	2,14	1,28	0,21	—	0,3	2,57	6,58
Відсівні красновських лужних сієнітів	63,92	19,12	0,45	0,16	0,36	—	4,14	10,72	1,05
Відсівні грузливецьких гранітів	73,97	16,08	0,34	0,15	0,45	—	3,77	4,42	0,53
Відходи збагачення лозуватських пегматитів	74,50	14,26	0,74	0,08	0,45	0,25	4,47	4,40	0,75
Доломіт ямський	0,55	0,60	0,01	—	31,70	20,20	—	—	46,94

Дослідження кінетики спікання керамічних мас з метою визначення оптимального флюсуючого матеріалу здійснювали на зразках, що містили 50 мас. % тугоплавкої каолініто-гідрослюдиистої глини «Веско-Гранітк» та 50 мас. % одного з флюсуючих компонентів техногенного походження: відсівів лужних сієнітів, відсівів гранітів, а також відходів збагачен-

ня пегматитів вітчизняних родовищ. Під кінетикою спікання прийнято розуміти залежність усадки від часу витримки в ізотермічних умовах. При цьому усадку вимірюють при можливо більшому інтервалі тривалості спікання, до якого входять етапи припикання та утворення системи з двох фаз. У деяких випадках окремо вивчають кінетику спікання матеріалу, включаючи момент утворення та заліковування закритих пор. Як відомо, на різних стадіях спікання діють різні механізми переносу речовини, але в багатьох випадках вони реалізуються паралельно [13]. Між тим, у визначені періоди термообробки провідними виявляються окремі механізми спікання, однак межі їх дії точно не визначено. Тому в більшості випадків знайти рівняння, яке ідеально моделює процес спікання в широкому діапазоні температури, на основі одного з механізмів спікання практично не є можливим. Для визначення характеру спікання зазвичай традиційно використовують метод сталої швидкості нагрівання [14] та визначають уявну енергію активації Q за рівнянням, що описує фактор Ареніуса:

$$K(T) = K_0 \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (1)$$

При вивченні кінетики спікання керамічних мас за змінний параметр було прийняте водопоглинання (W), як властивість, що є найбільш чутливою до змін параметрів випалу (тривалості витримки τ за температури T). За результатами експерименту згідно з методикою [14] визначали:

— кінетичний параметр n , як тангенс кута нахилу прямих до вісі абсцис за залежністю $W = f(\tau)$. Цей параметр характеризує домінуючий механізм, за яким відбувається спікання матеріалу (рис. 1, a);

— константу рівняння кінетики спікання K_0 , як відрізок, що відсікає пряма на вісі ординат на графічній залежності $W = f(\tau)$ (рис. 1, a);

— уявну енергію активації процесу спікання Q за формулою:

$$Q = 4,576 \operatorname{tg} \alpha, \quad (2)$$

де $\operatorname{tg} \alpha$ — тангенс кута нахилу прямої до вісі абсцис, побудованої в координатах $\lg K_0 = f(T)$ (рис. 1, b).

Зважаючи на той факт, що при спіканні керамічних мас зазвичай діють одночасно декілька механізмів переносу речовини, уявна енергія активації спікання Q є деякою усередненою величиною.

Визначення оптимального складу мас для отримання крупноформатного керамограніту здійснювали з використанням повного

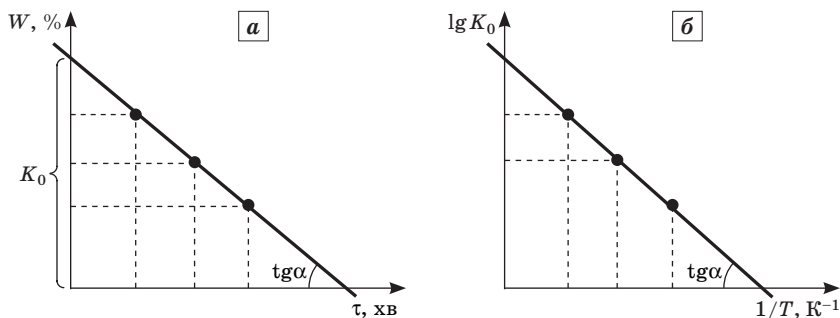


Рис. 1. Приклади графічного визначення характеристик, що розкривають механізм спікання:

a — кінетичного параметру n і константи рівняння кінетики спікання K_0 ;

