

## БЕЗУСАДОЧНЫЙ ОБЛИЦОВОЧНЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ДИОПСИДОВОГО СЫРЬЯ

Верещагин В.И.<sup>1</sup>, Бурученко А.Е.<sup>2</sup>, Меньшикова В.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, Томск, Россия (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30) E-mail: [vver@tpu.ru](mailto:vver@tpu.ru);

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет (660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 79/10) E-mail: [vi1222@mail.ru](mailto:vi1222@mail.ru)

Приведены результаты исследования по получению малоусадочной керамики с использованием диопсидового сырья Слюдянской группы месторождений полусухим способом формования. Проанализировано поведение керамических масс в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . У рассматриваемых составов определены усадка, водопоглощение, прочность при сжатии и изгибе, морозостойкость. Исследовались микроскопические изображения сколов образцов и рентгенофазовый анализ. Установлено, что составы являются малоусадочными, так как их общая усадка не превышает 1% при температуре от 800°C до 1100°C, водопоглощение минимально и составляет не более 10% при температуре 1000-1100°C, прочность высока от 14,5МПа до 34,48МПа. Установлен механизм проходящих физико-химических процессов в керамических массах, обеспечивающих получение безусадочной керамической плитки из разработанных составов на основе диопсида дисперсностью -150 микрон.

Ключевые слова: диопсидовый концентрат, натрий-силикатное стекло, глина, керамическая масса, усадка, водопоглощение, прочность.

## DIMENSIONALLY STABLE CERAMIC FACING MATERIAL ON THE BASIS OF DIOPSIDAE RAW MATERIALS

Vereshagin V.I.<sup>1</sup>, Buruchenko A.E.<sup>2</sup>, Menshikova V.K.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin Avenue, building 30) E-mail: [vver@tpu.ru](mailto:vver@tpu.ru);

<sup>2</sup>Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia (660041, Krasnoyarsk, etc. Free, 79/10) E-mail: [vi1222@mail.ru](mailto:vi1222@mail.ru)

The results of the research to obtain malousadochni ceramics using diopsidae raw materials Slyudyanka group of fields with a semi-dry method of molding. Analyzed the behavior of ceramics in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . At the considered compounds defined shrinkage, water absorption, compressive strength and bending, morticelli. We investigated the microscopic image chips of samples and x-ray phase analysis. It is established that the compositions are malousadochni, as their total shrinkage does not exceed 1% at temperatures from 800°C to 1100°C, water absorption is minimal and amounts to no more than 10% at a temperature of 1000-1100°C, the strength is high from 14.5 MPa to 34.48 MPa. The mechanism passing physico-chemical processes in ceramic masses, providing non-shrink ceramic tiles from the developed formulations based on diopside dispersion of -150 microns

Keywords: diopsidae concentrate, sodium silicate glass, clay, ceramic weight, shrinkage, water absorption, durability.

Керамические облицовочные материалы находят все более широкое применение в строительстве, формируя при этом современный внешний и внутренний облик зданий, сооружений и помещений. К их числу относятся керамические плитки, которые должны обладать хорошими физико-механическими свойствами и возможностью изготовления отечественными производителями с использованием местной сырьевой базы.

Получение керамического облицовочного материала связано с задачей уменьшения усадки, что дает возможность производства крупноразмерных плит. Не менее важным является увеличение прочностных характеристик изделий и снижение температуры их обжига. Данные задачи решаются в керамическом производстве с использованием непластичных видов сырья. Наиболее эффективен для этих целей является волластонит

(CaSi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), используемый во многих отраслях промышленности, но для строительной отрасли он является дорогостоящим сырьем.

В нашем случае функции волластонита может заменить диопсид (CaMg Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>), являющийся основным минералом в диопсидовом сырье [1,2,3].

Ранее проведенными исследованиями была установлена возможность получения облицовочной керамической плитки пластическим формованием с использованием диопсидового сырья [4,5,6].

**Цель исследования.** Целью данной работы является получение малоусадочного керамического материала полусухим прессованием на основе композиций диопсида, глины и натрий-силикатного стекла.

**Материалы исследования.** Диопсид – минерал пироксеновой группы силикатов, крайний член изоморфного ряда CaMg [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] - CaFe [Si<sub>2</sub>O<sub>6</sub>] (диопсид-геденбергит). Он образует твердые растворы с волластонитом.

Диопсидовый концентрат представляет собой продукт обогащения Бурутуйского месторождения Слюдянской группы Южного Прибайкалья. Содержание диопсида в продукте достигает 80%. К основным примесным минералам относится кварц. Цвет диопсида светло-желтый. В наших исследованиях использовался концентрат дисперсностью -150 микрон.

