

УДК 691.421:666.3

## МОДИФИЦИРОВАННАЯ СТЕНОВАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСНО АКТИВИРОВАННЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ

СТОРЧАЙ Н.С., *д.т.н., проф.*

Кафедра технологии строительных материалов, изделий и конструкций, Государственное высшее заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры», вул. Чернышевского, 24а, 49600, г. Днепропетровск, Украина, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [nadiastorchay@mail.ru](mailto:nadiastorchay@mail.ru), ORCID ID : 0000-0002-6600-4632

**Аннотация.** Целью исследований является изготовление стеновой керамики при пониженных температурах обжига за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями. Методы исследования. Исследования фазового состава и микроструктуры материалов проводились с использованием комплекса аппаратурных методов физико-химического анализа: рентгенофазового, дифференциально-термического, dilatометрического, электронно-микроскопического. Физико-механические свойства полученных материалов исследовались стандартными методами, в соответствии с действующими нормативными документами. Научная новизна полученных результатов заключается в установлении закономерностей получения композиционной низкотемпературной стеновой керамики за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями. Разработана стеновая керамика низкотемпературного обжига с частично активированным алюмосиликатным сырьем модифицированным Na-Fe-содержащими соединениями. Модифицирующие компоненты размещаясь между алюмосиликатными дисперсиями в процессе обжига взаимодействуют с оксидами на поверхности дисперсий образуя легкоплавкие эвтектики в контактных зонах. При охлаждении в контактных зонах формируются соединения, которые связывают алюмосиликатные дисперсии в монолит. Образование легкоплавких эвтектик в контактных зонах приводит к снижению температуры обжига сырья с 950-970 до 850-870 °С. Практическое значение полученных результатов заключается в разработке составов и технологических решений для получения низкообжиговой стеновой керамики.

**Ключевые слова :** стеновая керамика, алюмосиликатные системы, механическое диспергирование, активация, модификаторы, легкоплавкие эвтектики, низкотемпературный обжиг.

## МОДИФІКОВАНА СТІНОВА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНО АКТИВОВАНИХ СИРОВИННИХ СУМІШЕЙ

СТОРЧАЙ Н. С., *д.т.н., проф.*

Кафедра технології будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, Державний вищий навчальний заклад «Придніпровська державна академія будівництва та архітектури», вул. Чернишевського, 24а, 49600, м. Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (056) 765-33-81, e-mail: [nadiastorchay@mail.ru](mailto:nadiastorchay@mail.ru), ORCID ID : 0000-0002-6600-4632

**Анотація.** Метою досліджень є створення фізико-хімічних основ виготовлення стінової кераміки при знижених температурах випалу за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками. Методи дослідження. Дослідження фазового складу та микроструктури матеріалів проводились із використанням комплексу апаратурних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофазового, диференційно-термічного, dilatометричного, електронно-мікроскопічного. Фізико-механічні властивості отриманих матеріалів досліджувалися стандартними методами, згідно з діючими нормативними документами. Наукова новизна одержаних результатів полягає у встановленні закономірностей створення композиційної низькотемпературної стінової кераміки за рахунок модифікації активованої алюмосилікатної сировини Na-Fe-вмісними сполуками. Розроблена стінова кераміка низькотемпературного випалу з частково активованої алюмосилікатної сировини, що модифікована Na-Fe-вмісними сполуками. Модифікуючі компоненти, розташовуючись між алюмосилікатними дисперсіями, в процесі випалу, взаємодіють з оксидами на поверхні дисперсій, утворюючи легкоплавкі евтектики в контактних зонах. При охолодженні в контактних зонах формуються сполуки, що зв'язують алюмосилікатні дисперсії в моноліт. Утворення легкоплавких евтектик в контактних зонах приводить до зниження температури випалу сирцю з 950–970°C до 850–870°C. Практичне значення одержаних результатів полягає в розробленні складів та технологічних рішень для отримання низьковипальної стінової кераміки.

**Ключові слова :** стінова кераміка, алюмосилікатні системи, механічне диспергування, активация, модифікатори, легкоплавкі евтектики, низькотемпературний випал.