б — уявної енергії активації процесу спікання Q

факторного експерименту типу 2^3 , що дозволило визначити залежності експлуатаційних властивостей виробів від температури термообробки та вмісту складових технологічної суміші та відповідні рівняння регресії. Дослідження проводили на трьох серіях мас, що відрізнялись видом глинистої складової. Як фактори були обрані такі, що визначають ступінь спікання керамічних мас, а саме — вміст глинистої складової (X), вміст доломіту як інтенсифікатора спікання (Y), та температура випалу. Інтервали варіювання факторів: температура випалу — 50°C , вміст глинистої складової — 5% , вміст доломіту — 3% . Як відгуки визначали водопоглинання ($W, \%$) та міцність при згині зразків (σ_{gr} , МПа) — основні властивості, що обумовлюють якість керамограніту.

Для проведення досліджень сировинні матеріали подрібнювали до залишку на ситі № 056 не більш $1,5\%$. Технологічні суміші готували сумісним мокрим помелом з наступним зневодненням в сушильній шафі до 6% та подрібненням коржів до повного проходження крізь сито № 1. З отриманих прес-порошків на лабораторному пресі під тиском 25 МПа формували зразки з розмірами $150 \times 150 \times 10$ мм. Для дослідження кінетики спікання керамічних мас випал зразків здійснювали за температур 1100 і 1200°C за швидкісними режимами, які передбачали витримку за максимальної температури випалу 20 та 40 хв. Загальна тривалість випалу складала 50 і 70 хв. Випал зразків при розробці оптимального складу маси для отримання крупноформатного керамограніту здійснювали за швидкісними режимами залежно від виду глинистої складової (глина андріївська «Веско-Екстра», вогнетривка, гідрослюдиисто-каолінітова або глина андріївська «Веско-Гранітік», тугоплавка, каолініто-гідрослюдиисто або гли-

на артемівська «А-1», тугоплавка полімінеральна) відповідно при 1200, 1170 і 1150 °С. Загальна тривалість випалу становила 50 хв з витримкою за максимальної температури випалу 17 хв.

Властивості випалених зразків (водопоглинання, межу міцності під час стискання та згину) визначали у відповідності до методик, регламентованих діючим стандартом (ДСТУ БВ.2.7-118-2002. Плитки керамічні. Методи випробувань). Абразивостійкість зразків керамограніту досліджували згідно з ISO 10545-6 на пристрої C05205 Ceramic cap abrasimeter шляхом визначення об'єму видаленого матеріалу при дії абразиву.

Дослідження мікроструктури поверхні і зламів зразків здійснювали методом растрової електронної мікроскопії з використанням скануючого електронного мікроскопу JSM-6390LV в режимі вторинних електронів (пришвидшуюча напруга 15 кВ, ток зонду 20 нА).

Результати досліджень та їх обговорення

Результати досліджень кінетики спікання та властивостей дослідних зразків після випалу наведено в табл. 2.

Аналіз даних, отриманих при вивченні кінетики спікання, дозволив зробити наступні висновки. Спікання матеріалу відбувається за участю рідкої фази, що утворюється при плавленні польовошпатвмісних порід. Відмінності отриманих значень кінетичного параметру n свідчать, що рідкофазове спікання в даному випадку не є одностадійним; спікання керамічних матеріалів, отриманих з використанням дослідних мас, відбувається за двома механізмами:

— при $n \leq 1$ реалізується механізм спікання матеріалу під дією в'язкої течії, який виявляється в ущільненні матеріалу за рахунок утворення рідкої фази та збільшення її кількості;

— при $n \geq 1$ — привалює рекристалізаційне спікання, яке супроводжується виникненням нових кристалічних фаз.

На першій стадії (в інтервалі температур 1100—1150 °С) відбувається процес перегрупування складових: рідка фаза, яка утворюється під час плавлення флюсуючого компонента, заповнює проміжки між твердими частками та полегшує їх пересування, що призводить до ущільнення матеріалу. У зв'язку з рівномірним розподілом рідкої фази ущільнення на першій стадії (стадії перегрупування) відповідає в'язкій течії та залежить від дії тиску всебічного стискання [15]. При цьому, враховуючи, що вихідні розміри часток матеріалу є однаковими, початкова

