

ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

**Сергеев Николай Петрович**

**Керамические материалы  
на основе системы  $\text{CaO}(\text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$   
из композиций природного и техногенного сырья**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Специальность 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

Томск – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

**Научный руководитель**

**Вакалова Татьяна Викторовна**

доктор технических наук, профессор научно образовательного центра Н.М. Кижнера Инженерной школы новых производственных технологий ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

**Официальные оппоненты:**

**Скрипникова Нелли Карповна**

доктор технических наук, профессор ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», профессор кафедры «Прикладная механика и материаловедение»

**Жуков Илья Александрович**

доктор технических наук ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», заведующий лабораторией нанотехнологий металлургии

Защита состоится 2025 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.24 в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 43а, ауд. 117.



С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, у. Белинского, 55, и на сайте: <http://dis.tpu.ru> при помощи QR-кода.

Автореферат разослан

\_\_\_\_\_ 2025 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
д.т.н., проф.



Вакалова Т.В.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы.**

Интенсивное развитие производства современных керамических материалов, расширение их номенклатуры и ужесточение требований к их эксплуатационным свойствам сопровождается активным потреблением высококачественного природного сырья, приводя к постепенному истощению его месторождений. Возникает необходимость расширения сырьевой базы, поиска замены традиционного сырья на новое природное и техногенное сырье.

Проблема расширения сырьевой базы для керамической промышленности России соответствует задачам рационального природопользования, что в настоящее время является одним из основных приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации. Для решения такой задачи необходима разработка эффективных безотходных технологий с комплексным использованием природного и техногенного сырья для производства высококачественных керамических материалов, что будет способствовать ликвидации хранилищ техногенных отходов и, как следствие, улучшению экологической ситуации.

Рациональным направлением утилизации промышленных силикатных отходов является их использование как вторичного сырья при получении керамических материалов различного назначения.

Решение этих проблем требует проведения глубоких теоретических и экспериментальных исследований по разработке составов и способов получения керамических и композиционных материалов на основе природного и ранее не использовавшегося с этой целью техногенного сырья, обеспечивающих достижение высоких химической стойкости и механической прочности керамического материала различной степени спекания.

Исследования по разработке составов и технологий получения новых керамических материалов на основе природного и техногенного сырья с комплексом необходимых функциональных свойств являются актуальными.

### **Степень разработанности темы диссертационного исследования.**

Значительный вклад в развитие химической технологии керамических материалов на основе природного и техногенного сырья внесли Верещагин В.И., Чумаченко Н.Г., Столбоушкин А.Ю., Скрипникова Н.К., Шахов С.А. и др. Вопросы получения композиционных керамических материалов из природного и техногенного сырья активно исследуется зарубежными учеными (Нон L., Paramguru R.K., Sglavo V.M. и др.). Отдельные разрозненные работы посвящены проблемам утилизации золошлаковых, химико-металлургических отходов в силикатных технологиях. В настоящее время отсутствуют научное обоснование и глубокое изучение структурных перестроек в исходных сырьевых компонентах, физико-химических процессов формирования свойств керамической матрицы в композициях природного сырья и техногенных отходов.

**Объект исследования** – керамические материалы из композиций природного и техногенного сырья.

**Предмет исследования** – процессы формирования фазового состава, структуры и функциональных свойств керамики на основе природного сырья и композиций природного и техногенного сырья химико-металлургического и топливно-энергетического комплексов.

**Цель работы:** Разработка составов и технологии керамических материалов на основе системы  $\text{CaO}(\text{MgO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с использованием композиций природного сырья (глинистого и серпентинитового сырья) и техногенных отходов (алюмосиликатной золы–уноса и стального шлака).

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

- исследование химико-минералогического состава, физико-химических и технологических свойств исходного сырья, включая его поведение при нагревании;
- исследование путей и способов получения керамических структур на основе природного сырья и техногенных отходов;
- установление критериев оценки состава композиций природного и техногенного сырья для получения керамических материалов с комплексом заданных свойств;
- исследование физико-химических процессов формирования структуры и фазового состава строительной керамики на основе глинистого сырья с непластичными техногенными добавками;
- разработка составов и технологических режимов получения новых керамических материалов на основе композиций из техногенного сырья.

