

Е. Ю. Федоренко, проф., д-р техн. наук
М. И. Рыщенко, проф., д-р техн. наук
С. В. Каргышев, аспирант
(НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина)

ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СОСТАВА КЕРАМОГРАНИТА

В последнее время в индустрии стройматериалов значительно вырос интерес к каменно-керамическим облицовочным изделиям, которые характеризуются комплексом высоких эксплуатационных свойств. Керамогранит, занимающий сегодня нишу искусственного камня, относится к новому поколению керамических плиток, технология получения которых воспроизводит природные процессы формирования интрузивных пород, за предельно короткое время. По эксплуатационным и потребительским характеристикам керамогранит превышает некоторые свойства натурального камня. Благодаря плотнопеченной структуре этот облицовочный материал устойчив к абразивным повреждениям, резким колебаниям температуры, воздействию химических реагентов, и, как следствие, весьма долговечен [1].

Существующая технология крупноформатного керамогранита является энергоемкой и ориентирована на использование полевых шпатов преимущественно альбитового состава, что определяет зависимость большинства производителей от импорта полевошпатового сырья. Рассматривая задачу успешной работы производителей керамогранита в рыночных условиях, следует направить усилия на разработку импортозамещающих технологий, в т.ч. новых рецептур, использование которых позволит снизить себестоимость продукции и расширить сырьевую базу производства.

При разработке новых составов масс для производства керамогранита важную роль играет изучение и анализ данных о связи состава и свойств плиток. Так, например, авторы работы [2] предложили свою классификацию керамогранитной плитки, согласно которой состав керамогранита относят к одной из трех групп:

1) плитки с высоким содержанием кремнезема (более 71 масс.%), содержание до 20 масс. % Al_2O_3 , суммарным содержанием щелочных оксидов $R_2O = 5,34 - 6,12$ масс. %, суммарным содержанием щелочноземельных оксидов $RO \leq 2,7$ мас. %, а также незначительным содержанием ZrO_2 (до 0,4 масс.%);

2) плитки со средним содержанием кремнезема ($SiO_2=68-71$ масс.%), содержащие от 20,0 до 21,38 масс. % Al_2O_3 с соотношением $R_2O = 5,0 - 5,5$ масс. %, и содержанием $RO = 0,5 - 1,1$ масс. %;

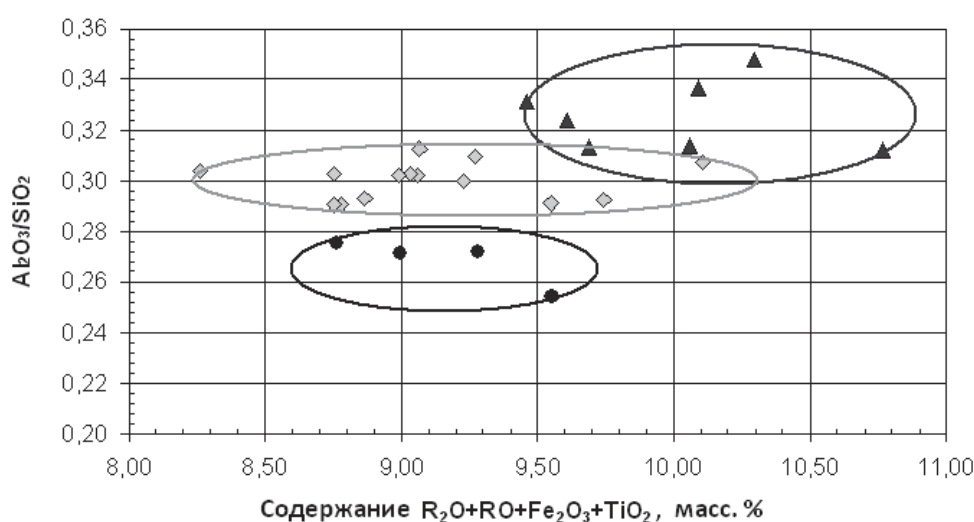
3) плитки с низким содержанием кремнезема ($\text{SiO}_2 \leq 68$ масс.%), содержащие более 21 масс. % Al_2O_3 , суммарным содержанием щелочных оксидов $\text{R}_2\text{O} = 4,71-5,21$ масс. % и суммарным содержанием щелочно-земельных оксидов $\text{RO} = 3,15 - 6,58$ масс. %.

Обобщение данных работ [2-4] позволило выявить особенности химического состава большой выборки керамогранитных плит разных производителей (табл. 1).

