

Вестник Евразийской науки / The Eurasian Scientific Journal <https://esj.today>

2020, №4, Том 12 / 2020, No 4, Vol 12 <https://esj.today/issue-4-2020.html>

URL статьи: <https://esj.today/PDF/02SAVN420.pdf>

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Меньшикова В.К., Демина Л.Н. Модификация керамических составов сырьевыми материалами Сибирского региона // Вестник Евразийской науки, 2020 №4, <https://esj.today/PDF/02SAVN420.pdf> (доступ свободный).  
Загл. с экрана. Яз. рус., англ.

**For citation:**

Menshikova V.K., Demina L.N. (2020). Modification of ceramic compositions with raw materials of the Siberian region. *The Eurasian Scientific Journal*, [online] 4(12). Available at: <https://esj.today/PDF/02SAVN420.pdf> (in Russian)

УДК 666.3-1

ГРНТИ 67090035

**Меньшикова Виктория Карловна**

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия  
Доцент

Кандидат технических наук  
E-mail: Vi1222@mail.ru

**Демина Лариса Николаевна**

ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», Красноярск, Россия  
Доцент

Кандидат технических наук, доцент  
E-mail: demina\_ln@list.ru

## **Модификация керамических составов сырьевыми материалами Сибирского региона**

**Аннотация.** Глубина и изобилие запасов полезных минеральных ископаемых в России достаточно велики. В Сибирском регионе насчитывается 22 месторождения тугоплавких глин необходимых для керамической промышленности. Но объемы их добычи снижаются, что обуславливает актуальность исследований по вовлечению в производство новых нетрадиционных видов местного минерального сырья, например, таких как волластонит и его аналоги. В статье отражены результаты применения волластонитового сырья в сфере облицовочной керамики. Изделия обладают высокими прочностными характеристиками и малой усадкой. Разновидностью волластонита является диопсид, который был использован авторами в работе и вводился в составы в максимально возможном количестве. Интерес вызывала возможность получения керамического материала без глинистого сырья, а также его поведение в присутствии водно-щелочного раствора силикатов натрия. Авторами представлены, результаты анализа показателей физико-механических свойств, которые выявили высокие значения прочности образцов и достаточно низкую огневую усадку. Перспективные итоги прочностных характеристик образцов обусловлены частичным оплавлением при обжиге диопсидового концентрата и образованием жидкой фазы за счет введения в композицию силикатов натрия и глины. В процессе этого происходит обволакивание не растворившихся зерен диопсида стеклофазой, за счет чего идет упрочнение структуры керамического материала. Керамические массы, включающие в свой состав диопсид и раствор силикатов натрия, с введением глины и без нее показали высокие результаты, соответствующие требованиям стандарта на керамические плитки для полов.

Представленные в данной статье результаты исследования «Модификация керамического состава сырьевыми материалами Сибирского региона» выполнены в продолжение более ранних исследований Меньшиковой В.К. 2016 году, результаты которых в обобщенном виде были представлены в диссертационном исследовании.

**Ключевые слова:** диоксидовый концентрат; компонентный состав; усадка; водопоглощение; сырье для керамики; рентгенофазовый анализ; микроскопический анализ

В последнее время в строительной отрасли отмечается возрастающая потребность в экологичных, прочных, долговечных, пожаробезопасных, эстетичных и легких в уходе отделочных материалах. Такую роль выполняют облицовочные плитки для внутренней отделки помещений, в частности керамическая плитка для пола.

Основным сырьевым материалом для её получения являются глины и каолины. Они при обжиге формируют муллитоподобные фазы, тем самым обеспечивают фактическое качество изделиям за счет увеличения прочностных характеристик и других технологических свойств. Однако, в Восточносибирском регионе нет достаточной сырьевой базы высококачественного глинистого сырья, что вызывает необходимость корректировать компонентный состав керамических масс.