### **Научная новизна.**

1. Установлено, что *кордиерит*, образующийся при 1250-1350°C в композициях состава 3,5-4,5% MgO, 53,8–57,4 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 35,8–38,1%  $\text{SiO}_2$  с магнезиально-глиноземистым модулем ( $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) равным 0,06-0,08 и алюмосиликатным модулем ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) равным 1,41-1,60, при температуре обжига выше 1450°C оказывает спекающее действие за счет инконгруэнтного (с разложением) плавления с образованием первичного муллита, способствующего образованию вторичного муллита. Это обеспечивает при 1450-1500°C образование керамики муллитового состава с прочностью на сжатие до 170-190 МПа при водопоглощении (0 - 5)  $\pm$ 0,5%.

2. Установлено, что *муллит*, образующийся в композициях состава 6,8-9,6% MgO, 32,9-43,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 44,8-51,8 %  $\text{SiO}_2$  с магнезиально-глиноземистым модулем ( $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) равным 0,14-0,29 и алюмосиликатным модулем ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) равным 0,72-1,11, способствует расширению интервала спекания с 1350 до 1450°C, что обеспечивает получение при 1375-1400°C керамики кордиерито-муллитового состава с водопоглощением (0-12)  $\pm$ 0,5 % и прочностью на сжатие от 115 до 239 МПа.

3. Установлено, что в сырьевых смесях состава 6-12% CaO, 22-27%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 40-46%  $\text{SiO}_2$  с кальций-силикатным модулем  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  равным 0,1-0,3 при температуре 1000-1200°C происходит синтез анортита, что обеспечивает

получение при 1150–1200°C керамики анортитового состава с водопоглощением 3-13% и прочностью на сжатие 160-215 МПа.

4. Установлено, что в сырьевых смесях состава 16-26% CaO, 14-21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 27-33% SiO<sub>2</sub> при увеличении кальций-силикатного модуля CaO/SiO<sub>2</sub> более 0,3 (от 0,4 до 1,0) наряду с анортитом образуется геленит, что обеспечивает получение при 1150°C керамики анортито-геленитового состава с водопоглощением 1,5-14% и прочностью на сжатие 160-290 МПа.

**Теоретическая значимость диссертационной работы** заключается в получении новых данных о процессах фазообразования в композициях природного алюмосиликатного (огнеупорных глин) и магний-силикатного (серпентинитовых пород) с добавками вторичного сырья различного состава и происхождения (золами-уноса и металлургическими шлаками), о процессах спекания и формирования структуры и свойств керамических материалов различной плотности на основе этих композиций, о зависимости процессов образования кордиерита и муллита и их соотношения от состава сырьевых композиций и температурных условий получения.

**Практическая значимость диссертационной работы.**

1. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения из глино-серпентинитовых масс пористой кордиерито-муллитовой керамики с водопоглощением 12 - 20% и прочностью на сжатие 60 – 120 МПа при температуре 1250 – 1350 °С и плотноспеченной с водопоглощением 0 – 4 % и прочностью на сжатие 125 -235 МПа при температуре обжига 1350-1400°C, перспективной для использования в технологии термостойкой керамики различного назначения, в том числе легковесных керамических пропантов с насыпной плотностью 1,20-1,25 г/см<sup>3</sup> и прочностью на сжатие 34 МПа.

2. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения при температуре 1400-1450°C плотноспеченной муллитовой керамики с содержанием муллита 65-75 % с водопоглощением 0 – 6% и прочностью при сжатии 170 -193 МПа, перспективной для использования в качестве огневого припаса с температурой службы до 1500°C.

3. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения при температуре 1400-1450°C пористой муллито-кордиеритовой керамики с содержанием муллита 47-80 %, кордиерита 16-25% с водопоглощением 13 – 25 % и прочностью на сжатие 25 – 80 МПа, перспективной для использования в качестве керамических материалов для очистки горячих газов.

4. Разработаны составы и предложены технологические режимы получения полусухим способом на основе композиций алюмосиликатной золы-уноса (или огнеупорной глины) с добавками 30 -40 % стального шлака высокопрочной анортитовой керамики с водопоглощением от 2,8 до 13,4%, с прочностью на сжатие 97 – 215 МПа при температуре обжига 1175 – 1200°C, перспективных в технологии строительной керамики широкого спектра назначения (конструкционной, фасадной, клинкерной керамики).

## **Методология диссертационного исследования.**

Методология работы построена на гипотезе о вероятности образования в композициях природного сырья (глинистых и серпентинитовых пород) с техногенными отходами, содержащими оксиды кальция и магния, кристаллических фаз муллита, кордиерита, анортита, синтез которых определяется отношением  $Al_2O_3/SiO_2$  в границах 0,5-2,5. При доминировании оксида кальция CaO в смеси образуется анортит, при преобладании оксида магния MgO – кордиерит.

