

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК 691.421.24

DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-5-122-128

*В.А. ВЛАСОВ, М.А. СЕМЕНОВЫХ,
Н.К. СКРИПНИКОВА, В.В. ШЕХОВЦОВ,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕКОНДИЦИОННЫХ ВИДОВ СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНОРТИТОВОЙ КЕРАМИКИ*

Проанализирован опыт отечественных и зарубежных исследований в области использования некондиционного сырья в качестве сырьевого компонента для производства строительной анортитовой керамики. Приведены результаты исследований сырья для получения анортитовой керамики с различным химическим составом. Установлено, что использование некондиционного сырья в составе керамической шихты позволяет получать строительные изделия с прочностью при сжатии – до 43,1 МПа, плотностью – до 2150 кг/м³, водопоглощением – порядка 7 % и морозостойкостью, удовлетворяющей требованиям нормативных документов. Полученные физико-механические показатели обусловлены содержанием анортитовой фазы в составе готовых керамических изделий, что подтверждается проведенными рентгенофазовым и микроскопическим исследованиями.

Ключевые слова: керамика; фазовый состав; некондиционное сырье; глина; структурообразование; анортит; муллит.

Для цитирования: Власов В.А., Семеновых М.А., Скрипникова Н.К., Шеховцов В.В. Особенности использования некондиционных видов сырья для получения анортитовой керамики // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22. № 5. С. 122–128.
DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-5-122-128

*V.A. VLASOV, M.A. SEMENOVYKH,
N.K. SKRIPNIKOVA, V.V. SHEKHOVTSOV,
Tomsk State University of Architecture and Building*

NONSTANDARD RAW MATERIALS FOR ANORTHITE CERAMICS PRODUCTION

The paper analyzes the Russian and foreign research into the use of nonstandard raw materials in the production of constructional anorthite ceramics. The raw materials with different

* Выполнено в рамках исследований по гранту РФФ (проект № 20-79-10102).

chemical composition are investigated. It is shown that the use of nonstandard raw materials in the ceramic mixture makes it possible to obtain constructional products with 43.1 MPa compressive strength, 2150 kg/m³ density, about 7 % water absorption and frost resistance that meets the requirements of regulatory documents. The physical and mechanical properties are obtained due to the anorthite phase containing in the composition of end ceramic products, which is confirmed by the X-ray phase and microscopic analyses.

Keywords: ceramics; phase composition; nonstandard raw materials; clay; structure formation; anorthite; mullite.

For citation: Vlasov V.A., Semenovych M.A., Skripnikova N.K., Shekhovtsov V.V. Osobennosti ispol'zovaniya nekonditsionnykh vidov syr'ya dlya polucheniya anortitovoi keramiki [Non-standard raw materials for anorthite ceramics production]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2020. V. 22. No. 5. Pp. 122–128. DOI: 10.31675/1607-1859-2020-22-5-122-128

Увеличение темпов строительства и новые, всё возрастающие требования к строительным материалам и изделиям являются основной движущей силой модернизации промышленности строительных материалов. В число главных задач модернизации производств входит: получение высококачественной продукции при минимальных затратах; разработка новых строительных материалов с заранее прогнозируемыми свойствами, отвечающих требованиям, предъявляемым к современным строительным изделиям; активное использование экологически чистых материалов и технологий производства [1].

Решением вышеперечисленных задач может являться вовлечение некондиционного сырья, изначально не предназначенного для использования в составе керамической шихты. Исследования в этом направлении проводятся уже достаточно длительное время и являются актуальными и на сегодняшний день. Перспективным решением модифицирования керамического кирпича является использование некондиционного сырья – техногенных отходов, образующихся в различных отраслевых производствах. Использование разного рода добавок и сырья в составах керамической шихты при получении строительной продукции позволяет добиться различного результата. Результатом может быть изменение свойств как прочностных, теплопроводных, так и декоративных [2]. Эти свойства могут быть объяснены образованием новых фаз и кристаллических структур. Интерес представляет строительная керамика с повышенным содержанием анортитовой фазы в сравнении с традиционным керамическим изделием, не имеющим анортитовых включений. Такая керамика отличается повышенной прочностью, т. к. анортит, входящий в состав керамики, – алюмосиликат, атомы в котором расположены по тетраэдрам, составляющим каркас. Структура получается рыхлой, поэтому в нее легко вклиниваются сторонние примеси. Согласно химическому и фазовому составу, некондиционное сырье содержит полевые шпаты, оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, которые являются плавнями. Эти соединения легко внедряются в каркасную структуру анортита.

Примером могут служить исследования, проведенные как зарубежными учеными, так и отечественными.