Таблица 1 – Особенности составов промышленных образцов керамогранитных плиток

Оксиды	Классификация составов по содержанию SiO_2		
	$\text{SiO}_2 \geq 71$ масс. %	$71 \text{ масс. \%} > \text{SiO}_2 > 68$ масс. %	$\text{SiO}_2 \leq 68$ масс. %
SiO_2	71,2 – 72,6	68,5 – 69,5	66,6 – 68,0
Al_2O_3	18,7 – 19,9	20,2 – 21,2	21,5 – 21,9
TiO_2	0,4 – 0,8	0,5 – 0,7	0,5 – 0,7
ZrO_2	0 – 0,4	0,1 – 1,7	0 – 1,2
Fe_2O_3	0,6 – 1,0	0,7 – 0,9	0,8-1,2
MgO	0,3 – 0,7	0,7 – 1,1	1,3 – 3,5
CaO	1,3 – 1,5	1,4 – 1,8	1,3 – 1,7
Na_2O	3,1 – 3,9	2,7 – 3,1	2,4 – 3,0
K_2O	1,7 – 2,7	2,0 – 2,6	2,2 – 2,8
RO	1,6 – 2,2	2,1 – 2,9	2,6 – 5,2
R_2O	4,8 – 6,6	4,7 – 5,7	4,6 – 5,8

Диаграммы (рис. 1 – 4) иллюстрируют ряд ключевых признаков, характеризующих особенности составов керамогранита разных групп.



● высокремнеземная; ◆ среднекремнеземная; ▲ низкремнеземная

Рисунок 1 – Положение составов разных групп керамогранита на диаграмме И. А. Августинника

Так, положение составов керамогранита на диаграмме И. А. Августинника (рис. 1) позволяет выделить три области оксидных композиций:

1) высококремнеземная

$$\left(\frac{Al_2O_2}{SiO_2} = 0,255-0,278, \sum R_2O + RO + Fe_2O_3 + TiO_2 = 8,54-9,52 \right);$$

2) среднекремнеземная

$$\left(\frac{Al_2O_2}{SiO_2} = 0,285-0,317, \sum R_2O + RO + Fe_2O_3 + TiO_2 = 8,25-10,12 \right),$$

3) низкокремнеземная

$$\left(\frac{Al_2O_2}{SiO_2} = 0,312-0,244, \sum R_2O + RO + Fe_2O_3 + TiO_2 = 9,45-10,56 \right).$$

Как известно, решающая роль в достижении максимальной степени спекания керамогранитной плитки (водопоглощение $W < 0,5 \%$) принадлежит флюсующим материалам природного происхождения. Учитывая, что обжиг керамогранита осуществляется по скоростным режимам (весь цикл обжига в среднем составляет 60 мин.), в качестве флюсующей составляющей масс предпочтительно использование натриевых полевых шпатов, образующих менее вязкий расплав. Низкая вязкость рассматривается как одно из условий интенсивного спекания материала в условиях скоростного обжига. Поэтому при использовании полиминеральных горных пород, включающих как натриевый, так и калиевый полевой шпат, важным является определение оптимального соотношения щелочных оксидов в составе оксидной композиции.

Диаграмма, представленная на рис. 2, позволяет определить суммарное содержание и соотношение щелочных оксидов, характерное для разных групп керамогранита:

1) высококремнеземной $\left(\frac{K_2O}{Na_2O} = 0,42-0,8, \sum R_2O = 5,3-6,12 \right);$

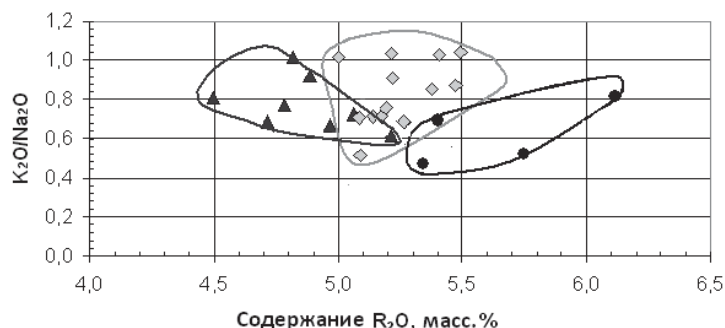
2) среднекремнеземной $\left(\frac{K_2O}{Na_2O} = 0,46-1,2, \sum R_2O = 5,0-5,5 \right);$

3) низкокремнеземной $\left(\frac{K_2O}{Na_2O} = 0,6-0,8, \sum R_2O = 4,5-5,25 \right).$

Как видно из табл. 1, в составе керамогранитной плитки в заметном количестве присутствуют щелочноземельные оксиды, выполняющие роль модификторов полевошпатового расплава. Как известно, введение щелочноземельных оксидов в состав масс при производстве керамогранита позволяет интенсифицировать спекание.