Работа включает в себя этапы комплексного исследования свойств сырьевых материалов; влияния механической и температурной подготовки сырьевых компонентов, физико-химических процессов, происходящих при нагревании композиций, отработки температурных условий получения керамического материала с заданными характеристиками.

## **Методы исследования.**

В процессе выполнения поставленных задач и цели работы использовались современные физико-химические методы исследования, обеспечивающие получение объективных результатов с допустимой погрешностью. В качестве основных практических и экспериментальных методов, методик и оборудования использовались рентгенофазовый анализ, синхронный термический анализ, электронно-микроскопический анализ, рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. Физико-механические свойства керамических материалов, а также исходных сырьевых компонентов оценивались согласно общепринятым методикам действующих ГОСТов.

## **Положения, выносимые на защиту.**

- положение о спекающем и минерализующем действии кордиерита, образующегося при 1250 -1300°C в составе сырьевых композиций глинистого сырья с серпентинитовой породой с магнезиально- глиноземистым модулем ( $MgO /Al_2O_3$ ), равным 0,06-0,08, и алюмосиликатным модулем ( $Al_2O_3/SiO_2$ ), равным 1,41- 1,60, обеспечивающее получение при 1450-1500°C керамики преимущественно муллитового состава.

- положение о расширении интервала спекания кордиеритовой керамики с 1350 до 1450°C с магнезиально- глиноземистым модулем  $MgO/Al_2O_3$ , равным 0,14 - 0,29, и алюмосиликатным модулем  $Al_2O_3/SiO_2$ , равным 0,72- 1,11 за счет образования муллита, что обеспечивает получение при 1375-1400°C керамики кордиерито-муллитового состава различной плотности в зависимости от состава.

- положение о зависимости фазового состава керамического материала от значения кальций-силикатного модуля  $CaO/SiO_2$  в композициях алюмосиликатного и техногенного сырья: при значениях модуля 0,1 - 0,3 образуется анортит, при значениях 0,4-1,0 – дополнительно образуется геленит, что нежелательно для керамики.

**Личный вклад автора** заключается в участии в планировании работы, обсуждении цели, задач и программы экспериментальных исследований; личном участии в обработке и интерпретации экспериментальных данных, обоб-

щении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов. Все экспериментальные результаты, приведенные в диссертации, получены автором лично или при его непосредственном участии. По результатам исследования автором подготовлены публикации, принято участие в апробации научных результатов работы.

#### **Степень достоверности результатов работы.**

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, основывается на применении отработанных и проверенных методик эксперимента с использованием аттестованных приборов, воспроизводимости результатов экспериментов, представлении основных положений работы в публикациях высокорейтинговых научных журналов и на научных конференциях.

#### **Апробация работы.**

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровней: XXVI Международном научном симпозиуме студентов и молодых ученых имени академика М.А. Усова (г. Томск, 2022); XXIII Международного научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулева (г. Томск, 2022), XXIV Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулёва и Н. М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А. В. Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 г.

#### **Публикации.**

По материалам выполненных исследований опубликовано 11 научных работ, в том числе 5 статей, рекомендованных ВАК, 4 из которых индексируются в базах Scopus и WoS.

#### **Структура диссертации работы.**

Диссертационная работа изложена на 170 страницах основного текста, содержит 58 рисунков, 38 таблицы; состоит из введения, пяти глав, основных выводов, заключения, списка литературы, содержащего 112 источников и 3 приложения.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность и степень разработанности тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы, научная и практическая значимость результатов работы.

**В первой главе** (*Современные представления о физико-химических и технологических процессах формирования высокопрочных керамических материалов на основе природного и техногенного сырья*) описываются состояние и перспективы развития технологий отечественной керамики в современных условиях. Рассматриваются технологические особенности получения керамических материалов, общие сведения о видах и свойствах керамических материалов и требования к ним, анализируются проблемы сырьевой базы для

получения высококачественных керамических материалов, перспективы использование промышленных отходов металлургического и топливно-энергетического комплексов в технологиях высококачественных керамических материалов, пути и способы управления процессами минералообразования в системах с использованием природных и техногенных сырьевых материалов. На основании анализа проведенного литературного обзора сформулированы цели и задачи исследования.

**Во второй главе (Общая характеристика сырьевых материалов, методы исследования и методология работы)** излагаются результаты исследования химико-минералогического составов и технологических свойств природного сырья (огнеупорной глинистой породы Латненского месторождения Воронежской области и серпентинитовой породы Орско-Халиловского месторождения) и техногенных отходов – золы-уноса (отхода от сжигания экибастузских углей) и металлургического шлака сталелитейного производства.