Характеристики спікання дослідних зразків

Властивості	Температура випалу, °С	Час витримки, хв	Флюсуючий компонент		
			ВП ^{*)}	ВЛС ^{*)}	ВГ ^{*)}
Уявна густина, ρ , г/см ³	1100	20	2,10	2,12	2,10
		40	2,02	2,01	2,02
	1200	20	2,41	2,34	2,38
		40	2,28	2,23	2,29
Водопоглинання, W , %	1100	20	8,80	7,95	8,41
		40	10,56	11,29	11,85
	1200	20	0,19	0,02	0,29
		40	0,00	0,00	0,04
Відкрита поруватість, P_B , %	1100	20	18,42	16,81	17,59
		40	21,37	22,74	23,77
	1200	20	0,46	0,05	0,70
		40	0,00	0,00	0,09
Межа міцності під час стискання, $\sigma_{ст}$, МПа	1100	20	52,73	116,8	63,36
		40	29,6	51,81	47,18
	1200	20	194,2	208,51	240,9
		40	76,3	54,79	63,09
Загальна лінійна усадка, $L_{заг}$, %	1100	20	6,0	6,7	7,6
		40	6,4	6,3	6,6
	1200	20	11,2	10,1	11,5
		40	8,7	8,6	10,7
Кінетичний параметр n	1100	—	0,5	0,86	0,73
	1200	—	3,25	1,3	1,4
Константа рівняння K_0	1100	—	0,91	0,83	0,86
	1200	—	0,4	1,2	0,1
Енергія активації процесу спікання Q , ккал/моль	—	—	5,03	3,75	7,78

^{*)} ВП — відход збагачення пегматитів; ВЛС — відсів лужних сієнітів; ВГ — відсів гранітів.

швидкість усадки є пропорційною поверхневому натягу розплаву та обернено пропорційною його в'язкості.

На другій стадії (за температури випалу 1200 °С) спікання матеріалу визначається перебігом процесів перекристалізації через рідку фазу. На цій стадії спочатку розчиняються в розплаві більш дрібні часточки твердої фази, опуклі ділянки крупніших часток, а також частки, які представлені речовиною, що перебувають за даної температури в метастабільному стані.

У результаті рідка фаза швидко перенасичується оксидами, що перейшли до розплаву, та кристалізується з утворенням більш стабільної кристалічної фази. Процес перекристалізації можна штучно спрямовувати та інтенсифікувати в разі наближення хімічного складу розплаву до області первинної кристалізації заданої фази. У цьому випадку розплав міститиме сиботаксичні групи, які відповідають морфології цільової кристалічної фази, що утворюватиметься з розплаву. Спрямований синтез певних кристалічних фаз дозволяє коригувати фазовий склад матеріалу задля покращення експлуатаційних властивостей виробів.

Відомо, що чим меншим є значення енергій активацій спікання, тим більш інтенсивно спікається керамічна маса в присутності певного плавня. Про інтенсивність процесу спікання можна непрямо судити за константою швидкості спікання K_0 . Спираючись на результати досліджень кінетики спікання дослідних мас, можна стверджувати, що за максимальної температури випалу 1200 °С ущільнення зразків, які містять як флюсуючий компонент лужний сіеніт, відбувається більш інтенсивно, про що свідчать більш високі значення константи швидкості спікання K_0 та найменші значення уявної енергії активації спікання Q . Порівняно з лужним сіенітом пегматит та граніт є менш активними флюсуючими компонентами керамічної маси, а їх вплив на процес спікання є подібним.

Слід також зазначити, що при збільшенні витримки за максимальної температури випалу в межах обраного інтервалу експозицій (20—40 хв) спостерігається тенденція збільшення показників відкритої поруватості та водопоглинання за температури випалу 1100 °С, а також зменшення щільності та міцності під час стискання як при 1100 °С, так і при 1200 °С. Цей факт цілком логічно пояснюється поліморфними перетвореннями кварцу, що входить до складу гранітоїдів, а саме його переходом у метакристобаліт з подальшим перетворенням у α -кристобаліт за температури понад 1050 °С. Це перетворення супроводжується збільшенням об'єму на 15,4 %, в результаті чого спостерігається розрихлення структури матеріалу [16]. Наслідком саме цього явища є згадані вище втрата міцності та збільшення поруватості і водопоглинання керамічного матеріалу.

