

УДК 666.364:666.61:666.635

ВИВЧЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ГРАНІТІВ ТА ПЕГМАТИТІВ ПРИАЗОВ'Я З МЕТОЮ ВИКОРИСТАННЯ В ТЕХНОЛОГІЇ СКЛОКЕРАМІЧНИХ ВИРОБІВ

М.І. Рищенко

Доктор технічних наук, професор,
завідуючий кафедрою*

О.Ю. Федоренко

Кандидат технічних наук, доцент*
Контактний тел.: 050-713-03-35
E-mail: fedorenko_e@ukr.net

К.М. Фірсов

Аспірант*
Контактний тел.: 050-343-20-21

М.А. Чиркіна

Аспірант*
Контактний тел.: 066-313-89-45

Л.О. Міхеєнко

Молодший науковий співробітник*

*Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла і емалей
Національний технічний університет «Харківський
політехнічний інститут»
вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002
Контактний тел.: (057) 707-64-82

В роботі приведено результати фізико-хімічного аналізу гранітів і пегматитів Приазовського мегаблоку, проведено порівняльний аналіз їх флюсуючої здатності, зроблено висновки щодо перспективності застосування порід ряду родовищ для отримання щільноспечених вітрифікованих керамічних матеріалів різного функціонального призначення.

Ключові слова: граніти, пегматити, флюсуюча здатність, рідкофазове спікання

В работе приведены результаты физико-химического анализа гранитов и пегматитов Приазовского мегаблока, проведен сравнительный анализ их флюсующей способности, сделаны выводы о перспективности применения пород ряда месторождений для получения плотноспеченных витрифицированных керамических материалов разного функционального назначения

Ключевые слова: граниты, пегматиты, флюсующая способность, жидкофазовое спекание

The results of physical and chemical analysis of Priazovsk granites and pegmatites are presented. The comparative analysis of their fluxability is conducted. The conclusions about some deposits row breeds application perspective for the receipt of the hardburned vitreous ceramic materials with different functional settings are done

Key words: granite, pegmatite, flux ability, liquid faze sintering

1. Аналіз проблеми та постановка задачі досліджень

Проблема забезпечення вітчизняної керамічної промисловості флюсуючою польовошпатовою сировиною розв'язується сьогодні за рахунок поставок матеріалів з Росії і Туреччини. В той же час Україна має своєму розпорядженні значні запаси

кварц-польовошпатової сировини пегматитового характеру, а також практично необмежені запаси гранітоїдних порід, багатих на польові шпати.

Значні за обсягами вітчизняні родовища кварц-польовошпатової сировини розташовані в Приазов'ї. До Приазовського кристалічного масиву відноситься територія, розташована на північ від Азовського моря

в межах крайньої південно-східної частини Українського кристалічного щита. В геологічному відношенні Приазов'я – докембрійська складчаста будова, в межах якої широко поширені складнодислоковані магматогенні комплекси, з якими пов'язані численні родовища і прояви пегматитів, більшість з яких відноситься до гранітних пегматитів.

Численними геологічними дослідженнями Приазов'я встановлено, що переважними породами кристалічної формації є пегматити і генетично пов'язані з ними граніти. Стратиграфічна і структурна приуроченість, морфологія, петрографія і геохімія лужних порід Приазовського мегаблоку розглянута в роботах Л.Н.Баженової, Н.І.Безбородько, І.Г.Сагайдака, Л.Ф.Айнберг, И.Д.Царовського, В.А.Цуканова, Ю.Ю.Юрка, К.І.Літовченка, які є важливим джерелом інформації для сучасних дослідників.

Найбільш широко граніти та пегматити представлені в басейні річки Обіточної та її притоків в Західному Приазов'ї, а також в басейнах річок Темрюк, Калець і Кальчик та їх притоках у Центральному та Східному Приазов'ї. Пегматитові жили локалізуються в тектонічно ослаблених зонах, утворюючи ряд зближених проявів, які об'єднуються в пегматитові поля, що приурочені до порід гранітоїдного комплексу. Характер локалізації пегматитових проявів, умови їх формування, мінералого-геохімічні особливості і зв'язок з материнськими породами дозволили виділити найкрупніші пегматитові поля та групи проявів Приазов'я (рис. 1).