## MODIFIED WALL CERAMICS BASED ON INTEGRATED ACTIVATED RAW MATERIALS

STORCHAI N. S., *Doctor Sc. (Tech.), Prof.*

Department of Technology of building materials, products and structures, State Higher Educational Establishment "Ptydniprovs'ka State Academy of Civil Engineering and Architecture", 24a Chernyshevskogo str., Dnipropetrovsk, 49600, Ukraine, tel. +38 (056) 765-33-81, e-mail: nadiastorchay@mail.ru, ORCID ID: 0000-0002-6600-4632

**Annotation.** *The aim of research* is the production of ceramic wall roasting at lower temperatures due to the modification of the activated aluminosilicate raw Na-Fe-containing compounds. *Research methods.* Research phase composition and microstructure of materials were carried out using a complex instrumental methods of physical and chemical analysis: X-ray diffraction, differential-thermal, dilatometric, electron microscopy. Physical and mechanical properties of the materials were investigated using standard methods in accordance with existing regulations. *Scientific novelty of the results* is to establish patterns of producing composite low-temperature wall ceramics by modifying the activated aluminosilicate raw Na-Fe-containing compounds. Ceramic wall is designed with low-temperature sintering raw material partially activated aluminosilicate modified Na-Fe-containing compounds. Modifying components are placed between the aluminosilicate dispersions during firing react with oxides on the surface of the dispersion to form a low-melting eutectic in the contact zones. On cooling the contact zones are formed compounds which bind aluminosilicate dispersion monolith. The formation of low-melting eutectics contact zones reduces raw baking temperature 950-970 to 850-870 °C. *The practical significance of the results* is the development of formulations and technology solutions for low temperature burning wall ceramics.

**Keywords :** wall ceramics, silica-alumina systems, mechanical dispergating, activating, modifiers, fusible eutectic, low temperature burning.

**Постановка проблемы.** Производство стеновой керамики, несмотря на усовершенствование технологии, все же остается достаточно энергоёмким.

Существующие основные направления снижения температуры обжига стеновой керамики (диспергирование сырьевых компонентов, введение топливосодержащих и др. добавок), при использовании низкокондиционных суглинков не дают ожидаемого эффекта, и температура обжига остается в пределах 950–970 °С, а их применение в комплексе, зачастую сдерживается отсутствием общей теоретической базы по процессам формирования структуры и физико-механических свойств керамического материала.

Таким образом, снижение температуры обжига при получении стеновой керамики является **актуальной проблемой**, которая может быть решена за счет управления формированием структуры и свойств керамики полученной из активированных алюмосиликатных сырьевых масс, что модифицированы Na-Fe-содержащими соединениями.

Решение данной проблемы имеет большое научно-практическое значение и позволяет расширить представление о формировании структуры и основных свойств стеновых керамических материалов, полученных при пониженных температурах обжига.

**Анализ исследований и публикаций.** При получении керамических материалов особый интерес представляют твердофазные реакции, существенно влияющие на процесс спекания происходящий при высоких температурах без или с дальнейшим появлением жидкой фазы.

Наиболее полно реакции кристаллических силикатов и оксидов были рассмотрены в работах П. П. Будникова, А. С. Бережного, Е. К. Келлера, А. И. Августинника и др. [1-4].

Применение материалов в так называемом активном состоянии, т.е. имеющих структуру, далекую от равновесной, деформированную, позволяет повысить скорость спекания.

Способы воздействия, конечной целью которых является разрушение природной структуры материала, можно разделить на: механические, физические, химические, биологические и комплексные. Изменение энергетического состояния вещества при этом принято называть активацией.

Научное направление в области получения ультрадисперсных материалов и физико-химические процессы, обусловленные диспергированием было создано трудами П. А. Ребиндера, М. Сenna, В. В. Дерягина, Е. Г. Авакумова, В. В. Болдырева, Ф. Фроесса, Й. Хинта, Е. Граффета и др. [5, 6].

Согласно теории Гриффитса – Орована – Ребиндера, разрушение твердого тела начинается в местах возле дефектов кристаллической решетки. Локальная концентрация напряжений возле этих дефектов под влиянием внешних механических воздействий вызывает образование зародышевых микротрещин, которые, разрастаясь дальше, перекрываются одна другой и обуславливают постепенное диспергирование измельчаемого материала на мелкие частицы. Разрушение осуществляется ступенчато.