При изучении физико-химических и технологических свойств сырьевых материалов, масс и готовых изделий, а также процессов фазообразования в исследуемых объектах при нагревании в работе применялись физико-химические методы исследования: рентгеновский анализ (ДРОН-3М), комплексный термический анализ (термоанализатор фирмы «Шимадзу» и дифференциально-сканирующий калориметр), оптическая и электронная микроскопия (SEM «НИТАСНИ S-570», РЭМ JSM-840 фирмы «Jeol») и др. Приводятся и обосновываются методология работы и структурно-методологическая схема, позволяющие представить логику и этапы исследования.

В качестве природного алюмосиликатного сырья для синтеза муллитокордиеритовых композиций применялась огнеупорная *глинистая* порода Латненского месторождения, которая по химическому составу (таблица 1) является основным ( $Al_2O_3$  – 36,9 % в прокаленном состоянии) глинистым сырьем со средним содержанием красящих оксидов (до 3,5%  $Fe_2O_3+TiO_2$ ). По минералогическому составу представляет каолинитовую глину (с содержанием каолинита до 66 %) с небольшой примесью в глинистой части гидрослюда в виде иллита (4%), с высоким содержанием свободного кварца (23,5%).

Таблица 1 – Химический состав исследуемого сырья

Вид сырья	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	Δ <sub>тпрк</sub>
глина	50,56	32,11	1,72	1,49	0,57	0,25	0,22	0,10	0,01	12,97
	58,09	36,90	1,98	1,71	0,65	0,29	0,25	0,12	0,01	-
серпентинит	40,65	0,65	0,03	7,24	0,09	35,06	0,09	0,01	0,07	16,17
	48,49	0,78	0,04	8,64	0,11	41,82	0,11	0,01	0,08	-
зола-унос	47,37	28,49	0,96	11,82	2,19	3,35	0,42	0,35	2,65	2,39
	48,53	29,19	0,99	12,11	2,26	3,43	0,43	0,35	2,71	-
стальной шлак	17,67	7,82	0,68	21,51	35,43	8,09	0,09	0,51	4,73	3,47
	18,33	8,10	0,70	22,28	36,70	8,38	0,09	0,52	4,90	-

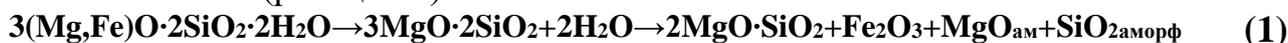
В качестве природного магнезиосиликатного сырья для синтеза кордиерита и его композиций с муллитом в работе использовалась *серпентинитовая* порода Орско-Халиловского месторождения с высоким содержанием оксида магния (41,8 мас.%) и высоким содержанием оксида железа (8,64% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в прокаленном состоянии. По минералогическому составу сложена хризотилом с примесью магнезита.

В качестве техногенного сырьевого компонента для получения кальций-алюмосиликатной керамики опробовалась *зола-унос* от сгорания твердого топлива, сложенная спекшимися конгломератами изометрической и вытянутой формы, размером от 150 до 250 мкм, неизометрическими агрегатами длиной 70–100 мкм и шириной 20–30 мкм, а также округлыми частицами, размером от 25 до 95-100 мкм, близкими к форме шара, которые имеют полую структуру и оплавленную поверхность с многочисленными припекшимися частицами. По химическому составу зола-унос представляет собой разновидность кислых зол с низким содержанием оксида кальция (2,26 % CaO) и высоким содержанием оксида алюминия (29,19 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и железа (III) (12,11 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). По фазовому составу исследуемая зола-уноса в исходном состоянии представляет собой материал со значительным содержанием стеклофазы, в кристаллической части рентгенографически диагностируются муллит, кварц и гематит.

Другим техногенным сырьем для получения кальцийсодержащей керамики явился стальной *шлак*, представляющий собой тонкодисперсный порошок серого цвета. По химическому составу (таблица 1) исследуемый шлак представлен, в основном, оксидами кальция (35,33 %), железа (21,45 %), кремния (17,62 %) и алюминия (7,80 %), сумма которых составляет более 80%. По минералогическому составу сложен портландитом, окерманитом, тоберморитом и двухкальциевым гидросиликатом. Аллюминатная, магнезиальная и железистая составляющие представлены однокальциевым аллюминатом, энстатитом и однокальциевым ферритом.

В третьей главе (*Исследование процессов фазо- и структурообразования, протекающих при нагревании природных и техногенных сырьевых компонентов*) рассматриваются вопросы исследования поведения используемого природного и вторичного сырья при их нагревании.