В связи с этим в керамические строительные массы успешно вовлекаются непластичные виды сырьевых ресурсов. К ним принадлежат различные природные или искусственные продукты [2–3], снижающие пластичность глинистых составляющих и координирующие физико-механические свойства конечного продукта. Такие виды сырья могут вводиться в составы как в качестве добавки, так и в роли основного компонента. Например, в производстве керамической плитки используют кварцевый песок, маршалит, мел, мрамор, тальк, кварц-полевошпатовое сырье и т. д. Сегодня значительный интерес для российской строительной индустрии представляют нетрадиционные виды минеральных ресурсов. Грубодисперсный волластонит – один из таких материалов. За рубежом в первой половине XX века он впервые получил применение в керамических массах [4–7].

Возможность вовлечения в технологический процесс сырьевых ресурсов волластонитовых пород представляется целесообразным.

Экспериментальные исследования ученых [8–9] зафиксировали, что ввод волластонитового сырья в шихту дает рост механической прочности и значительное снижение огневой усадки. При этом обжиг производится при более низких температурах. Добавление до 10 % природного волластонита в состав керамической массы дает упрочненную структуру черепка, так как он выполняет роль армирующего компонента. Наряду с чем возникают менее плотные кристаллические фазы, после чего формируется основа, заполненная игольчато-волокнистыми кристаллами. Такая форма минерала позволяет структуре материала оставаться открытой. Полученные плитки имеют низкие значения усадки – 0,17–0,32 %, прочность – 25–34 МПа, при этом повышение механической прочности позволяет уменьшить толщину до 5 мм и сохранить физико-химические свойства глазурованных плиток после обжига.

Положительные характеристики волластонита повторяет диоксид [10], который недостаточно активно привлекается в композициях керамических масс.

Исследовательские работы авторов по изучению поведения диоксидового сырья в фасадных керамических плитках показали, что при обжиге на 1000–1100 °С изделия имели усадку 0,6–0,8 %, водопоглощение менее 7 %, прочность при сжатии и изгибе 28–34 МПа и 15,9–16,7 МПа соответственно [11–14].

Целью работы является вероятность получения малоусадочного керамического материала для внутренней облицовки полов с использованием диопсида месторождений Восточносибирского региона.

Авторами использовался диопсид ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), являющийся основным минералом в диопсидовом сырье. В шихту добавлялся диопсидовый концентрат (дисперсность 150 микрон) – продукт обогащения Бурутуйского месторождения Слюдянской группы Южного Прибайкалья, глина присутствовала для обеспечения пластичности, раствор силикатов натрия, обеспечивал работу плавня. Содержание основополагающего минерала в диопсидовом концентрате составляет порядка 80 %. Примесными кристаллическими фазами служат кварц и кальцит.

Диопсид – вид минерального непластичного сырья, отличается высокими физико-механическими характеристиками, в том числе прочностными и диэлектрическими, оказывает сопротивление воздействию кислот, солей, газов, щелочей. Его добавка в керамические массы снижает температуру обжига до 1000 °С.

Минерал диопсида относится к группе пироксенов – цепочечных силикатов. Данный минерал является порообразующим и обладает формой призматичных кристаллов. По качественным показателям схож с волластонитовыми видами и имеет плотность 3220–3300 кг/м<sup>3</sup>, твердость по шкале Мооса 5,5–7, значения преломления  $n_\alpha = 1,663–1,699$ ,  $n_\beta = 1,671–1,705$ ,  $n_\gamma = 1,693–1,728$ . Цвет породы варьируется от зеленого до серого в светлых оттенках, встречаются бесцветные варианты. Температура плавления 1390 °С.

Горная порода диопсида измельчена сухим способом без использования механических систем просеивания до размера зерна в 100–150 мкм с помощью аэробильного агрегата ЛПК-10.030.У (ООО «Аэротехнологии», г. Бердск).