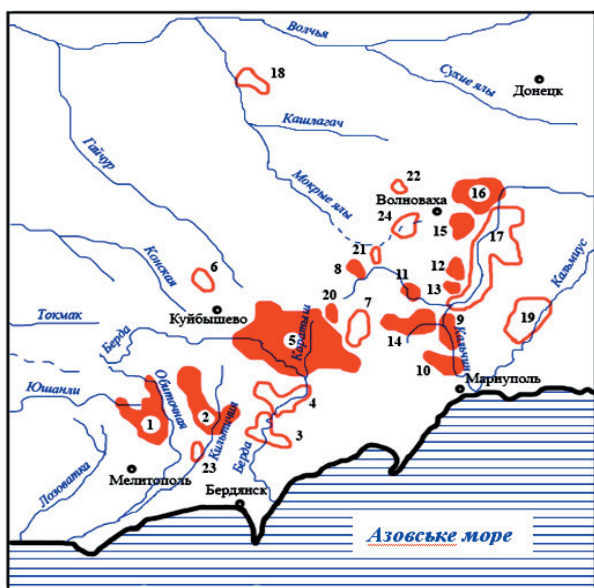


Рис. 1. Розташування пегматитових полів та груп великих проявів Приазов'я

По запасах і якості польовошпатової сировини заслуговують уваги прояви Єлісеївського та Андріївського пегматитового полів в Західному Приазов'ї, а також Вели-Тарамського поля та Волноваської групи проявів у Східному Приазов'ї. В той же час в центральній частині Приазов'я існує ряд проявів, віднесених до некондиційної сировини, застосування якої без попереднього збагачення у виробництві скла і кераміки обмежено внаслідок підвищеного вмісту забарвлюю-

чих домішок [1]. Проте, ці матеріали можуть знайти використання в технології кам'яно-керамічних виробів, про що свідчить позитивний досвід застосування лейкократових гранітів (Англія, Франція, Німеччина), аплітів (США), ліпаритів (Японія) для потреб фарфоро-фаянсової промисловості [2].

Абсолютна більшість порід Приазовських формацій в технологічному відношенні не досліджена. Вивчення можливості їх застосування в різних тонкокерамічних технологіях, а також оцінка їх ефективності як флюсуєчої сировини дозволять позначити шляхи переходу до заміників польового шпату і тим самим ліквідувати кризу в забезпеченні підприємств-виробників тонкої кераміки.

Метою роботи є проведення комплексної оцінки флюсуєчої здатності кварц-польовошпатової сировини ряду родовищ Приазовського кристалічного масиву та отримання порівняльних характеристик, що дозволяють виділити найперспективніші з них для різних технологій склокерамічних матеріалів.

2. Теоретичні передумови інтенсифікації спікання керамічних матеріалів

Останнім часом відбувається стрімкий розвиток склокерамічних технологій, завдяки чому створені нові види матеріалів, які за комплексом властивостей випереджають традиційні види кераміки завдяки формування щільноспеченої структури матеріалів та

збільшення рівня вітрифікації.

Як відомо, інтенсивність рідкофазового спікання, яке повною мірою реалізується при формуванні вітрифікованих керамічних матеріалів, визначається кількістю розплаву, що утворюється при їх термообробці, властивостями розплаву, а також швидкістю його накопичування у конкретному температурному інтервалі.

Схожість у будові рідких та твердих тіл близько температури плавлення дає підставу

розглядати розчини силікатів як рідину, структура якої наближена до структури кристалічних силікатів. Подібно до кристалічних і скловидних силікатів силікатні розплави є, перш за все, сукупністю іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , O^{2-} та інших [4]. Властивості силікатних розплавів тісно пов'язані з їх будовою.

Основними властивостями розплавів є: в'язкість, поверхневий натяг, змочувальна здатність та актив-

ність розплаву по відношенню до твердої фази (здатність розчиняти останню).

В'язкість характеризує внутрішнє тертя між шарами і є головним фактором, який визначає здатність розплаву переходити до склоподібного стану. В'язкість розплаву прямо залежить від кількості та розмірів кремнекисневих та алюмокремнекисневих комплексів, які в ньому знаходяться, та зворотно залежить від температури. Лужні оксиди ($K^+ > Na^+ > Li^+$) знижують в'язкість, проте в присутності Al_2O_3 роль лужних катіонів змінюється, оскільки вони сприяють зміні координаційного числа алюмінію з 6 до 4. За умови, що $Me_2O:Al_2O_3 \leq 1$ тетраедри $[AlO_4]$ разом з тетраедрами $[SiO_4]$ утворюють загальні алюмокремнекисневі комплекси, внаслідок чого зростає в'язкість розплаву. Збільшенню в'язкості сприяють оксиди SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , зниженню в'язкості – оксиди Me_2O , PbO , BaO , ZnO . Таким чином, за рахунок модифікування розплаву шляхом зміни його хімічного складу стає можливим варіювання показників в'язкості.