Согласно рентгеновским исследованиям физико-химические процессы при обжиге исследуемой *серпентинитовой породы* в диапазоне температур 600–1500 °С можно условно разделить на два типа: низкотемпературные процессы (до 1000 °С) и высокотемпературные процессы – выше 1000 °С. К низкотемпературным процессам относится процесс термического разложения серпентина, который завершается к 700°С с выделением из структуры серпентина оксида железа в форме гематита и началом кристаллизации форстерита (реакция 1). При этой же температуре завершается процесс декарбонизации примесного магнезита (реакция 2):



Оксид магния, выделяющийся из магнезита при 700 °С, образуется в виде каустического магнезита (в аморфной реакционноактивной форме).

При достижении температуры обжига 800–900 °С установлено начало синтеза энстатита из аморфных составляющих:



Высокотемпературные физико-химические процессы при нагреве серпентинита от 1000 до 1500 °С связаны, в основном, с процессом дальнейшей кристаллизации основных кристаллических фаз – форстерита и энстатита. Следует отметить, что рефлексы оксида железа в форме гематита сохраняются на дифрактограмме серпентинита, прокаленного до 1000°С, и полностью исчезают при температурах 1200–1500 °С, что, скорее всего, связано с растворением оксида железа в силикатном расплаве, образовавшемся при этих температурах. Внешне это проявляется в изменении цвета образцов от красно-коричневого до серо-черного. Уменьшение содержания энстатита в серпентините при нагреве от 1200 до 1500 °С может быть связано с его взаимодействием с оксидом магния, выделяющимся при разложении примесного магнезита с образованием форстерита:

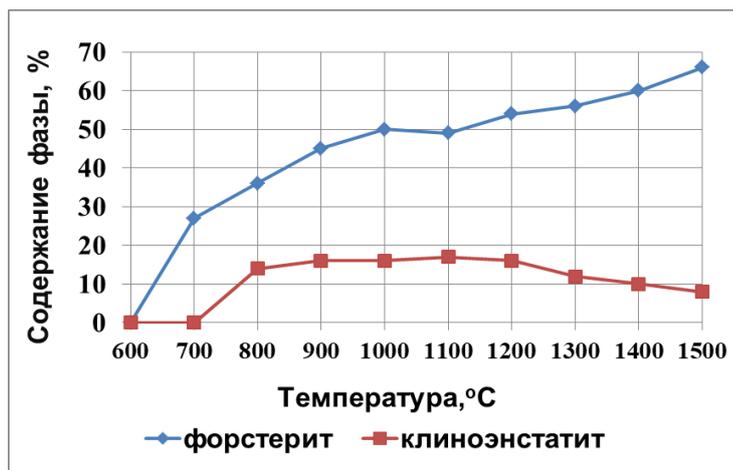


Рисунок 1 – Содержание форстерита и энстатита, образующихся в продуктах обжига при 600–1500 °С

Это приводит к увеличению общего содержания форстерита с 50 мас. % (при 1100 °С) до 60–65 мас.% и снижению содержания энстатита с 18 мас.% (при 1100 °С) до 9 мас.% при температурах 1400–1500 °С (рисунок 1).

Исследование физико-механических свойств, обожженных образцов показало, что спекание исследуемого серпентинита в состоянии неповрежденной структуры (в кусках) завершается к 1300 °С (до 2 %

водопоглощения). В случае серпентинита с разрушенной природной структурой (в виде прессованных образцов из измельченного серпентинита) процесс спекания образцов начинается при 1000 °С и также, как и в случае неразрушенной структуры, завершается к 1300 °С. Наибольшая прочность на сжатие прессованных образцов (347 МПа) достигается при температуре 1300 °С.

Исследование рентгеновским методом процессов фазообразования при нагревании исходных *техногенных* компонентов показало, что минералогический состав кристаллической части исследуемой *зола-уноса*, обожженной при 1000-1300 °С, представлен исходными минералами - муллитом  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и

гематитом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , а также образовавшимися в процессе обжига новыми фазами - кристобалитом  $\text{SiO}_2$  (как за счет трансформации исходного кварца, так и за счет кристаллизации при обжиге стеклофазы золы) и анортитом  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ .

Оценка физико-механических свойств образцов полусухого прессования из тонкоизмельченной исходной золы-уноса, обожженных в интервале температур 1000–1300 °С, свидетельствует о достижении наибольшей прочности на сжатие (до 94 МПа) при достаточно высокой температуре 1300 °С (водопоглощение 10,2%). Поэтому *для повышения механической прочности на сжатие более 95 МПа образцов полусухого прессования и для снижения температуры их обжига необходимо активировать процесс спекания исследуемой золы-уноса*. Это можно сделать разными способами: предварительной термической обработкой алюмосиликатной золы-уноса при 1200 °С (чтобы кристаллизация стеклофазы с образованием кристобалита протекала в сырье, а не в готовом изделии), повышением температуры обжига выше 1300 °С, подбором спекающих добавок.