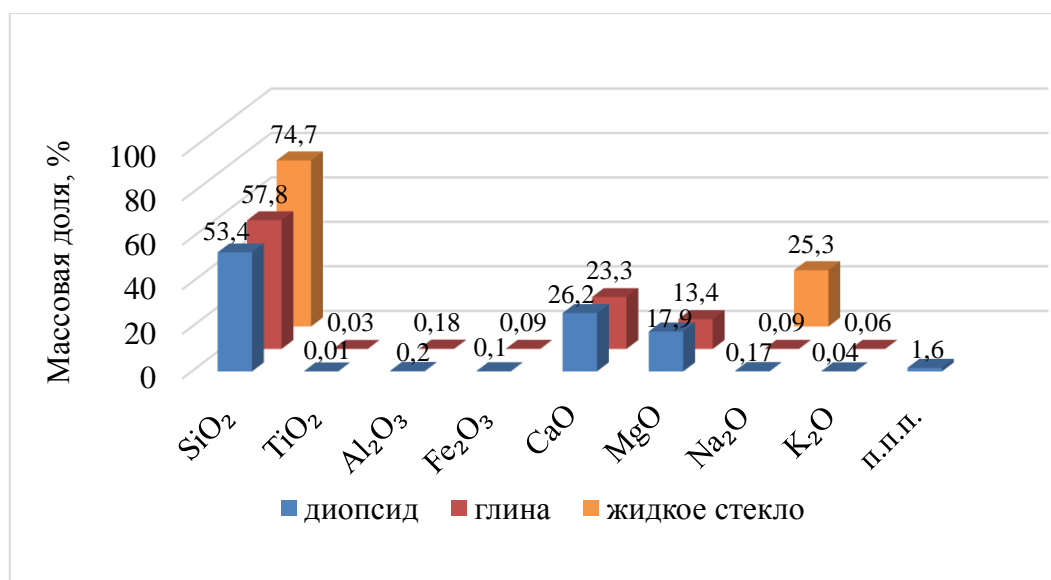
Компановское месторождение глины расположено в Красноярском Крае. Его разработкой занимается Зеленогорский электрохимический завод.

Компановская глина является высокодисперсной каолиновой с примесью монтмориллонита, характеризуется как тугоплавкая, среднепластичная, термически устойчива и обладает высокой связующей способностью. Технологические показатели: средняя плотность 2000 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент разрыхления 1,3, число пластичности 17,54–23,11 %, огнеупорность от 1350 до 1580 °С.

Водно-щелочной раствор из силиката натрия имеет степень силикатного модуля равный 3, по виду щелочного катиона является натриевым, плотность раствора – 1425 кг/м<sup>3</sup>.

Количественный и химический анализ проведен на приборе SRS-303. В качестве метода выбран рентгеноспектральный флуоресцентный аналитический метод.

Анализ химического состава (рис. 1) сырьевых материалов показывает, что в диопсидовом концентрате помимо кремнезема содержится незначительное количество щелочных и щелочноземельных элементов. Повышенное и основное содержание кремнезема говорит о непластичности сырья. Содержание CaO и MgO 43 %, величина оксидов K, Na, Fe и Ti невелика. Так как в диопсидовой породе практически отсутствуют химические примеси, она характеризуется как чистая и имеет белый цвет. Основу химической структуры глины традиционно составляет оксиды кремния и алюминия. Раствор из силикатов натрия характеризуется в основном наличием оксида кремния.



**Рисунок 1.** Химический состав сырьевых материалов (составлено авторами)

Для исследования свойств керамических масс использовались два компонентных состава М1 с добавлением Компановской глины (10 %) и М2 – без глины, но с более высоким содержанием диопсидового концентрата (табл. 1).