Одним из эффективных способов регулирования структурно-механических свойств минеральных дисперсий считается их химическая активация,

которая заключается в том, что в дисперсную систему вводят кислоты, щелочи, поверхностно-активные вещества или водорастворимые полимеры [7-10].

Результатом химической обработки глинистых дисперсий являются процессы самопроизвольного диспергирования частиц дисперсной фазы, разрыхление стенок ячеек в образцах глин, когда четко очерченные формы сменяются размытыми контурами.

Процессы, проходящие при спекании с участием жидкой фазы, зависят от начальной плотности сырья, количества жидкой фазы, размера частиц, степени смачивания твердой фазы жидкой, взаимной растворимости фаз и др. Они также зависят от происхождения жидкой фазы: появилась ли она вследствие расплавления легкоплавкого компонента смеси или вследствие «контактного» плавления.

Добавление щелочных оксидов  $R_2O$  снижает температуру образования жидкой фазы. Так В. Ф. Павлов установил, что при обжиге каменной глины  $Li_2O$  снижает эту температуру с  $1175^\circ C$  до  $800^\circ C$ ,  $Na_2O$  – до  $875^\circ C$ ,  $K_2O$  – до  $925^\circ C$  [11].

Система  $Na_2O-SiO_2$  имеет две эвтектики с температурой плавления  $793^\circ C$  и  $846^\circ C$ . Система  $K_2O-SiO_2$  по Крачеку, Боуну и Мореем имеет три легкоплавкие эвтектики с температурой плавления  $742$ ,  $767$  и  $780^\circ C$  [12].

При содержании в глине таких добавок, как  $Fe_2O_3$  и  $R_2O$ , возникают эвтектические расплавы более сложного состава и при более низких температурах. Было отмечено поразительное снижение температуры плавления при добавлении всего лишь 1%  $Na_2O$  к смеси  $Fe_2O_3+SiO_2$ , что четко видно на диаграмме состояния тройной системы  $Na_2O-Fe_2O_3-SiO_2$ , (начиная ниже  $500^\circ C$ ), исследованные Картером, (начиная ниже  $500^\circ C$ ), исследованные Картером и Ибрагимом [13].

При получении стеновой керамики сырьевая смесь состоит, как правило, из восьми, девяти или еще более многокомпонентной системы, например  $Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  и взаимодействие между компонентами происходит одновременно. Такие системы изучают, раскладывая на подсистемы, но не всегда удается определить все пары сосуществующих фаз и более сложные комбинации.

**Целью исследований** является получение стеновой керамики при пониженных температурах обжига за счет модификации активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями.

Управление формированием структуры и свойств низкотемпературной керамики возможно за счет модификации механически активированного алюмосиликатного сырья Na-Fe-содержащими соединениями, что обуславливает формирование в контактных зонах низкоплавких эвтектик. Которые во время охлаждения кристаллизуясь объединяют минеральные частицы в монолит.

**Основной материал исследований.** Исследуя красно-бурые и лессовидные суглинки Сурско-Покровского месторождения, было установлено, что они отличаются малым содержанием оксида алюминия 7,01–8,61 %, оксида железа 2,15–3,3 %, содержание  $SiO_2$  составляет 63,4–70,2 %. Поэтому для улучшения их свойств целесообразно производить механическое диспергирование сырья, а при одновременном введении Na-Fe-содержащего компонента также будет иметь место химическая активация. На этих суглинках нами были исследованы две комплексно активированные системы: «суглинок (лессовидный) – отходы углеобогащения – Na-Fe-содержащий компонент (красный шлам)» и «суглинок (смесь лессовидного и красно-бурого суглинка) – ил – Na-Fe-содержащий компонент (продукт газоочистки)».

Были исследованы двух- и трехкомпонентные сырьевые смеси с использованием в качестве глинистого компонента природного суглинистого сырья, часть которого подвергалась диспергированию, совместно с Na-Fe-содержащим отходом газоочистки предприятия «Интерпайп» с последующим добавлением ила [14]. Эффективность использования побочных продуктов производства оценивалась по показателям прочности, плотности и водопоглощения, полученным после обжига керамического материала.