Исследование структурно-фазовых изменений при нагревании *металлургического шлака* показало, что образцы полусухого прессования, обожженные при 1000°С, отличаются высокой пористостью, незначительной прочностью, но сохраняют свою целостность. При нагревании до 1100°С они покрываются сетью трещин, а, начиная с 1150°С, полностью рассыпаются в тонкодисперсный порошок. Причины такого поведения кроются в изменениях фазового состава шлака при нагреве, а именно, в образовании двухкальциевого силиката в процессе дегидратации исходного двухкальциевого гидросиликата  $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а также за счет реакции между ранее образовавшимся волластонитом  $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  с оксидом кальция  $\text{CaO}$ , образовавшимся при декарбонизации кальция:



Таким образом, к температуре 1300°С кристаллическая составляющая исследуемого шлака представлена смесью окерманита  $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , однокальциевого алюмината  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , энстатита  $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , и двухкальциевого силиката  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , полиморфизм которого при охлаждении формованных образцов обуславливает их полное рассыпание при обжиге выше 1100°С. В связи с этим, *в случае использования исследуемого шлака в керамических технологиях, необходимо перевести двухкальциевый силикат в другие минералы, безопасные с точки зрения сохранения целостности формованных образцов после обжига*.

**В главе 4 (Разработка составов и технологии получения керамических материалов на основе композиций системы «муллит-кордиерит»)** рассматриваются вопросы синтеза муллита и кордиерита и их композиций из глино-серпентинитовых сырьевых смесей с подшихтовкой техническим глиноземом, а также отработка технологических режимов получения керамики с различным соотношением основных кристаллических фаз - муллита и кордиерита.

Все исследуемые композиции подразделялись на два типа. Первый тип – сырьевые смеси, обеспечивающие получение проектируемой керамики с доминированием кордиерита над муллитом (т.н. кордиерито-муллитовые композиции). Второй тип композиций – для получения керамики, в которой муллит будет являться основной кристаллической фазой, а кордиерит – в подчиненном количестве (т.н. муллито-кордиеритовые композиции).

При выборе композиций первого типа ставилась задача расширения интервала спекания и упрочнения керамических материалов на основе кордиерита за счет формирования в однократном обжиге сопутствующей огнеупорной кристаллической фазы в виде муллита. При выборе сырьевых композиций второго типа ориентировались на создание термостойких керамических материалов за счет синтеза кордиерита в смеси с муллитом в однократном обжиге.

Проектирование составов керамических масс основывалось на расчетном методе. Задавалось молярное соотношение кордиерита и муллита в проектируемой керамике, на основании соответствующих химических реакций синтеза этих фаз рассчитывалось необходимое количество исходного сырья (термообработанных серпентинита, огнеупорной глины и технического глинозема).

В случае смесей для получения *кордиерито-муллитовой керамики* задавались варьированием молярного соотношения кордиерит: муллит от 10:1 до 1:1, что соответствует содержанию кордиерита в проектируемой двухфазной керамике от 93 до 58 мас. %.

Теоретическое рассмотрение поведения исследуемых смесей в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (рисунок 2, А) с построением кривых плавкости (рисунок 2, Б) показало, что присутствие муллита расширяет интервал спекания композиций для получения кордиерито-муллитовой керамики, повышая температуру появления эвтектического расплава с  $1355^\circ C$  (кордиеритовый состав K1M0) до  $1450^\circ C$  (составы K10M1 – K1M1) и снижая содержание эвтектических расплавов при  $1450^\circ C$  с 80 до 35%.