**Таблица 1**

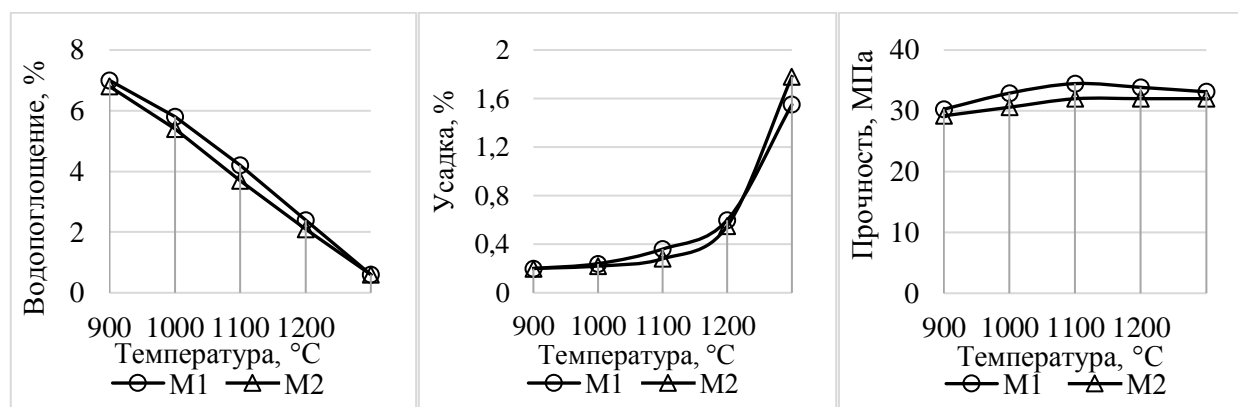
**Составы керамических масс**

Компонент	Содержание компонента в составе, %	
	М1	М2
Диопсидовый концентрат	75	85
Компановская глина	10	-
Натрий-силикатное стекло растворимое	15	15

Составлено авторами

Для работы изготавливались образцы, в виде кубиков размером 50\*50\*50 мм и плиток 100\*100\*5 мм из пресс-порошков с влажностью 10 % полусухим способом. Предварительная сушка образцов производилась при температуре 100 °С. Обжиг осуществлялся в электрической муфельной печи при температурах 900–1250 °С.

Предметом изучения стали такие показатели, как водопоглощение, огневая усадка, прочность при сжатии (рис. 2).



**Рисунок 2.** Изменение усадки, водопоглощения и прочности при сжатии образцов после обжига при различных температурах (составлено авторами)

Как видно из приведенных графиков, водопоглощение образцов линейно снижается при температурах от 900 °С до 1200 °С (от 7 % до 2,4 % у массы М1 и от 6,8 % до 2 % у массы М2). Температура обжига 1000–1100 °С показывает значения 5,8 - 5,4 % (М1) и 4,2 - 3,7 % (М2) соответственно.

Анализ изменения усадки фиксирует то, что составы при температурах обжига от 900 °С до 1000 °С характеризуются небольшим нарастанием показателя от 0,2 % до 0,24 % соответственно. Керамические массы при температуре обжига 1200 °С увеличивают степень усадки до 0,6 % у состава М1, 0,55 % у состава М2. При этом, чем больше в массе процентного содержания диоксидового концентрата при отсутствии глинистого сырья, тем значения огневой усадки при температуре 1100 °С более оптимальны.

График кривых изменения прочности керамических масс в зависимости от температуры обжига отмечает высокую величину порядка 30 МПа уже при 900 °С. С повышением температуры до 1200 °С, прочность образцов увеличивается и составляет для М1 – 33 МПа, для М2 – 32 МПа. Состав М2 уступает по прочности образцу М1, у которого в составе присутствует глинистый компонент (10 %).