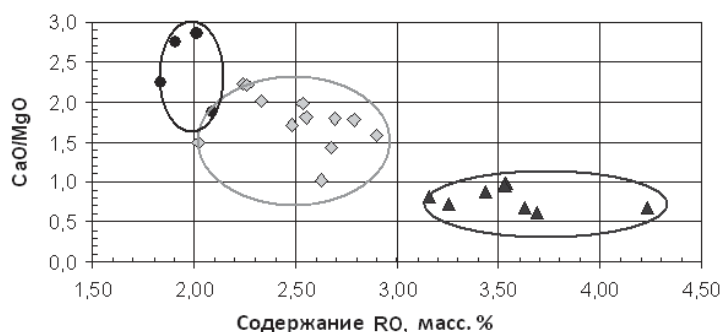
В работе [5] показано положительное действие оксидов CaO и MgO на спекание керамогранита. Авторы отмечают более активное влияние

комплексного интенсификатора спекания, содержащего одновременно оба оксида, по сравнению с их индивидуальным действием. Анализ содержания щелочноземельных оксидов в составе керамогранита позволил установить особенности, характерные для плиток разных групп (рис. 3).



● высококремнеземная; ◆ среднекремнеземная; ▲ низкокремнеземная

Рисунок 2 – Содержание щелочных оксидов в керамограните разных групп



● высококремнеземная; ◆ среднекремнеземная; ▲ низкокремнеземная

Рисунок 3 – Содержание щелочноземельных оксидов в керамограните разных групп

Диаграмма (рис.3) позволяет выбрать рациональное количество и состав комплексного интенсификатора спекания для керамогранитных плиток разных групп:

- 1) высококремнеземной ($\frac{CaO}{MgO} = 1,8-2,9, \sum RO = 1,8-2,15$);
- 2) среднекремнеземной ($\frac{CaO}{MgO} = 1,0-2,3, \sum RO = 2,0-2,8$);
- 3) низкокремнеземной ($\frac{CaO}{MgO} = 0,5-1,0, \sum RO = 3,2-4,3$).

При выборе добавки следует учитывать состав применяемых полевых шпатов, отличающихся как суммарным содержанием щелочных оксидов Na_2O и K_2O , так и их соотношение K_2O/Na_2O . В этом контексте полезны сведения, приведенные в обобщенном виде на рис.2.

В табл.2 обобщены характерные признаки разных групп керамогранита, которые следует использовать при выборе оксидных композиций на этапе проектировании составов керамических масс.

Таблица 2 – Характерные признаки составов керамогранита разных групп

Группы составов	$\frac{Al_2O_2}{SiO_2}$	R_2O	$\frac{K_2O}{Na_2O}$	RO	$\frac{CaO}{MgO}$	$\sum R_2O+RO+Fe_2O_3+TiO_2$
С высоким содержанием SiO_2 (≥ 71 масс.%)	0,254– 0,275	5,34– 6,12	0,470– 0,853	1,83– 2,62	1,023– 2,745	8,76– 9,55
Со средним содержанием SiO_2 (68–71 масс. %)	0,290– 0,313	5,00– 5,49	0,515– 1,037	1,65– 3,54	0,989– 2,865	8,26– 10,11
С низким содержанием SiO_2 (≤ 68 масс.%)	0,312– 0,348	4,49– 5,08	0,617– 1,017	3,15– 6,58	0,271– 0,950	9,46– 12,92

С использованием указанных технологических принципов разработаны составы керамических масс, обеспечивающие получение керамогранитных плиток с комплексом высоких эксплуатационных свойств (водопоглощение 0,2-0,5 %, прочность при изгибе 40-56 МПа, износостойкость 145-160 мм³) при использовании глинистого и кварц-полевошпатового сырья Украины.

Литература

1. Porcelain tile composition effect on phase formation and end products / [E. Sánchez, M.J. Orts, J.G. Ten, V. Cantavella] // *Am. Ceram. Soc. Bull.* – 2001. – Vol. 80. – №6. – P.43–49.
2. Influence of strengthening components on industrial mixture of porcelain stoneware tiles / C. Zanelli, M. Dondi, G. Guarini and oth. // *Key Engineering Materials.* – 2004. – № 264-268. – P. 1491-1494.
3. New body mixes for porcelain stoneware tiles with improved mechanical characteristics / [A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi, E. Rambaldi] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2007. – № 27. – P. 1875-1881.
4. Effect of Porcelain Tile Raw Materials Compositions on the Arising Phases in Firing / [E. Sánchez, M.J. Orts, J. García, R. de Lamus] // *Ceram. Acta.* – 1998. – № 9. – P.205–207.
5. Possibility of obtaining ceramogranite using quartz-feldspar raw material from Ukraine / [M.I.Ryshchenko, L.P. Shchukina, E.Yu. Fedorenko, K.N.Firsov] // *Glass and Ceramics (English translation of Steklo i Keramika.* – 2008. – № 65(1-2). – P. 23–26.