Поверхневий натяг є мірою некомпенсованості міжмолекулярних сил в між фазовому шарі та кількісно дорівнює вільній поверхневій енергії системи. При підвищенні температури та під дією поверхнево-активних речовин поверхневий натяг розплавів зменшується. А.А.Аппеном була запропонована класифікація оксидів за їх впливом на поверхневий натяг [5], згідно із якою оксиди поділяються на: поверхнево-неактивні оксиди (Al_2O_3 , CaO , MgO , Me_2O , ZrO_2), оксиди проміжного характеру (B_2O_3) і поверхнево-активні оксиди (K_2O , V_2O_5 , P_2O_5 , Cr_2O_3), які знижують поверхневий натяг.

Змочувальна здатність характеризується кутом змочування (θ) із зменшенням якого змочування матеріалу розплавом покращується. Змочувальну здатність можна поліпшити за рахунок модифікування розплаву шляхом введення оксидів PbO , BaO , B_2O_3 та фторвміщуючих речовин.

Одним із показників ефективності флюсуючої дії розплаву є активність розплаву – тобто його здатність розчиняти тверду фазу керамічного матеріалу, зокрема продукти термообробки глинистих компонентів маси. За даними Зальманга [6], лужні оксиди сприяють збільшенню активності розплавів, якщо вони не зв'язані у сполуки. Натомість лужні силікати не взаємодіють із продуктами розкладання глинистих компонентів при термообробці за причини їх неповної дисоціації, яка пояснюється значною міцністю хімічного зв'язку цих сполук. Приймаючи це до уваги, активність розплавів, тобто здатність вступати до реакцій з продуктами термообробки розкладання глинистих матеріалів при випалі можна оцінити за формулою:

$$K_{\text{акт}} = \frac{R_2O^* + RO}{R_2O_3 + RO_2 + R_2O_5 + R_2O^{**}} \quad (1)$$

де R_2O^* – лужні оксиди, які знаходяться в розплаві, R_2O^{**} – лужні оксиди, пов'язані в силікати. Таким чином, впливаючи на властивості розплавів шляхом використання модифікуючих добавок у складі керамічних мас можна впливати на інтенсивність рідкофазового спікання та регулювати ступінь вітрифікації матеріалу, підвищення якого забезпечує отримання щільноспеченої структури керамічних виробів.

3. Методика досліджень

Вивчення нами флюсуючої здатності гранітних пегматитів, як однієї з найважливіших якісних характеристик плавнів, проводилося із залученням прогнозного фізико-хімічного аналізу, методика якого детально викладена в раніше опублікованих роботах [7, 8] і полягає у визначенні (на основі розрахунків у системах пороудоутворюючих оксидів) кількості та хімічного складу розплавів, а також наступному вивченні властивостей розплавів, які утворюються при заданих умовах термообробки дослідних плавнів.

Кількість розплаву, що утворюється при термообробці дослідних кварц-польовошпатових матеріалів в межах температур 1100–1200°C, визначали шляхом побудови діаграм плавління з використанням діаграм стану основних пороудоутворюючих оксидів ($K_2O-Al_2O_3-SiO_2$, $Na_2O-Al_2O_3-SiO_2$). Хімічний склад розплавів дослідних порід був розрахований з урахуванням кількості і складу залишкової твердої фази при вищевказаних температурах.

В'язкість і поверхневий натяг розплавів визначали розрахунковим шляхом за методом адитивності [9]. Активність розплавів оцінювалася за формулою (1). Залежність змочувальної здатності від складу та температури вивчена недостатньо і визначення цього показника розрахунковим шляхом неможливо.

Експериментальне вивчення характеру плавління дослідних порід здійснювали шляхом термообробки при 1100 та 1200°C таблеток, виготовлених з подрібнених матеріалів. Ступінь подрібнення характеризувалась залишком на ситі № 0063 не більше 1,5 %, що відповідає параметрам подрібнення флюсуючих компонентів маси в технології тонкої щільноспеченої кераміки (керамограніту, фарфору тощо). Відформовані таблетки вагою 3 г розміщували на керамічній основі, виготовленій з вогнетривкої глини, яку встановлювали в муфельній печі під кутом 75° до горизонтальної поверхні. Після нагрівання до заданих температур та охолодження печі спостерігали характер плавління, а також візуально оцінювали колір розплаву, його прозорість і наявність сторонніх включень (мушки).