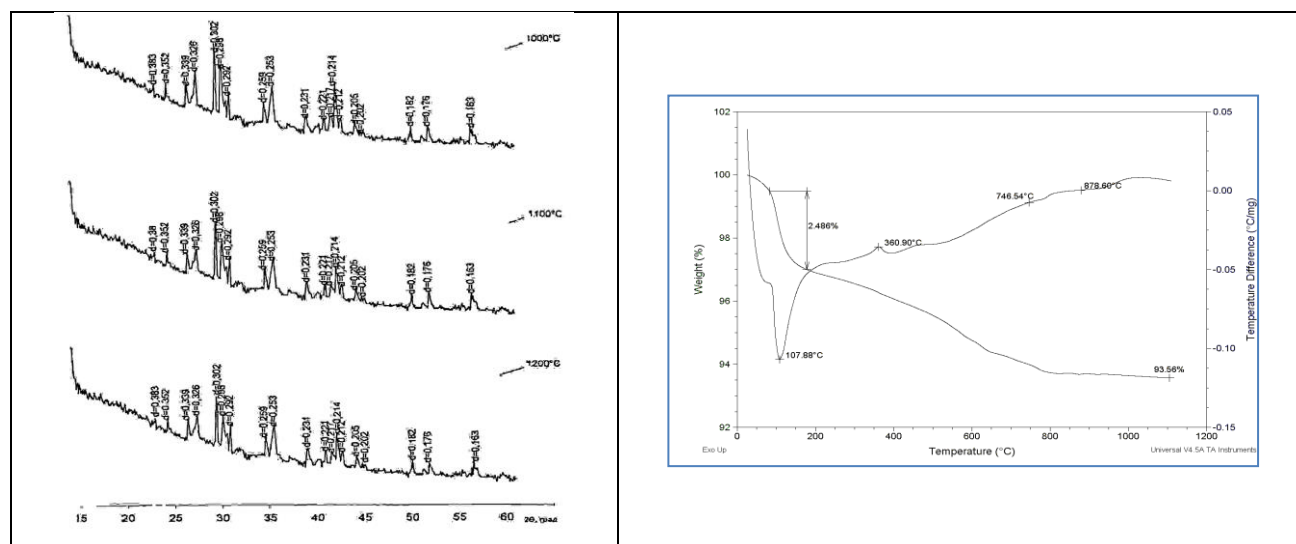
Характер кривых графиков свидетельствует о том, что керамические образцы из разработанных составов М1 и М2, обожженные при температуре 1000–1200 °С имеют усадку 0,2–0,6 %, водопоглощение не более 3,5 % и прочность при сжатии 30–34 МПа.

Анализ физико-механических характеристик показывает, что образцы состава М2 с увеличенным содержанием диоксида и выведенной из шихты глины имеют больший показатель прочности.

Минеральный состав образцов сырья определялся с помощью качественного рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-ЗМ. Рентгеновские дифрактограммы прочитывались путем изучения справочных таблиц Я.Л. Гиллера.

Дифференциально-термический и термогравиметрический методы анализа диоксидового концентрата выполнялись на ДСК – калориметре STA 449C Jupiter. ДТА и ДТГ диоксидовых пород исследовались на установке ДСК – калориметре Du Pont – 1090.

Рентгеновская дифрактограмма и термограмма керамического состава М2 представлена на рисунке 3.



*Рисунок 3. Рентгеновская дифрактограмма и термограмма керамического состава М2 (составлено авторами)*



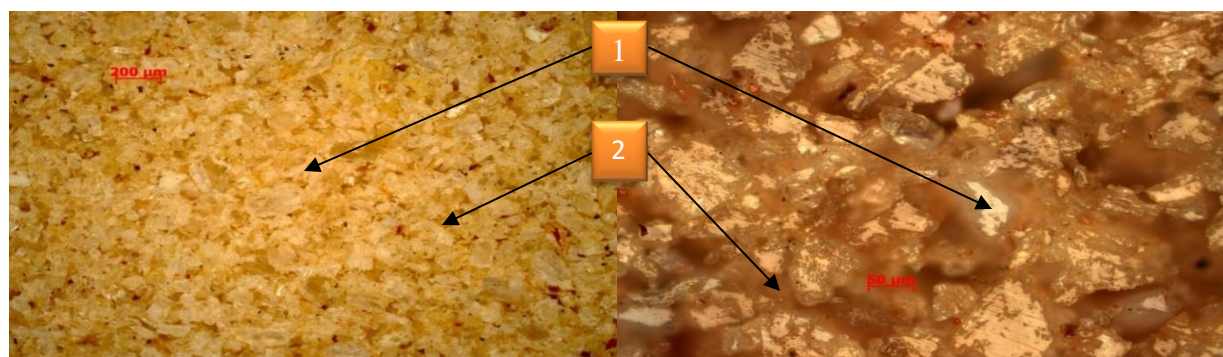
Термограмма керамического образца М2 показывает физико-химические процессы, протекающие в составе. На графике ДТА виден эндотермический эффект, где происходит потеря адсорбционной воды и экзотермический эффект связанный с кристаллизацией натрий-силикатного стекла. Кривая ТГ показывает продолжение потери массы до 780 °С.