Коллективом [3] производилась керамика на основе анортита из угольной летучей золы и стального шлака. Результаты исследования показали, что анортит является основной фазой для отношения CaO/SiO_2 в диапазоне от 0,12 до 0,56, в то время как при 1200 °С отношение 0,8 связано с высоким содержанием геленита. Изучение образцов показало, что отношение CaO/SiO_2 было основным фактором, влияющим на плотность, в то время как изменение кажущейся пористости и прочности на сжатие в большей степени зависело от температуры спекания. Кристаллизация анортитовой фазы значительно улучшила свойства получаемой керамики, тогда как появление геленита уменьшило механическую прочность. Изготовленная керамика на основе анортита имеет низкую теплопроводность (0,39 Вт/(м·К)), а также прочность на сжатие 41,00 МПа, что делает этот образец потенциальным кандидатом для применения в качестве теплоизоляционного и конструкционного материала. Однако в данной работе не представлена структура анортитовой фазы и ее количество.

Учеными [4] исследовалась возможность изготовления анортитовой керамики, обладающей высокой пористостью, механической прочностью и низкой теплопроводностью. Исследовано влияние температуры спекания и количество летучей золы на уплотнение, прочность при сжатии, теплопроводность и микроструктуру керамических материалов. Результаты показали, что прочность на сжатие пористой керамики улучшается с увеличением количества летучей золы, а уплотнение и теплопроводность с увеличением ее содержания несколько снижаются. В исследованиях не представлены результаты образования анортитовой фазы в зависимости от сырьевого состава.

В исследовании [5] были представлены результаты испытания образцов анортитовой керамики и проанализированы их свойства, а именно: прочность на сжатие, поведение при тепловых ударах и теплопроводность. Результаты показали, что изготовленные материалы обладают высокой прочностью на сжатие, термостойкостью и низкой теплопроводностью. При соответствующих параметрах изготовления, даже если плотность составляет 0,33 г/см³, а пористость 88,2 %, его прочность на сжатие может достигать 2,03 МПа при температуре обжига 1000 °С. Представлены результаты физико-химических исследований полученных образцов, из которых следует, что в них присутствует анортитовая фаза. Однако не ясно, за счет каких компонентов получена высокая пористость.

Наиболее распространенные методы модифицирования керамических изделий в Российской Федерации заключаются в использовании отходов различных производств в качестве сырьевых компонентов керамической шихты.

Работа [6] связана с обзором данных в области синтеза анортитовых износостойких и самоглазурующихся материалов. В ней выбрана область опытных составов и представлена характеристика исходных сырьевых компонентов. Определены физико-химические показатели материалов, установлена взаимосвязь между показателями свойств, температурой обжига и количеством добавки. Изучены фазовый состав, структура синтезированных материалов, установлены технологические параметры получения износостойких самоглазурующихся материалов оптимального состава. В процессе изучения данных установлено, что наличие анортитовой фазы в составах керамических изделий позволяет улучшить эксплуатационные характеристики.

Проведенный анализ показал, что анортитовая керамика является перспективным направлением изучения в области строительной керамики. Наличие анортитовой фазы обеспечивает повышенные эксплуатационные характеристики и пониженный коэффициент теплопроводности изделий.

Целью настоящего исследования является использование некондиционных видов сырья для получения анортитовой керамики. Для осуществления поставленной цели необходимо решение следующих задач: подбор шихты с использованием некондиционного сырья и технологических режимов, проведение физико-механических и физико-химических исследований с целью установления эксплуатационных характеристик и фазового состава.

Некондиционное сырье представляет собой отходы металлургических производств с различным химическим и гранулометрическим составом. В табл. 1 представлен химический состав используемого сырья.

Таблица 1

Химический состав некондиционного сырья, масс. %

Сырье	C	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃
Проба 1	30,63	3,99	2,54	3,92	1,45	13,18	–
Проба 2	–	78,89	3	1,49	3,45	0	–
Проба 3	30,45	34,54	14,05	6,29	2,02	6,47	–
Глинистое сырье		64,05	12,10	3,08	2,97	–	4,53

Как следует из данных табл. 1, преобладающим компонентом в сырье под наименованием проба 1 и проба 3 является углерод. Это сырье целесообразно использовать в качестве выгорающих добавок в составах керамических масс с целью уменьшения средней плотности и увеличения пористости, что способствует образованию расплава, который приводит к образованию анортитовой фазы. Проба 2 обладает преимущественно кремнеземистой составляющей, она может быть использована для снижения пластичности и усадки керамической массы в процессе сушки и обжига.