Результати досліджень показали, що серед досліджених флюсуючих матеріалів найкращим є лужний сіеніт, який активує спікання мас на основі тугоплавких каолініто-гідрослюдисих глин (про що свідчать найбільші значення константи рівняння кінетики спікання K_0 і найнижче значення уявної

енергії активації процесу спікання Q), а також забезпечує максимальний рівень спікання зразків, які мають найнижчі показники водопоглинання за умови витримки 20 хв за максимальної температури випалу 1200 °С.

Наступний етап досліджень був присвячений визначенню оптимального складу мас для отримання крупноформатного керамограніту на основі глин різного хіміко-мінерального складу. Як зазначено вище, з використанням ПФЕ 2³ дослідження проводили на трьох серіях мас (ВС, ТС і ПС), які відрізнялись видом глинистого компоненту (маси серії ВС — на основі вогнетривкої гідролудисто-каоолінітової глини «Веско-Екстра», маси серії ТС — на основі тугоплавкої каоолініто-гідролудистої глини «Веско-Гранітiк» та маси серії ПС — на основі тугоплавкої полімінеральної глини «А-1» Артемівського родовища).

Враховуючи необхідність зниження температури випалу керамогранітних плит, при проведенні досліджень був використаний у складі мас комплексний плавень, що одночасно містить природні флюсуючі матеріали I і II роду. Як такий використовували суміш відсівів лужних сієнітів та доломіту. Випал зразків серій ПС, ТС, ВС здійснювали, як зазначено вище, за швидкісним режимом за максимальних температур 1150, 1170 і 1200 °С відповідно. Витримка за максимальної температури становила 17 хв при загальній тривалості випалу 50 хв. Для прикладу на рис. 2 наведено режим випалу зразків керамограніту серії ТС за максимальної температури 1170 °С. Для отриманих зразків визначали показники водопоглинання, міцності на згин та абразивостійкості (табл. 3).

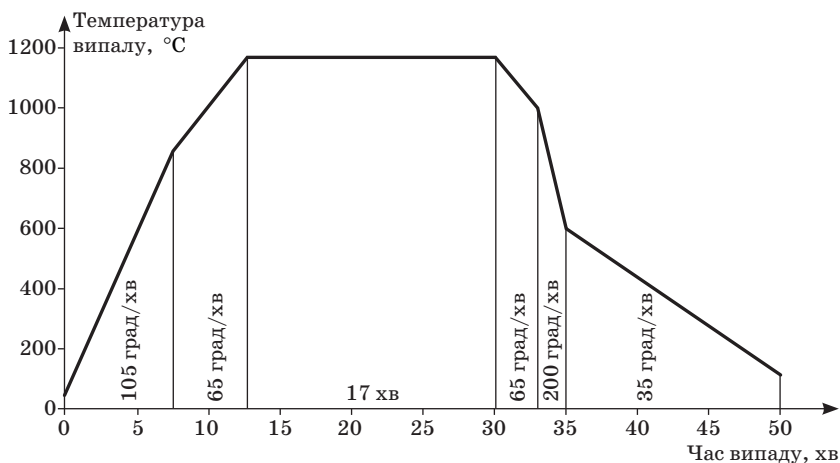


Рис. 2. Швидкісний режим випалу зразків керамограніту серії ТС

Склади мас та властивості розроблених матеріалів

Шифр маси	Вміст компонентів, мас. %	Температура випалу, °С	Властивості зразків (середнє значення п'яти вимірювань)		
			Водопоглинання W , %	Межа міцності при згині $\sigma_{ар}$, МПа	Абразивостійкість, AR, мм ³
ВС-4	Глина вогнетривка гідрослюдисто-каоолінітова ^{*)} — 63 Відсів лужних сіенітів — 29 Доломіт — 8	1200	0,22	35,9	150
ТС-4	Глина тугоплавка каооліто-гідрослюдиста ^{**)} — 64 Відсів лужних сіенітів — 29 Доломіт — 7	1170	0,45	30,2	158
ПС-3	Глина тугоплавка полімінеральна ^{***)} — 65 Відсів лужних сіенітів — 29 Доломіт — 6	1150	0,30	28,3	163
Вимоги до керамограніту (клас ВІа) за ISO 13006			≤ 0,5	≥ 27	≤ 175

^{*)} «Веско-Екстра»; ^{**)} «Веско-Граніт» Андріївського родовища;

^{***)} «А-1» Артемівського родовища.