Компановская глина относится к классу тугоплавкого сырья. Она вводилась в составы для увеличения пластичности при формовании изделий.

Силикат натрия, в виде жидкого стекла (величина силикатного модуля соответствует 3), использовался как технологическая связка при формовании изделий и как компонент активизирующий спекание керамических масс.

**Методы исследования.** Для изучения свойств сырья, поведения разработанных составов керамических масс в процессе обжига, структуры образцов и их свойств использовались химический, рентгеноструктурный, микроскопический и физико-химические методы определения прочности, усадки, водопоглощения и морозостойкости в соответствии с требованиями ГОСТов.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Для решения поставленных задач у исходного сырья был определен химический состав, который представлен в табл.1.

Таблица 1

Химический состав сырья

Массовая доля, %							
Диопсидовый концентрат							
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O

54,41	0,01	1,2	0,65	26,21	17,31	0,17	0,04
Глина Компановская							
73,16	0,6	21,31	1,40	0,51	1,01	-	2,01
Растворимое натрий-силикатное стекло							
74,7	-	-	-	-	-	25,3	-

Компонентный состав керамических масс приведен в табл.2.

Таблица 2

Компонентный состав керамических масс, %

Компонент	Обозначение массы			
	1	2	3	4
Диопсидовый концентрат	75	80	80	85
Компановская глина	10	10	5	-
Растворимое натрий-силикатное стекло	15	10	15	15

Анализ поведения масс в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  при пересчете  $\text{MgO}$  на  $\text{CaO}$  показал, что точки составов, содержащих диопсид и натрий-силикатное стекло, находятся в поле кристаллизации волластонита (рис. 1).

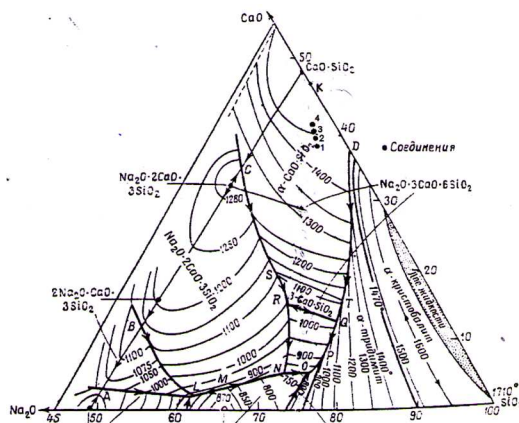


Рис. 1. Диаграмма системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

1, 2, 3, 4 – точки составов масс

На основании диаграммы состояния  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , построены кривые плавкости (рис. 2).

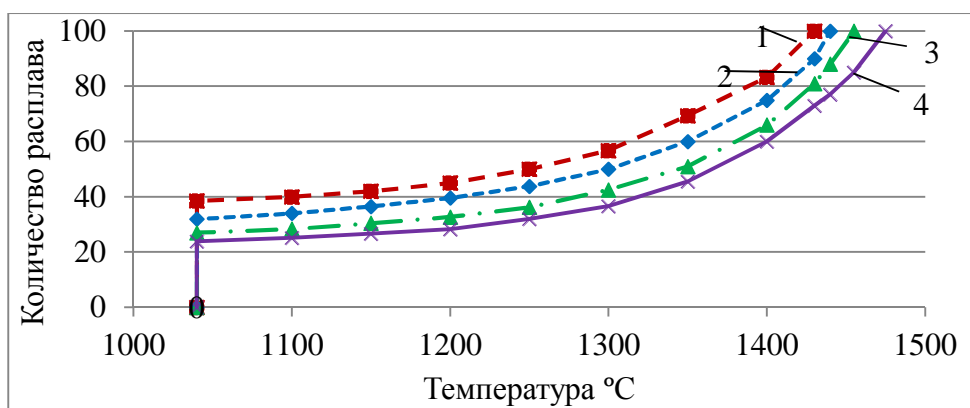


Рис. 2. Кривые плавкости керамических масс

1, 2, 3, 4 – составы масс (табл.2)

Из кривых плавкости видно, что с увеличением содержания диоксида и глины в массах нарастание расплава смещается в области более высоких температур (рис. 2). Наличие жидкой фазы, образующейся при температуре 1050°C, создает предпосылки для хорошего спекания керамического черепка. При этом наблюдается медленное нарастание расплава до 1200°C, что предполагает широкий интервал спекания керамического материала.

Для проведения исследований из рассматриваемых составов готовились пресс-порошки с влажностью 10%, из которых полусухим способом прессовались образцы при удельном давлении 20 МПа. Обжиг производился в электрической муфельной печи при температурах 800-1250°C. После обжига у образцов определялись усадка, водопоглощение, прочность при сжатии и изгибе, морозостойкость (рис. 3, табл.3). Прочность при сжатии отпрессованной плитки составила в среднем 12-13МПа. Высокая прочность сырца наблюдается за счет введения в составы масс жидкого стекла.