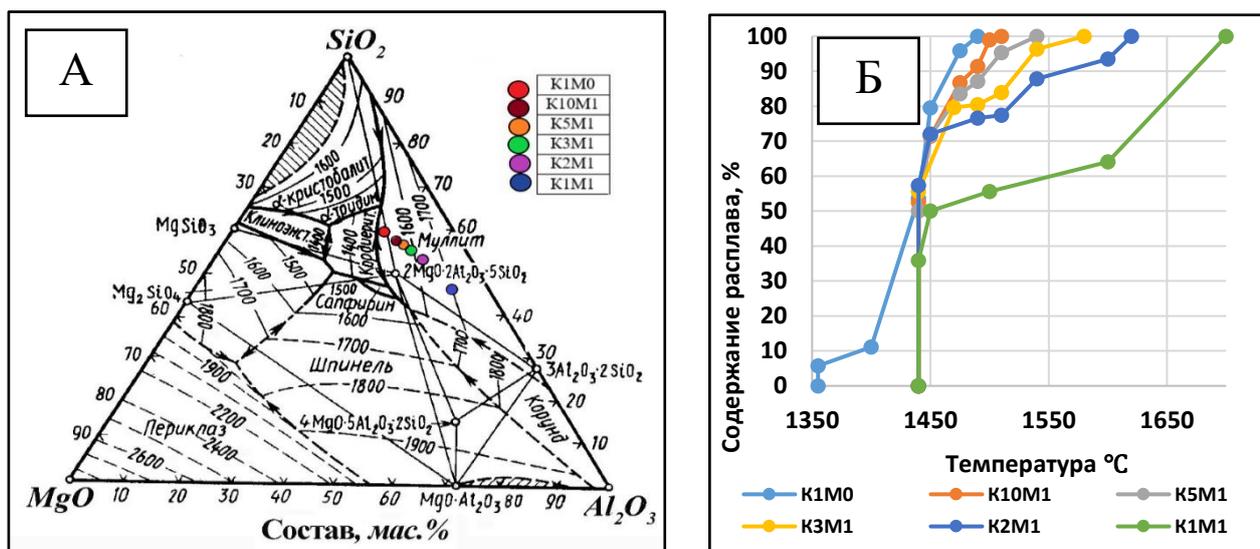
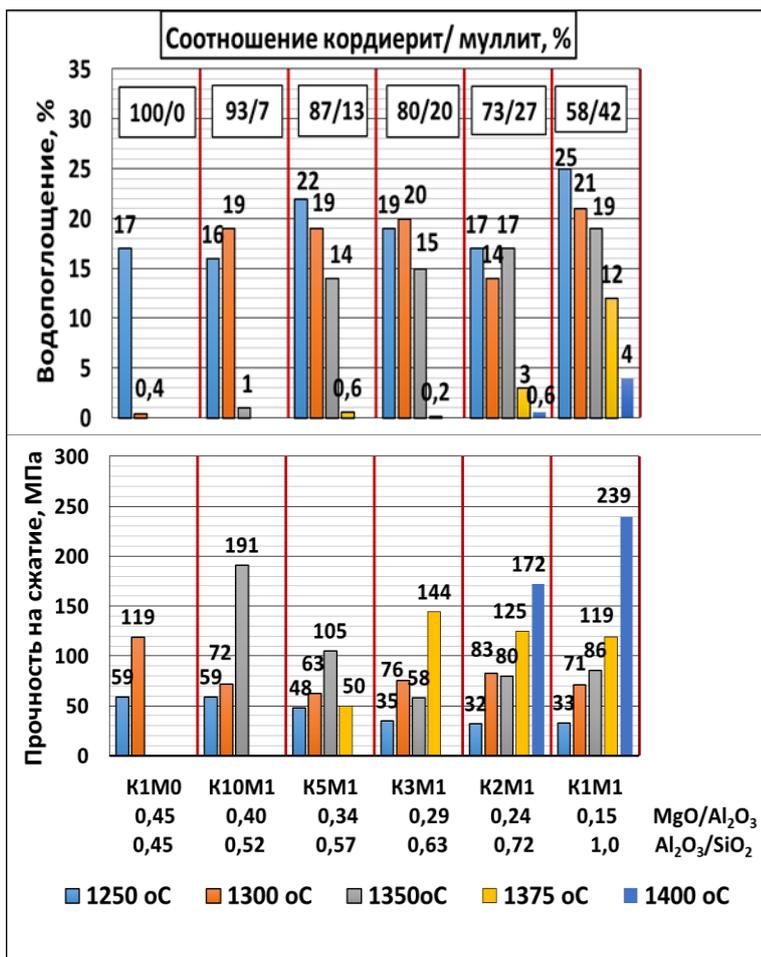


Рисунок 2 – Области расположения (А) и кривые плавкости (Б) исследуемых смесей для кордиерито-муллитовой керамики в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$



**Рисунок 3 – Гистограмма изменения свойств образцов из кордиерито-муллитовых композиций от состава и температуры обжига**

смеси состава K10M1 - с 1300 до 1350°C, обеспечивая получение образцов с водопоглощением 1% и прочностью на сжатие 192 МПа, а образцы из смеси состава K5M1- K2M1 можно безопасно обжигать, не боясь пережога, вплоть до 1375°C.