Як видно з поданих даних, властивості отриманих зразків, що визначають якість крупноформатних керамогранітних плит, відповідають вимогам міжнародного стандарту ISO 13006 до виробів групи ВІа. Порівняльний аналіз та математична обробка результатів експерименту дозволили визначити склади керамічних мас і оптимальну температуру швидкісного випалу, що забезпечують отримання керамогранітних плит з комплексом високих властивостей ($W = 0,22 \div 0,45$ %, $\sigma_{ар} = 28,3 \div 35,9$ МПа, $AR = 150 \div 163$ мм³).

Математичні залежності властивостей зразків від виду глинистої сировини та складу сировинних сумішей, а також їх графічні інтерпретації представлено на рис. 3. Як видно із залежностей «склад — властивість», збільшення кількості комплексного плавня, що містить лужний сіеніт та доломіт, інтенсифікує спікання мас в умовах швидкісних режимів випалу та забезпечує отримання щільноспечених матеріалів ($W \leq 0,5$ %). При цьому оптимальне співвідношення складових комплексного плавня

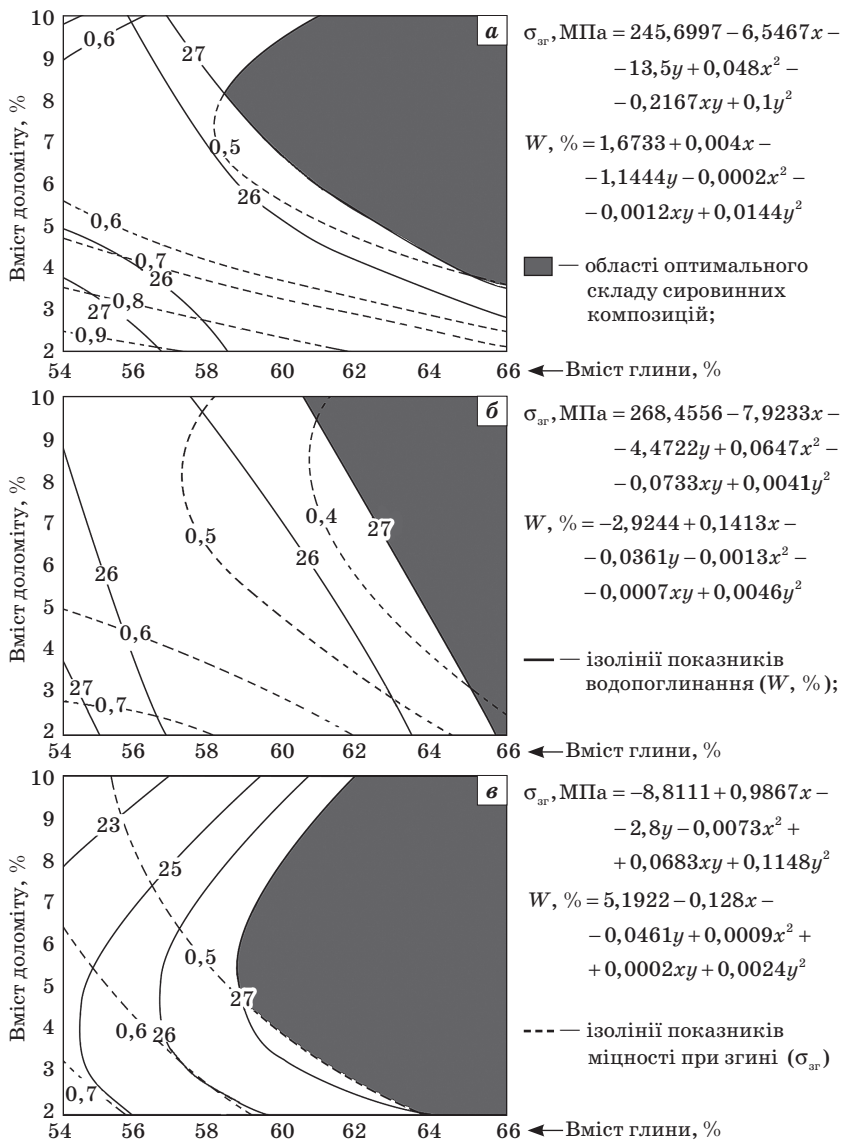


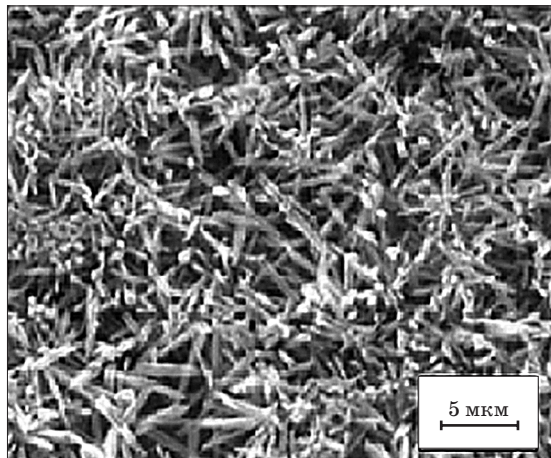
Рис. 3. Залежності властивостей зразків керамограніту від складу мас:
а — серія ВС (зразки на основі вогнетривкої гідрослюдиисто-каолінітової андріївської глини «Веско-Екстра») $T_{\text{вип}} = 1200^\circ\text{C}$; **б** — серія ТС (зразки на основі тугоплавкої каолініто-гідрослюдиистої андріївської глини «Веско-Гранітк») $T_{\text{вип}} = 1170^\circ\text{C}$; **в** — серія ПС (зразки на основі артемівської тугоплавкої полімінеральної глини «А-1») $T_{\text{вип}} = 1150^\circ\text{C}$

(лужного сієніту і доломіту) змінюється від 4,85 до 3,4 при зменшенні кількості каолінітової складової глинистої сировини в ряду керамічних мас: ВС-4, ТС-4, ПС-3. Це пояснюється не лише збільшенням кількості рідкої фази, а й тим, що введення з доломітом лужноземельних оксидів СаО і MgO, які виконують роль модифікаторів склорозплаву, дозволяє поліпшити його властивості (зокрема знизити в'язкість та поверхневий натяг), що забезпечує інтенсивне спікання керамічних мас в умовах швидкісного випалу.