Подготовка сырьевых компонентов осуществлялась следующим образом: часть природного глинистого сырья (25–30 %) подвергалась диспергированию с или без Na-Fe-содержащего компонента; ил подвергали предварительному измельчению в мельнице, затем просеивали через сито № 1.

Керамическую массу готовили из сухих компонентов, взятых в определенном соотношении. К тщательно перемешанным материалам добавляли воду, необходимую для обеспечения нормальной формовочной влажности в пределах от 16 до 18 %. Из полученной массы формовали образцы, высушивали в сушилке при температуре  $105-110^\circ C$  и обжигали в печи при температуре  $800-870^\circ C$  [14].

С целью установления оптимального соотношения сырьевых компонентов и сокращения количества опытов в работе был применен симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента. За исходные параметры было принято содержание компонентов сырьевой смеси. За выходные параметры приняты: предел прочности при сжатии после обжига материала при температуре 800, 850 и  $870^\circ C$ , а также показатели средней плотности полученного материала.

**Выводы.** В результате исследований было установлено, что увеличение в составе керамической массы железосодержащего отхода до 10 % и уменьшение содержания ила (менее 15 %), приводит к возрастанию прочностных показателей и средней плотности.

Так, для керамических масс, обожженных при температуре 800, 850 и 870 °С, прочность при сжатии увеличивается соответственно с 6,91 до 8,53 МПа, с 7,15 до 10,28 МПа и с 7,6 до 12,79 МПа. Плотность возрастает с 1,42 до 1,52 кг/м<sup>3</sup>. Дальнейшее увеличение содержания ила приводит к снижению плотности и прочностных показателей и увеличению водопоглощения.

В результате проведенных исследований рентгенофазового анализа и особенностей макро- и микроструктуры были установлены особенности формирования структуры материала, полученного путем обжига при температуре 850°С.

В начальный период обжига в результате выгорания органических примесей в материале

создается окислительная среда, способствующая переходу FeO в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и снижению температуры образования расплава в контактных зонах за счет возникновения низкотемпературных эвтектик. Появление расплава при взаимодействии соединений натрия и железа с частицами кремнезема различного уровня, а также дегидратированными и глинистыми частицами обеспечивает интенсификацию процессов спекания.

По результатам рентгенофазового анализа в образцах было установлено присутствие: кварца; гематита; кальциевого альбита; микроклина; ферросилита; энстатита; магнетита.

### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Августинник А. И. Керамика / А. И. Августинник. – Л.: Лениздат, 1975.– 591 с.
2. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной.– К.: Наукова думка, 1970. – 542 с.
3. Будников П. П. К термодинамике изменения каолинита при нагревании / П. П. Будников, О. П. Мчедлов-Петросян. – ДАН СССР, 1960. – № 12. – С. 349–356.
4. Эйтель В. Физическая химия силикатов / В. Эйтель. – М.: Издательство иностранной литературы, 1962. – 1056 с.
5. Ребиндер П. А. Избранные труды: Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика / П. А. Ребиндер. – М.: Наука, 1979. – 382 с.
6. Boldyrev V. V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V. V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg // Intern. J. of Mineral Processing.–1996. – Vol. 44–45. – P. 181–185.
7. Кривенко П. В. Специальные шлакощелочные цементы / П. В. Кривенко – К. : Будівельник, 1992. – 192с.
8. Кривенко П. В., Рунова Р. Ф., Саницкий М. А., Руденко И. И. Щелочные цементы: монография. – Киев: издательство ООО «Основа», 2015. – 448 с.
9. Стрелов К. К. Технология огнеупоров / К. К. Стрелов, П. С. Мамыкин. – М.: Металлургия, 1978. – 376 с.
10. Крупа А. А. Химическая технология керамических материалов: учеб. пособие / А. А. Крупа, В. С. Городов – К.: Высшая школа, 1990. – 399 с.
11. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. – М.: Стройиздат. – 1997. – 240 с.
12. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы / [Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева]. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1969. – 822 с.
13. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск третий. Тройные силикатные системы / [Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин и др.]. – Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. – 448 с.
14. Пат. 79030 Україна, МПК С 04 В 33/00. Сировинна суміш для виготовлення стінових матеріалів / Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М., Зоріна О. А.; заявники і

патентовласники: Приходько А. П., Шпирько М. В., Сова І. М., Сторчай Н. С., Гришко Г. М., Зоріна О. А. – № у 2012 11229; заявл. 27.09.2012; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 7. – 6 с.