Полученные результаты рентгенодифрактометрического исследования выявили кристаллические фазы диопсида и образование иных мелких частиц анортита.

Исследование термических процессов, протекающих при нагревании образцов М2 и анализ рентгенограмм свидетельствуют о наличии жидкой фазы, образованной силикатами натрия. При этом происходит оплавление, диопсида и пронизывание стеклофазы его минералами. Материал получает высокие прочностные свойства и низкую усадку.

Мелкозернистая структура образцов показывает величину зерен, ограниченных несколькими мкм, поры округлой, продолговатой и неправильной формы до 10 мкм. Видно достаточное количество стеклофазы. При интенсивном спекании черепка, она уплотняет межзерновые пустоты и тем самым помогает поднять физико-механические показатели готового продукта.

Анализ микрофотографий (рис. 4) отметил взаимосвязь частично оплавленных зерен диопсида и образованных соединений в виде анортита с жидкой фазой, где происходит армирование структуры керамического материала, что обуславливает получение высоких прочностных характеристик.



Увеличение 50<sup>x</sup>

Увеличение 200<sup>x</sup>

**Рисунок 4.** Микрофотографии шлифов образца М2: 1 – диопсид; 2 – стеклофаза (составлено авторами)

Морозостойкость образцов определялась в соответствии со стандартной методикой<sup>1</sup>. Видимых дефектов на поверхности модели обнаружено не было. Различного рода повреждения, трещины, отколы, расслоения не выявлены. Прочность после 50 циклов замораживания и оттаивания составила 33–34 МПа (М1) и 30–32 МПа (М2) после обжига при 1000 °С и 1100 °С соответственно. Таким образом, получен результат по морозостойкости не ниже 50 циклов.

Физико-механические свойства образцов после обжига разных составов, обожженных при температурах 1000 °С, 1100 °С и 1200 °С приведены в таблице 2.

<sup>1</sup> ГОСТ 27180-02 Плитки керамические. Методы испытаний. – Введ. 01.07.2001 – Москва: Изд-во стандартов, 2001. – 17 с.

Таблица 2

Результаты свойств образцов керамических масс после обжига

Показатель	Состав М1			Состав М2			ГОСТ <sup>2</sup>
	1000	1100	1200	1000	1100	1200	
Температура обжига, °С	1000	1100	1200	1000	1100	1200	
Усадка, %	0,24	0,22	0,36	0,22	0,28	0,55	не нормируется
Водопоглощение, %	5, 8	4,2	2,4	5,4	3,7	2,1	не более 3,5
Прочность при сжатии, МПа	32,91	34,48	33,8	30,59	31,99	32	не нормируется
Морозостойкость, цикл	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	> 50	не менее 25

*Составлено авторами*

Исследования показали целесообразность применения диопсидового концентрата, как основного компонента шихты для получения облицовочных керамических плиток для полов с высокой прочностью, морозостойкостью, малой усадкой, отвечающим требованиям ГОСТ 6787-2001 Плитки керамические для полов. Технические условия.

Выявленные данные по морозостойкости модифицированных образцов в сравнении со стандартными показателями в более 50 циклов вместо 25 позволяют их применять не только для внутренней, но и как материал для наружной облицовки, например, в качестве покрытия площадок крыльца и ступеней.