Как видно из кривых изменения усадки при обжиге образцов до 1250°C, она не превышает 0,01% и тем меньше, чем больше в массе содержания диоксидового концентрата. Скорость усадки увеличивается при температуре 1200°C. Введение в составы 1, 2, 3 компановской глины повышает усадку, но незначительно. При температуре обжига 1000-1100°C усадка керамических масс находится в пределах от 0,004% до 0,006%. Из рис. 3 видно, что до температуры 1200°C усадка не превышает 0,01%.

Сравнительный анализ изменения водопоглощения прессованных образцов после обжига показывает, что начиная с 800°C в основном идет процесс твердофазового спекания, который продолжается до 1100°C. С 1100°C до 1200°C спекание идет в присутствии жидкой фазы, количество которой возрастает с 1200°C до 1250°C, что способствует быстрому снижению водопоглощения и росту усадки. Для составов 1, 2, 3, 4 водопоглощение при температуре 1000°C составляет 5,84%, 6,3%, 6,78% и 5,99% соответственно, при температуре 1100°C – 4,41%, 5,3%, 6,16% и 4,79%.

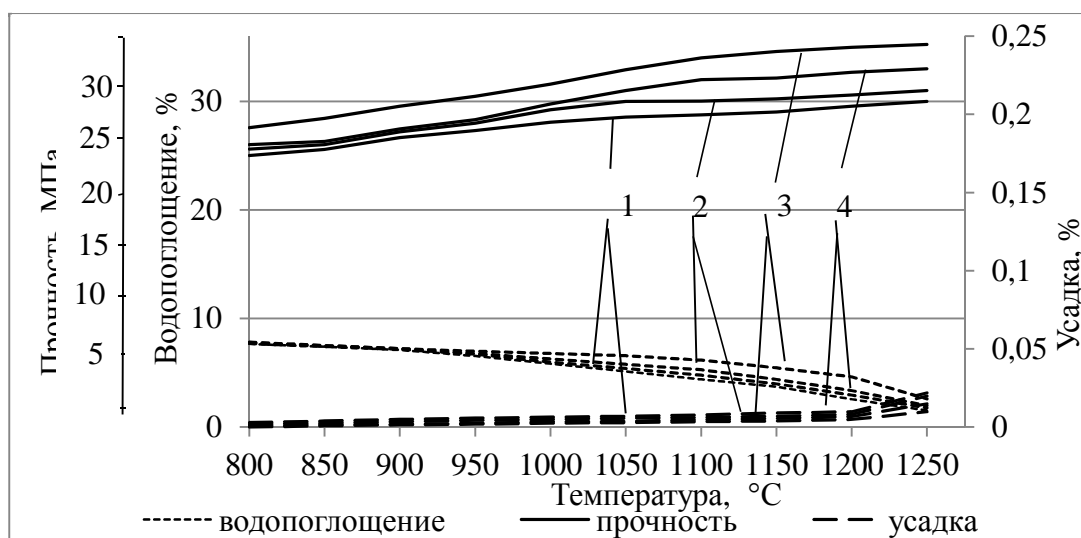


Рис. 3. Изменение физико-механических свойств разных составов в зависимости от температуры обжига

1, 2, 3, 4 – составы масс (табл.2)

Процесс спекания обеспечивает увеличение физико-механических свойств образцов (рис. 3). С повышением содержания диоксида в составах прочность при сжатии возрастает и при температуре 1000°C для разных составов лежит в пределах от 28,07 МПа до 32,91 МПа, а при температуре 1100°C – от 28,75 МПа до 34,48 МПа.

Для двухкомпонентного состава 4 изменение значений водопоглощения в зависимости от температуры обжига лежат между значениями составов 1 и 2, а по показателям прочности между значениями для составов 2 и 3.

Наилучшие показатели прочности отмечаются у образцов состава 3, содержащего 80% диоксида, 15% натрий-силикатного стекла, 5% компановской глины. Они при температуре 1000°C составляют 32,91 МПа, 1050°C – 33,5 МПа и при 1250°C – 35 МПа.

Физико-механические свойства образцов разных составов, обожженных при температурах 1000°C и 1100°C приведены в табл.3.