4. Результати досліджень та їх обговорення

В табл. 1 наведено усереднений хімічний склад кварц-польовошпатових порід різних проявів і родовищ [3], обраних для досліджень.

Аналіз таблиці свідчить про те, що вміст основних пороудоутворюючих оксидів (Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2), а також оксидів, які входять до складу темнозабарвлених (фемічних) мінералів (Fe_2O_3 , FeO , MnO , TiO_2), коливаються в достатньо широких межах. Це дає підставу говорити про досить велику розбіжність мінерального складу дослідних порід, а саме вмісту та співвідношень основних пороудоутворюючих мінералів (ортоклазу, альбіту і вільного кварцу), які обумовлюють ефективність використання кварц-польовошпатових матеріалів в якості флюсуючої складової керамічних мас для різних температурно-часових умов випалу виробів.

Таблиця 1

Хімічний і розрахунковий мінеральний склад дослідних порід

Компонент	Родовища кварц-польовошпатових матеріалів*													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Хімічний склад, мас.%														
SiO ₂	74,15	73,64	74,82	74,68	71,70	64,65	75,15	71,99	74,19	74,45	73,45	79,37	72,11	73,36
Al ₂ O ₃	11,88	15,90	14,95	11,75	13,49	19,00	14,38	13,79	13,58	13,00	14,33	13,02	14,68	14,58
Fe ₂ O ₃	0,40	0,23	0,32	2,33	2,33	0,44	0,47	0,39	0,78	0,37	0,63	0,08	1,70	0,44
TiO ₂	0,03	-	-	0,12	-	-	-	0,09	-	0,05	0,15	-	0,26	0,04
MnO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03	-	-	-	-
CaO	0,83	-	-	-	-	0,36	-	0,66	-	0,50	0,62	-	-	0,36
MgO	0,17	-	-	-	-	0,16	-	0,50	-	0,18	0,11	-	-	0,05
K ₂ O	3,46	6,0	4,52	4,82	2,33	10,65	4,51	6,11	4,93	6,35	6,11	6,78	5,00	8,24
Na ₂ O	4,94	3,62	3,81	2,05	5,64	4,12	4,05	3,81	5,21	2,68	3,40	0,80	3,21	2,40
в.п.п	4,14	0,96	1,56	4,25	4,51	0,62	1,44	2,67			1,20		3,04	0,53
Розрахунковий мінеральний склад, %														
Ортоклаз	20,42	35,49	26,74	12,13	13,78	63,27	26,68	36,75	29,16	39,03	39,03	40,10	29,57	50,06
Альбіт	41,66	30,59	32,20	40,74	47,67	34,98	34,23	32,74	44,03	23,53	23,53	6,76	27,13	20,81
Анортит	4,00	-	-	-	-	1,74	-	3,23	-	2,50	2,50	-	-	1,78
Вільн.кварц	33,92	33,92	41,06	47,14	38,55	0,01	39,09	27,28	26,81	34,94	34,94	53,14	43,30	27,35
Калієвий модуль	0,70	1,66	1,18	2,35	0,41	2,59	1,11	1,60	0,95	2,37	1,80	8,48	1,56	3,42

* 1 – Єлісєєвське; 2 – Андріївське; 3 – Буртичинське; 4 – Темрюкське; 5 – Каратюкське; 6 – Красновське; 7 – Волноваське; 8 – Кременівське; 9 – Південно-Кальчикське; 10 – Калецьке; 11 – Новогнатівське; 12 – Анадольське; 13 – Вели-Тарамське; 14 – Долинське

Порівняльна характеристика властивостей розплавів, що утворюються при термообробці дослідних гранітних пегматитів Приазов'я різних проявів, наведена в табл. 2 та на рис 2.