Найбільш помітною є дія доломіту, як активатора спікання мас, при використанні тугоплавкої полімінеральної глини А-1, що дозволяє отримати вироби із заданим рівнем спікання ($W \leq 0,5\%$) за зниженої температури випалу (1150 °С). Втім межа міцності на згин такого керамограніту знаходиться на граничному рівні вимог стандарту до плиток класу ВІа ($\sigma_{gr} \geq 27$ МПа). Із збільшенням вмісту глинистої складової мас цієї серії спостерігається помітне зростання показників міцності (рис. 3, в), що свідчить про її значну роль у формуванні міцного черепка. Імовірно, це пов'язано з процесом утворення мулітової фази, що забезпечує самоармування матеріалу [17].

Особливості мікроструктури керамогранітних плит, отриманих в умовах швидкісного випалу, ілюструє SEM-знімок на рис. 4.

Результати досліджень показали, що розроблені матеріали мають повстеподібну структуру, утворену голкоподібними кристалами розміром від $0,1 \times 2$ мкм до $0,5 \times 5$ мкм, рівномірно розподіленими в об'ємі скломатриці. Тонкодисперсні щільнопереплетені голочки мулітової фази, які утворюються



в умовах швидкісного випалу (загальна тривалість 50 хв з витримкою за максимальної температури 17 хв), забезпечують самоармування структури керамогранітних плит. Умови швидкісного випалу

Рис. 4. Мікроструктура зразка керамограніту ВС-4 (після травлення в 10 % HF)

виключають помітне збільшення розмірів кристалів (як це відбувається у фарфорі), що також посилює ефект зміцнення.

Використовуючи подібні до цього прийоми модифікування структури матеріалу, можна отримати ультратонкі крупноформатні керамогранітні плити з підвищеними механічними та експлуатаційними властивостями.

Висновки

У результаті проведених досліджень визначено кінетичні особливості спікання керамічних мас, флюсуючим компонентом яких є відходи видобування та переробки різних польовошпатлістих порід вітчизняних родовищ. Встановлено, що спікання відбувається за двома механізмами: на першій стадії має місце ущільнення матеріалу за рахунок утворення рідкої фази та збільшення її кількості, тоді як на другій стадії привалює рекристалізаційне спікання, що супроводжується виникненням нових кристалічних фаз.