## REFERENCES

1. Avgustinnik A.I. *Keramika* [Ceramics]. L.: Lenizdat, 1975, 591 p. (in Russian).
2. Berejnoj A.S. *Mnogokomponentnyie sistemyi okislov* [Multi-system oxides]. K.: Naukova dumka, 1970, 542 p. (in Ukrainian).
3. Budnikov P.P., Mchedlov-Petrosyan O.P. *K termodinamike izmeneniya kaolinita pri nagrevanii* [To change the thermodynamics of kaolinite by heating]. DAN SSSR [DAN USSR]. 1960, no. 12, pp. 349–356. (in Russian).
4. Eytel V. *Fizicheskaya himiya silikatov* [Physical chemistry of silicates]. M.: Izdatelstvo inostrannoy literaturyi, 1962, 1056 p. (in Russian).
5. Rebinder P.A. *Izbrannyye trudyi: Poverhnostnyie yavleniya v dispersnyih sistemah. Fiziko-himicheskaya mehanika* [Chosen works: The superficial phenomena in disperse systems. Physical and chemical mechanics]. M.: Nauka, 1979, 382 p. (in Russian).
6. Boldyrev V.V. Interrelation between fine grinding and mechanical activation / V.V. Boldyrev, S. V. Pavlov, E. L. Goldberg // Intern. J. of Mineral Processing.–1996. – Vol. 44–45. – P. 181–185.
7. Krivenko P.V. *Spetsialnyie shlakoschelochnyie tsementy* [Special shlakoshchelochny cements]. K. : Budivelnik, 1992, 192 p. (in Ukrainian).
8. Krivenko P.V., Runova R.F., Sanitskiy M.A., Rudenko I.I. *Schelochnyie tsementy: monografiya* [Alkaline cements: monograph]. Kiev: Izdatelstvo OOO «Osnova», 2015, 448 p. (in Ukrainian).
9. Strelov K.K. *Tehnologiya ogneuporov* [Technology of refractory materials]. M.: Metallurgiya, 1978, 376 p. (in Russian).
10. Krupa A.A., Gorodov V.S. *Himicheskaya tehnologiya keramicheskikh materialov: ucheb. posobie* [Chemical technology of ceramic materials: studies. grant]. K.: Vysshaya shkola, 1990, 399 p. (in Ukrainian).
11. Pavlov V. F. *Fiziko-himicheskyye osnovyyi objiga izdeliy stroitelnoy keramiki* [Physical and chemical bases of roasting of products of construction ceramics]. M.: Stroyizdat, 1997, 240 p. (in Russian).
12. Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammyi sostoyaniya silikatnyih sistem. Spravochnik. Vyipusk pervyyi. Dvoynnyie sistemyi* [Charts of a condition of silicate systems. Reference book. Release the first. Double systems]. L.: Nauka, Leningr. otd., 1969, 822 p. (in Russian).
13. Toropov N.A., Barzakovskiy V.P., Lapin V.V. *Diagrammyi sostoyaniya silikatnyih sistem. Spravochnik. Vyipusk tretiy. Troynnyie silikatnyie sistemyi* [Charts of a condition of silicate systems. Reference book. Release the third. Threefold silicate systems]. L.: Nauka, Leningr. otd., 1972, 448 p. (in Russian).
14. Pat. 79030 Ukrayina, MPK S 04 V 33/00. *Sirovinna sumish dlya vigotovlennya stinovich materialiv* [Raw mix for production of wall materials]. Prihodko A.P., Shpirko M.V., Sova I.M., Storchay N.S., Grishko G.M., Zorina O.A.; zayavniki i patentovlasniki: Prihodko A.P., Shpirko M.V., Sova I.M., Storchay N. S., Grishko G. M., Zorina O. A. – № у 2012 11229; zayavl. 27.09.2012; opubl. 10.04.2013, Byul. no. 7, 6 p. (in Ukrainian).

Стаття надійшла до редакції 21.03.2017 р.