Керамические композиции, полученные с применением сырья, представленного в табл. 1, изготавливались в пропорциях, представленных в табл. 2, для каждого вида некондиционного сырья. Выбранные соотношения сырьевых материалов обоснованы пластическими свойствами получаемой шихты: при содержании некондиционного сырья более 20 % пресс-порошок становится малопластичным. Кроме того, при составлении сырьевых масс учитывалось соотношение CaO : Al₂O₃ : SiO₂ = 1 : 1 : 2 с целью образования анортитовой фазы.

Использование представленных выше композиций при обжиге позволяет получать керамические изделия с плотным однородным черепком.

В процессе анализа полученных керамических образцов были изучены показатели прочностных свойств, плотности, водопоглощения и морозостойкости. Опираясь на полученные данные, можно констатировать, что образцы керамического кирпича, полученные с использованием в составе некондиционного сырья в количестве до 20 масс. %, обладают необходимыми эксплуатационными свойствами для применения в строительной индустрии в соответствии с нормативными документами, а именно: прочность при сжатии достигает

43,1 МПа, что на 15 % больше, чем прочность контрольного глиняного; плотность снижается до 10 %; а водопоглощение снижается с 12 до 7 %.

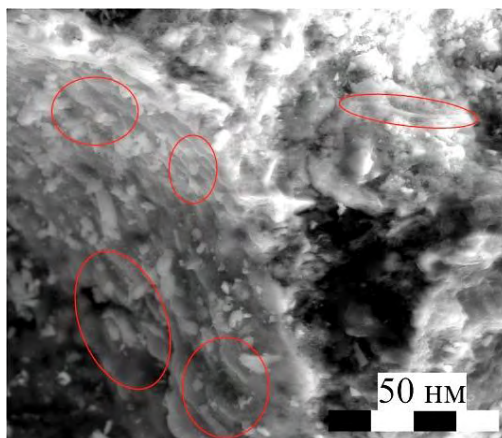
Таблица 2

Составы керамических шихт

Шифр состава	Содержание сырья, масс. %	
	глинистого	некондиционного
А-1 (Проба 1)	90	10
А-2 (Проба 1)	80	20
Б-1 (Проба 2)	90	10
Б-2 (Проба 2)	80	20
В-1 (Проба 3)	90	10
В-2 (Проба 3)	80	20

Улучшение эксплуатационных характеристик полученных изделий обеспечивается за счет повышенного содержания анортитовой фазы, образующейся при обжиге. Наиболее точно это прослеживается на примере образцов с использованием состава А-1 и В-1. Их технологические свойства относительно контрольного образца имеют более высокие показания. Проведенные исследования методом рентгеновской дифракции показали, что фазовым составом изделий, полученных с использованием некондиционного сырья, является анортит, кварцит, фаялит и аморфная фаза. Эти образцы имеют повышенное количество анортитовой фазы в сравнении с контрольными образцами. Как было отмечено в ранее приведенных исследованиях [7, 8], анортитовые зерна при обжиге упрочняют структуру изделия, увеличивая прочность сцепления соседствующих зерен.

Микроскопические исследования, представленные на рисунке, показали, что образцы изделий имеют игольчатую структуру, образующую каркас. Она является характерной для анортитовой фазы.

Микрофотография шлифа изделия, увеличение $\times 2000$

Эти исследования хорошо коррелируются с уже известными исследованиями ученых в этой области, а именно: наличие анортитовой фазы улучшает свойства керамических изделий за счет структурных особенностей.

В результате исследований установлено, что использование некондиционного сырья в количестве 15–20 масс. % обеспечивает получение конечного изделия с прочностью при сжатии 40–43 МПа. Данные прочностные характеристики обеспечиваются за счет образования анортитовой фазы, что было подтверждено физико-химическими исследованиями. Таким образом, использование некондиционного сырья в виде металлургических отходов позволяет получать анортитовую керамику, которая может быть использована в качестве конструкционного строительного материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Тихонова Т.В. Анализ рынка строительных материалов и особенности оценки качества строительных материалов // Наука, образование, инновации: апробация результатов исследований : материалы Международной научно-практической конференции / под общ. ред. А.И. Вострецова. 2020. С. 359–364.
2. Манакова Н.К., Суворова О.В. Снижение нагрузки на окружающую среду за счет вовлечения техногенных отходов в получение теплоизоляционных материалов // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. 2019. № 16. С. 360–363.
3. Tabit Kamal, Hajjou Hanaa, Waqif Mohamedb et al. Effect of CaO/SiO₂ ratio on phase transformation and properties of anorthite-based ceramics from coal fly ash and steel slag // Ceramics international. 2020. V. 46. № 6. P. 7550–7558.
4. Xiang Weiheng, Ding Qingjun, Zhang Gaozhan. Preparation and characterization of porous anorthite ceramics from red mud and fly ash // International journal of applied ceramic technology. 2020. V. 17. № 1. P. 113–121.
5. Wu Linghao, Li Cuiwei, Li Hao et al. Preparation and characteristics of porous anorthite ceramics with high porosity and high-temperature strength // International journal of applied ceramic technology. 2020. V. 17. № 3. P. 963–970.
6. Сергеевич О.А., Алексеев И.А., Артемьев Е.А. Керамические материалы с повышенной износостойкостью для машиностроительной и легкой промышленности // Труды Кольского научного центра РАН. 2017. № 5-1 (8). С. 167–172.
7. Скрипникова Н.К., Григорьевская Д.К., Семеновых М.А. Исследование влияния зольных микросфер на свойства керамических изделий // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2020. Т. 22. № 2. С. 112–119.
8. Скрипникова Н.К., Власов В.А., Семеновых М.А., Волокитин Г.Г., Шеховцов В.В. Исследование возможности использования углеродсодержащего техногенного сырья при производстве керамических изделий // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2019. Т. 21. № 6. С. 115–121.