Визначено умови формування в умовах швидкісного випалу щільноспечених матеріалів ($W < 0,5\%$) при використанні тугоплавкої каолініто-гідрослюдистої глини («Веско-Гранітк») та досліджених альтернативних плавнів: витримка тривалістю 20 хв за максимальної температури випалу виробів 1200 °С. Встановлено можливість інтенсифікації процесу спікання мас при використанні комплексного плавня, що одночасно містить природні флюсуючі матеріали I і II роду. Показано, що при використанні у складі мас комплексного плавня, який включає відсів лужних сієнітів та доломіт, забезпечується суттєве зниження температури випалу виробів (до 1150 °С) при збереженні високого рівня властивостей керамогранітних плит класу ВІа. Встановлено оптимальні співвідношення флюсуючої (відсів лужних сієнітів) і глинистої складової керамічних мас для отримання виробів з комплексом високих експлуатаційних характеристик при застосуванні у виробництві біловипальних глин різного хіміко-мінерального складу. Це є необхідною умовою використання широкого спектра прийомів декорування крупноформатного керамограніту.

Поєднання відмінних технічних якостей та великих розмірів відкриває нові можливості для використання керамогранітних плит як конструктивних елементів (стілниць, вентиляованих фасадів, ізоляційних панелей для монтажу електросистем тощо). У перспективі функціональні властивості крупноформатного керамограніту можуть бути розширені за рахунок надання поверхні плит гідрофобних, гідрофільних, бактерицидних або фо-

токаталітичних властивостей, що забезпечить їх універсальність серед керамічних матеріалів для техніки і будівельної індустрії.

Бібліографічний список

1. Sanchez E. Technical considerations on porcelain tile product and their manufacturing process, Part I *Int. Ceramic Review*. 2003. № 52 (1). P. 6—16.
2. Processing and properties of large-sized ceramic slabs / M. Raimondo et al. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2010. 49 (4).
3. Influence of Strengthening Components on Industrial Mixture of Porcelain Stoneware Tiles / C. Zanelli et al. *Key Engineering Materials*. 2004. Vols. 264—268. P. 1491—1494.
4. Фізико-хімічна оцінка придатності некондиційної кварц-польовошпатової сировини в технології кам'яно-керамічних виробів / М. І. Рищенко та ін. *Будівельні матеріали, виробництво та санітарна техніка*. 2006. Вип. 22. С. 89—94.
5. Возможность получения керамогранита с использованием кварц-польовошпатового сырья Украины / М. И. Рыщенко, Л. П. Щукина, Е. Ю. Федоренко, К. Н. Фирсов. *Стекло и керамика*. 2008. № 1. С. 24—27.
6. Керамогранит на основе отечественных гранитных пегматитов: микроструктура и свойства / М. И. Рыщенко и др. *Строительные материалы и изделия*. 2008. № 5. С. 2—5.
7. Klein G. Application of feldspar raw materials in the silicate ceramic industry. *Ceramics International*. 2001. № 50. P. 8—11.
8. Feldspathic and pyrophyllitic porcelain evolution during fast firing / K. Dana, S. Ghosh, T. Kumar Mukhopadhyay, S. Kumar Das. *American Ceramic Society Bulletin*. 2006. Vol. 85, № 12. P. 9201—9203.
9. Use of rhyolite as flux in porcelain tile production / Alpagut Kara et al. *Industrial Ceramics*. 2009. № 29 (2). P. 71—81.
10. Dondi M. Feldspathic fluxes for ceramics: sources, production trends and technological value. *Resources, Conservation & Recycling*. 2018. № 133. P. 191—205.
11. Balkwill S., Bougher A. K. Arkansas nepheline syenite as an alternative economic fluxing agent in ceramic formulations. *The Ceramic Engineering and Science Proceeding*. 2001. № 31. P. 77—90.
12. The use of nepheline syenite in a body mix for porcelain stoneware bodies / L. Esposito et al. *Ceramics International*. 2005. № 31. P. 233—240.
13. Rahaman M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. Washington, 1995. 770 p.
14. Стрелов К. К., Кашеев И. Д. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. Москва : Металлургия, 1996. С. 95—99.
15. The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties / C. Zanelli, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011. Vol. 357, № 16. P. 3251—3260.
16. The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents / M. Dapiaggi et al. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015. Vol. 35(16). P. 4547—4555.
17. Martín-Márquez J., Ma Rincón J., Romero M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. P. 1599—1607.