Таблица 3

Физико-химические свойства керамических масс

Показатель	Состав 1		Состав 2		Состав 3		Состав 4		ГОСТ
	1000	1100	1000	1100	1000	1100	1000	1100	
Температура обжига, °C	1000	1100	1000	1100	1000	1100	1000	1100	
Усадка, %	0,005	0,006	0,004	0,005	0,003	0,004	0,006	0,008	не нормируется
Водопоглощение, %	5,84	4,41	6,3	5,3	6,78	6,16	5,99	4,79	не менее 2 не более 9

Прочность при сжатии, МПа	28,07	28,75	29,22	30,02	32,91	34,48	29,77	31,99	не нормируется
Морозостойкость, циклы	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50	>50	не менее 40
Прочность на изгиб, МПа	15,86	16,00	15,96	16,01	16,18	16,68	16,03	16,09	16

Микроскопические исследования изображения сколов образцов (рис. 4) показали, что структура однородная, поры разной конфигурации от округлой, продолговатой до неправильной формы, и занимают около 30% площади шлифа. Стенки пор образованы однородной стеклофазой с незначительной межзерновой пористостью. Микрофотография шлифа образца состава 3 приведена на рис. 4.



Рис. 4. Микрофотография шлифа образца состава 3: температура обжига 1100°C, увеличение x50

Рентгенофазовый анализ показал наличие в образцах преимущественно диопсида. Силикат натрия плавится, взаимодействуя с продуктами разложения глины и обеспечивает жидкую фазу, которая пронизывается кристаллами диопсида, что обеспечивает высокие прочностные свойства при низкой усадке. Рентгенограмма образца состава 3, обожженного при 1100°C приведена на рис. 5, где преимущественно просматриваются аналитические линии диопсида ( $d=4.32, 3.39, 3.26, 3.02, 2.98, 2.92, 2.59, 2.53, 1.76, 1.63$ ).

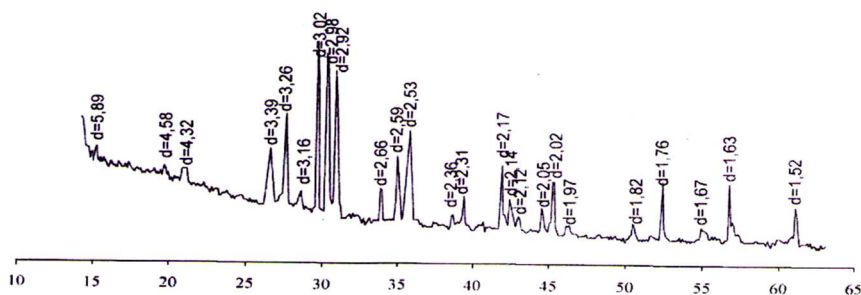


Рис. 5. Рентгенограмма керамической массы 3

Таким образом, керамическая плитка, изготовленная полусухим прессованием из составов на основе диопсида с размером частиц -150 микрон с добавлением 5-10% глинистого сырья и 10-15% натрий-силикатного сырья имеет широкий интервал спекания (1000°C-1250°C), не дает усадки при обжиге (0,01%) обладает высокой прочностью на изгиб и необходимым водопоглощением. При этом оптимальная температура обжига лежит в пределах 1000°C -1150°C.

Полученные физико-механические показатели исследуемых составов керамических масс могут быть использованы для изготовления крупноразмерных плит.

### Список литературы

1. Верещагин В.И., Козик В.В., Сырякин В.И., Погребенков В.М. Полифункциональные неорганические материалы на основе природных и искусственных соединений. Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. - 359 с.
2. Верещагин В.И., Алексеев Ю.И., Погребенков В.М. и др. Диопсидовые породы – универсальное сырье для производства керамических и других силикатных материалов. Аналитический обзор. ВНИИЭСН, Пром-сть строит. материалов. Серия 5. Керамическая промышленность, вып. 2. – М., 1991. 60 с.
3. Верещагин В.И., Резницкий Л.З., Васильев Е.П., Алексеев Ю.И. Диопсидовые породы – сырье многоцелевого назначения // Стекло и керамика. - № 1. - 1989. - С.18-19.
4. Верещагин В.И., Меньшикова В.К., Бурученко А.Е., Могилевская Н.В. Керамические материалы на основе диопсида // Стекло и керамика. - 2010. - № 11. - С.13-16.
5. Верещагин В.И., Бурученко А.Е., Меньшикова В.К. Облицовочная строительная керамика на основе диопсида // Вестник ТГАСУ. - 2011. - № 3. - С.145-152.
6. Технические науки: теоретические и прикладные аспекты: сборник статей Международной научно-практической конференции (16 июня 2014 г, г.Уфа). – Уфа: Аэтерна, 2014. – С.31-33.

### Рецензенты:

Назирова Р.А., д.т.н., профессор, зам.директора по науке и международному сотрудничеству Сибирского федерального университета, г.Красноярск;

Емельянов Р.Т., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Инженерных систем, зданий и сооружений», инженерно-строительный институт, Сибирский федеральный университет, г.Красноярск.