<sup>2</sup> ГОСТ 6786-2001 Плитки керамические для полов. Технические условия. Взамен 6786-90. Введ. 30.06.2002. М., Госстандарт, 2001. 13 с.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Меньшикова В.К. Фасадная керамика на основе грубодисперсного диопсидового сырья / диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. ТГАСУ. Томск. 2016. 165 с.
2. Fahrenberd U., Horkort D. Synthetisches Wollastonit // J. Am. Ceram. 1966. № 4. P. 4.
3. Kurczyk H.G. Diopsid and Wollastonit – synthetische Rohstoffe fur die Keramik. Anwendung von synthetischen Erdalkalisilicaten in keramischen Massen // Ber.Deutsche Keram. Ges. 1978. Vol. 55. № 5. S. 262–265.
4. Ladoo R.B. Wollastonite – A New Industrial Mineral // Engineering and Mining J. November 1950.
5. Rieger Konrad C. Wollastonite // Amer. Ceram. Soc. Bull-1991-70, № 5. P. 888.
6. Wollastonite. USA dominantes both production and consumption // Ind.Min., № 94. 1975. P. 15–17, 19, 21–23, 29.
7. Sainamthip, P. Fast Fired Wall File Bodies Containing Wollastonite / P. Sainamthip, I.S. Reed // American Ceramic Society Bulletin. 1987. Vol. 66. № 12. P. 1726–1730.
8. Бурученко А.Е., Верещагин В.И., Меньшикова В.К. Малоусадочная керамика на основе долеритовых мелкодисперсных отходов щебеночного производства // Стекло и керамика. 2019. № 11. С. 119–123.
9. Шильцина А.Д., Верещагин В.И. Спекание, фазообразование и свойства керамических плиток с применением диопсидового и глинистого сырья Хакасии // Стекло и керамика. 2000. № 3. С. 13–16.
10. Логинова Е.В. Оценка свойств диопсидовой породы для применения в составах керамических масс // Вестник Хакасского техн. ин-та. 2010. №29. С. 183–185.
11. Верещагин В.И., Меньшикова В.К. Облицовочная строительная керамика на основе диопсида // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета RU-ToGUA. 2011. №3. С. 145–152.
12. Верещагин В.И., Бурученко А.Е., Меньшикова В.К. Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сырья // Современные проблемы науки и образования. 2015. № 1–1.
13. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Menshikova V.K., Mogilevskaya N.V. Ceramic materials based on diopside / V.I. Vereshchagin // Glass and Ceramics. 2011. T. 67. №11–12. P. 343–346.
14. Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сырья / В.И. Верещагин, А.Е. Бурученко, В.К. Меньшикова // Современные проблемы науки и образования. 2015. №1–1.



**Menshikova Victoria Karlovna**

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia  
E-mail: Vi1222@mail.ru

**Demina Larisa Nikolaevna**

Siberian federal university, Krasnoyarsk, Russia  
E-mail: demina\_ln@list.ru

## **Modification of ceramic compositions with raw materials of the Siberian region**

**Abstract.** The depth and abundance of mineral resources in Russia are quite large. In the Siberian region, there are 22 deposits of refractory clays necessary for the ceramic industry. But the volumes of their production are decreasing, which determines the relevance of research on the involvement in the production of new non-traditional types of local mineral raw materials, for example, such as wollastonite and its analogues. The article reflects the results of using wollastonite raw materials in the field of facing ceramics. Products have high strength characteristics and low shrinkage. A variety of wollastonite is diopside, which was used by the authors in the work and was introduced into the compositions in the maximum possible amount. Interest was aroused by the possibility of obtaining a ceramic material without clay raw materials, as well as its behavior in the presence of an aqueous-alkaline solution of sodium silicates. The authors presented the results of the analysis of the indicators of physical and mechanical properties, which revealed high values of the strength of the samples and a fairly low fire shrinkage. The promising results of the strength characteristics of the samples are due to partial reflow during firing of the diopside concentrate and the formation of a liquid phase due to the introduction of sodium silicates and clay into the composition. In the process, the glass phase envelopes the undissolved diopside grains, due to which the structure of the ceramic material is strengthened. Ceramic masses, including diopside and sodium silicate solution, with and without clay, have shown high results that meet the requirements of the standard for ceramic floor tiles.

The results of the research presented in this article «The modification of the ceramic composition with raw materials of the Siberian region» was carried out in continuation of the earlier studies of Menshikova V.K. 2016, the results of which were summarized in the dissertation research.

**Keywords:** diopside concentrate; component composition; shrinkage; water absorption; raw materials for ceramics; x-ray phase analysis; microscopic analysis