References (transliterated):

1. Sanchez E. Technical considerations on porcelain tile product and their manufacturing process, Part I *Int. Ceramic Review*. 2003, no. 52 (1), pp. 6—16.

2. Raimondo M., Dondi Michele, Chiara Zanelli et al. Processing and properties of large-sized ceramic slabs. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*. 2010, no. 49 (4).

3. Zanelli C., Dondi M., Guarini G., Raimondo M., Roncarati I. Influence of Strengthening Components on Industrial Mixture of Porcelain Stoneware Tiles. *Key Engineering Materials*. 2004, vols. 264—268, pp. 1491—1494.

4. Ryshchenko M. I., Fedorenko O. Iu., Shchukina L. P., Firsov K. M., Mikheenko L. O. *Fyzyko-khimichna otsinka prydatnosti nekondytsiinoi kvartspolovoshpatovoi syrovyny v tekhnologii kam'iano-keramichnykh vyrobiv* [Physico-chemical evaluation of the suitability of substandard quartz-feldspar raw materials in the technology of stone-ceramic products]. *Budivel'ni materialy, vyrobny ta sanitarna tekhnika* [Building materials, products and sanitary ware]. 2006, issue 22, pp. 89—94 (in Ukrainian).

5. Ryshchenko M. I., Shchukina L. P., Fedorenko E. Iu., Firsov K. M. *Vozmozhnost polucheniya keramogranita s ispolzovaniyem kvartspolevoshpatovogo syr'ya Ukrainy* [Possibility of obtaining porcelain stoneware using quartz-feldspar raw materials of Ukraine]. *Steklo i keramika* [Glass and ceramics]. 2008, no. 1, pp. 24—27 (in Russian).

6. Ryshchenko M. I., Fedorenko E. Yu., Mikheyenko L. A., Firsov K. N., Savitskiy B. A. Keramogranit na osnovе otchestvennykh granitnykh pegmatitov: mikrostruktura i svoystva [Porcelain stoneware based on domestic granite pegmatites: microstructure and properties]. *Stroitelnyye materialy i izdeliya* [Building materials and products]. 2008, no. 5, pp. 2—5 (in Russian).

7. Klein G. Application of feldspar raw materials in the silicate ceramic industry. *Ceramics International*. 2001, no. 50, pp. 8—11.

8. Dana K., Ghosh S., Kumar Mukhopadhyay T., Kumar Das S. Feldspathic and pyrophyllitic porcelain evolution during fast firing. *American Ceramic Society Bulletin*. 2006, vol. 85, no. 12, pp. 9201—9203.

9. Kara Alpagut, Kayacı Kağan, Küçüker A. S. et al. Use of rhyolite as flux in porcelain tile production. *Industrial Ceramics*. 2009, no. 29 (2), pp. 71—81.

10. Dondi M. Feldspathic fluxes for ceramics: sources, production trends and technological value. *Resources, Conservation & Recycling*. 2018, no. 133, pp. 191—205.

11. Balkwill S., Bougher A. K. Arkansas nepheline syenite as an alternative economic fluxing agent in ceramic formulations. *The Ceramic Engineering and Science Proceeding*. 2001, no. 31, pp. 77—90.

12. Esposito L., Salem A., Tucci A., Gualtieri A., Jazaryeri S. H. The use of nepheline syenite in a body mix for porcelain stoneware bodies. *Ceramics International*. 2005, no. 31, pp. 233—240.

13. Rahaman M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. Washington, 1995. 770 p.

14. Strelov K. K., Kashcheyev I. D. *Teoreticheskiye osnovy tekhnologii ognepornykh materialov* [Theoretical foundations of refractory materials technology]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1996. pp. 95—99 (in Russian).

15. Zanelli C., Raimondo M., Guarini G., Dondi M. The vitreous phase of porcelain stoneware: composition, evolution during sintering and physical properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2011, vol. 357, no. 16, pp. 3251—3260.

16. Dapiaggi M., Pagliari L., Pavese A. et al. The formation of silica high temperature polymorphs from quartz: Influence of grain size and mineralising agents. *Journal of the European Ceramic Society*. 2015, vol. 35 (16), pp. 4547—4555.

17. Martín-Márquez J., Ma Rincón J., Romero M. Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010, vol. 30, pp. 1599—1607.

*Рецензенти: д-р техн. наук Примаченко В. В.,
канд. техн. наук Нагорний А. О.*