Таблиця 2

Властивості розплавів, що утворюються при термообробці порід

Родовище порід*	Температура початку плавлення, °С	Температура повного плавлення, °С	Кількість розплаву (%) при температурі	
			1100°С	1200°С
1	1057	1186	90,65	100,00
2	985	1523	91,22	98,23
3	1056	1340	82,55	96,55
4	1054	1240	91,60	97,55
5	1060	1267	85,71	98,55
6	985	1287	70,90	85,10
7	1056	1303	90,00	96,40
8	985	1552	88,91	98,03
9	892	1178	84,90	97,70
10	1054	1256	96,4	97,00
11	985	1233	85,64	94,24
12	1051	1408	86,60	95,10
13	1055	1359	94,00	95,50
14	985	1165	96,15	100,00

*1 – Єлісєєвське; 2 – Андріївське; 3 – Буртичинське; 4 – Темрюкське; 5 – Каратюкське; 6 – Красновське; 7 – Волноваське; 8 – Кременівське; 9 – Південно-Кальчикське; 10 – Калецьке; 11 – Новогнатівське; 12 – Анадольське; 13 – Вели-Тарамське; 14 – Долинське

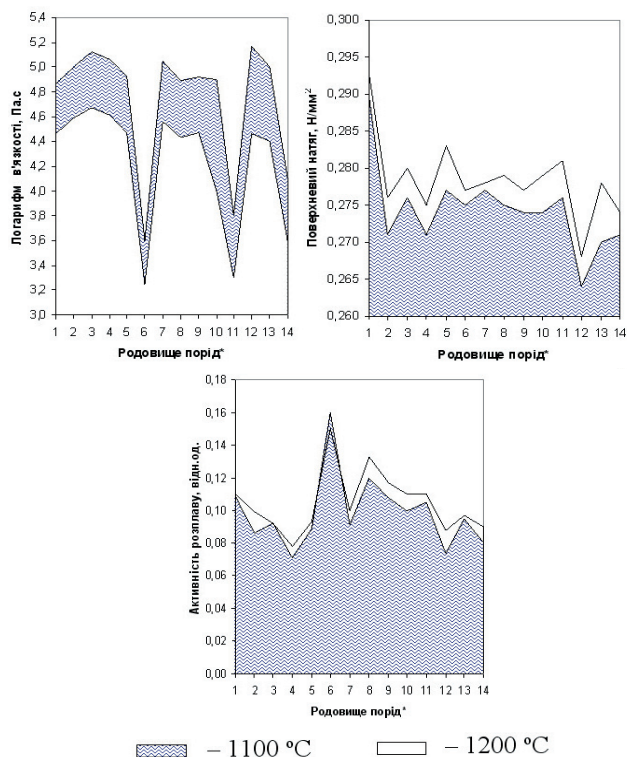


Рис. 2. Властивості розплавів дослідних кварц-польовошпатових порід

Аналіз отриманих результатів свідчить про різний характер плавлення дослідних гранітних та пегматитів та суттєві відмінності властивостей їх розплавів, що утворюються при термообробці у вивченому інтервалі температур 1100–1200°С.

За кількістю розплаву, що утворюється при вищеозначених температурах та комплексом властивостей розплавів, які обумовлюють інтенсивність рідкофазового спікання та формування склокристалічної структури матеріалів, можна очікувати, що найбільш ефективною флюсоюючою дією характеризуватимуться породи Єлісеївського, Андріївського, Кременівського, Красновського, Анадольського, Новогнатівського та Долинського родовищ. Дещо меншу, але також потужну флюсоуючу здатність мають граніти та пегматити Волноваського, Темрюкського та Каратюкського комплексів.

На рис. 3 наведено фотознімки дослідних зразків, які ілюструють характер плавління гранітних пегматитів ряду комплексів.

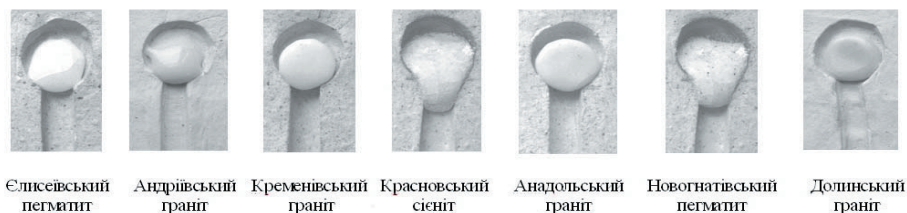


Рис. 3. Характер плавління дослідних кварц-польовошпатових матеріалів

Аналіз набутих відомостей щодо поведінки дослідних кварц-польовошпатових порід в умовах високотемпературної термообробки та відомостей, отриманих емпіричним шляхом, свідчить про повну відповідність результатів розрахунків даним експериментальних досліджень. Проведені дослідження начоно ілюструють перевагу використання розробленої методики теоретичної оцінки флюсоуючої здатності кварц-польовошпатової сировини при масовому аналізі великої кількості порід різних проявів та наданні рекомендацій їх переважного використання в тій чи іншій технології.