REFERENCES

1. Tikhonova T.V. Analiz rynka stroitel'nykh materialov i osobennosti otsenki kachestva stroitel'nykh materialov [Market analysis of building materials and their quality]. In: Nauka, obrazovaniye, innovatsii: aprobatsiya rezul'tatov issledovaniy Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, A.I. Vostretsov, Ed. (*Proc. Int. Sci. Conf. 'Science, Education, Innovations: Approbation of the Results of Studies'*). 2020. Pp. 359–364. (rus)
2. Manakova N.K., Suvorova O.V. Snizheniye nagruzki na okruzhayushchuyu sredu za schet вовлечения техногенных отходов в получение теплоизоляционных материалов [Reducing the burden on the environment due to the involvement of man-made waste in the production of heat-insulating materials]. *Proc. Fersmanov Sci. Session of the State Institute of the KSC RAS*. 2019. No. 16. Pp. 360–363. (rus)

3. Tabit K., Hajjou H., Waqif M., et al. Effect of CaO/SiO₂ ratio on phase transformation and properties of anorthite-based ceramics from coal fly ash and steel slag. *Ceramics International*. 2020. V. 46. No 6. Pp. 7550–7558.
4. Xiang W., Ding Q., Zhang G. Preparation and characterization of porous anorthite ceramics from red mud and fly ash. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2020. V. 17. No. 1. Pp. 113–121.
5. Wu L.; Li C., Li H., et al. Preparation and characteristics of porous anorthite ceramics with high porosity and high-temperature strength. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2020. V. 17. No. 3. Pp. 963–970.
6. Sergievich O.A., Alekseenko I.A., Artemiev E.A. Keramicheskiye materialy s povyshennoy iznosostoykost'yu dlya mashinostroitel'noy i legkoy promyshlennosti [Ceramic materials with increased wear resistance for mechanical engineering and light industry]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN*. 2017. No. 5-1 (8). Pp. 167–172. (rus)
7. Skripnikova N.K., Grigorevskaya D.K., Semenovyykh M.A. Issledovanie vliyaniya zol'nykh mikrosfer na svoystva keramicheskikh izdelii [The influence of ash microspheres on ceramic properties]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2020. V. 22. No. 2. Pp. 112–119. (rus)
8. Skripnikova N.K., Vlasov V.A., Semenovyykh M.A., Volokitin G.G., Shekhovtsov V.V. Issledovaniye vozmozhnosti ispol'zovaniya uglerodsoderzhashchego tekhnogenogo syr'ya pri proizvodstve keramicheskikh izdeliy [Carbon-containing technogenic raw materials in ceramic product production]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture*. 2019. V. 21. No. 6. Pp. 115–121. (rus)

Сведения об авторах

Власов Виктор Алексеевич, докт. физ.-мат. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, rector@tsuab.ru

Семеновых Марк Андреевич, аспирант, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, markik90@gmail.com

Скрипникова Нелли Карповна, докт. техн. наук, профессор, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, nks2003@mail.ru

Шеховцов Валентин Валерьевич, канд. техн. наук, ст. преподаватель, Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2, shehovcov2010@yandex.ru

Authors Details

Viktor A. Vlasov, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, rector@tsuab.ru

Mark A. Semenovyykh, Research Assistant, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, markik90@gmail.com

Nelli K. Skripnikova, DSc, Professor, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, nks2003@mail.ru

Valentin V. Shekhovtsov, PhD, Senior Lecturer, Tomsk State University of Architecture and Building, 2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia, shehovcov2010@yandex.ru