В подальшому з використанням порід Красновського, Донського, Новогнатівського, Кременівського, Анадольського родовищ були розроблені керамічні маси для отримання склокерамічних матеріалів, зокрема вітрифікованої керамічної плитки (керамограніту) та низькотемпературного фарфору господарчопобутового призначення.

Флюсоуюча складова технологічних сумішей, представлена гранітними пегматитами складала від 31 до 47 мас. % для керамогранітних плиток та від 45 до 55 мас. % для фарфорових виробів. Лабораторні зразки виготовляли за наближеною до промислової технологією: керамогранітні плитки – напівсухим формуванням з прес-порошків з вологістю 6 %; фарфорові вироби – шляхом лиття шлікерів в гіпсові форми або пластичним формуванням керамічної маси з вологістю 22 %. Випал здійснювали в лабораторній муфельній печі при температурах від 1100 до 1200°C. Після випалу досліджували експлуатаційні та естетичні властивості зразків, які обумовлюють рівень якості готових виробів. В результаті досліджень встановлено, що одержані керамогранітні матеріали характеризуються водопоглинанням до 0,5 % та високими показниками міцності ($\sigma_{стиск} = 95 \pm 100$ МПа; $\sigma_{згин} = 27 \pm 30$ МПа), що відповідає рівню світових стандартів (ISO 13006). Оптимальні зразки, отримані з низькотемпературних фарфорових мас в результаті їх термообробки при 1150°C, відзначаються білизною керамічного черепку (за коефіцієнтом відбиття по ГОСТ 24768) на

рівні 72÷76 %, низьким водопоглинанням (0,2÷0,5 %) та високою просвічуваністю, що відповідає вимогам до фарфорового посуду згідно ГОСТ 28390-89.

5. Висновки

Проведена прогнозна оцінка та експериментальні дослідження дозволили здійснити порівняльний аналіз флюсоуючої здатності гранітних пегматитів ряду комплексів Приазов'я та дозволили зробити висновок про перспективність їх використання в якості заміників імпортової польовошпатової сировини в технології щільноспечених склокерамічних виробів різного функціонального призначення.

Отримані в результаті проведених досліджень відомості щодо технологічних властивостей кварц-польовошпатової сировини вітчизняного походження є основою для широкого впровадження їх у склокерамічне виробництво, що дозволить

скоротити імпорт польовошпатових матеріалів.

Експериментальні дослідження в області розробки складів керамічних мас, що забезпечують отримання вітрифікованих керамічних матеріалів з щільноспеченою структурою, є передумовою для створення імпортозамінюючої технології керамограніту та енергозаощаджуючої технології низькотемпературного фарфору.

Література

1. Шавло С.Г., Кирикилиця С.И., Князев Г.И. Гранитные пегматиты Украины.- К.: Наукова думка, 1984.–264 с.
2. Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін. Металічні та неметалічні корисні копалини України. Том.2 Неметалічні корисні копалини.– Київ-Львів: Центр Європи, 2006.– С.174.
3. Гранитоидные породы Приазовья /Под ред. Ю.Ю.Юрка.- К.: Наукова думка, 1964. – 143 с.
4. Мазурин О.В., Раскова Г.П., Аверьянов В.И. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение.–Л.: Наука, 1991. – 347с.
5. Аппен А.А. Химия стекла.– Л.:Химия, 1976. – 296 с.
6. Зальманг Г. Физико-химические основы керамики.- М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и стройматериалам, 1959. – С.254–260.
7. Рыщенко М.И., Федоренко Е.Ю., Щукина Л.П., Фирсов К.М., Михеенко Л.А. Физико-химическая оценка применимости некондиционного кварц-полевошпатового сырья в технологи каменно-керамических изделий // Збірник Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка.–2006.–№22.–С.89–94.
8. Федоренко О.Ю. Прогнозна оцінка флюсоуючої здатності сировини для використання в технології клінкерних виробів // Вісник НТУ "ХП", 2007.–№8.– С.107–115.
9. Маховська І.А. Розробка складів стекол та технології гарячого декорування скловиробів. Автореф. дисс. к.т.н. – Дніпропетровськ. – 2006. –21 с.