Проведенные исследования позволяют определиться с оптимальными составами и технологическими режимами получения кордиерито-муллитовой керамики на основе исследуемого сырья. Установленная высокая прочность на сжатие (от 144 до 239 МПа) при температуре обжига 1350 -1400°C образцов полусухого прессования кордиерито-муллитового состава с заданным содержанием муллита от 7 до 40 % свидетельствует о целесообразности и перспективности их использования для получения высокопрочного керамического материала.

В случае композиций для получения **керамики муллитокордиеритового** состава задаваемое молярное соотношение муллит : кордиерит варьировалось от 11:1 до 1:1, что соответствует содержанию муллита в проектируемой двухфазной керамике от 89 % мас. до 42 % мас.

Оценка физико-механических свойств, образцов из исследуемых смесей для кордиерито-муллитовой керамики, обожженных при 1250-1400°C, подтвердила сведения о коротком интервале спекания кордиерита (состав K1M0), поскольку при температуре обжига 1250°C водопоглощение образцов полусухого прессования составляет 17%, а при 1300°C уже наблюдается явление пережога (рисунок 3). Переход от кордиеритового состава K1M0 к композициям для керамики с кордиерито-муллитовым фазовым составом с запланированным содержанием муллита 7% (состав K10M1) и 15% (состав K5M1) сопровождается расширением интервала спекания образцов полусухого прессования из этих композиций. В частности, в случае

Теоретический анализ характера процессов, протекающих в исследуемых композициях в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  (рисунок 4, А), показал, что в составах исследуемых керамических масс кордиерит будет плавиться первым, тем самым способствовать спеканию образцов из исследуемых муллито-кордиеритовых композиций. Появление эвтектических расплавов при температуре  $1450^\circ C$  во всех смесях системы «муллит-кордиерит», независимо от запланированного соотношения в них кордиерита и муллита, несомненно окажет влияние как процесс синтеза вторичного муллита, так и на спекание образцов из этих смесей.

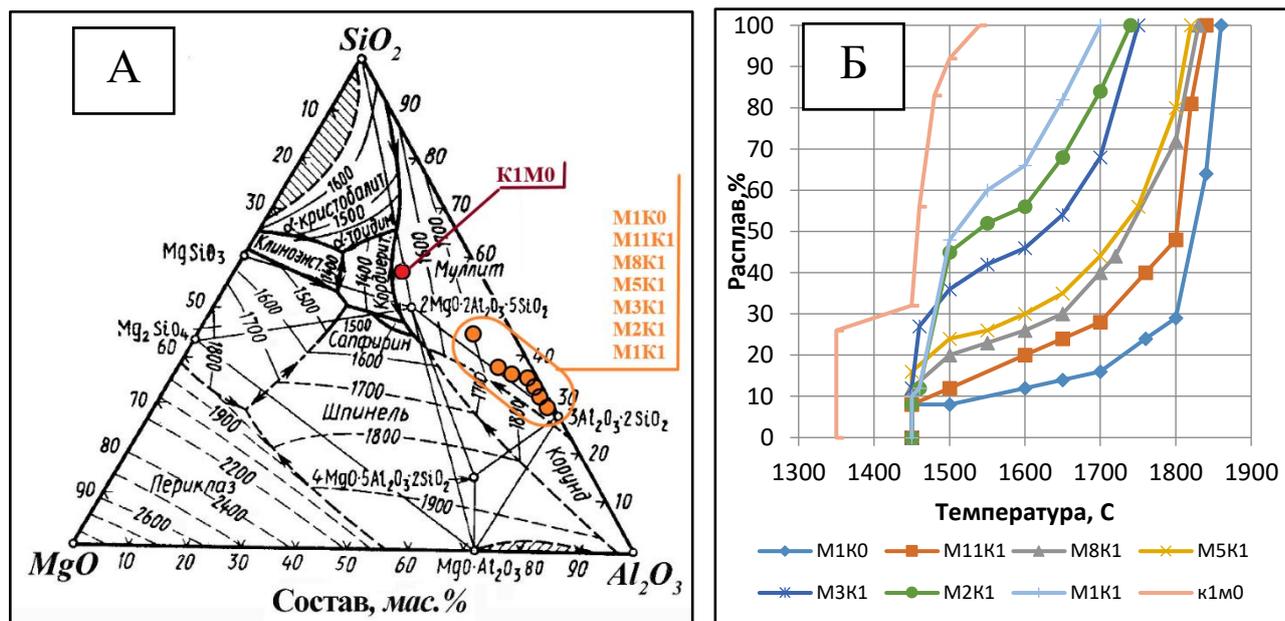


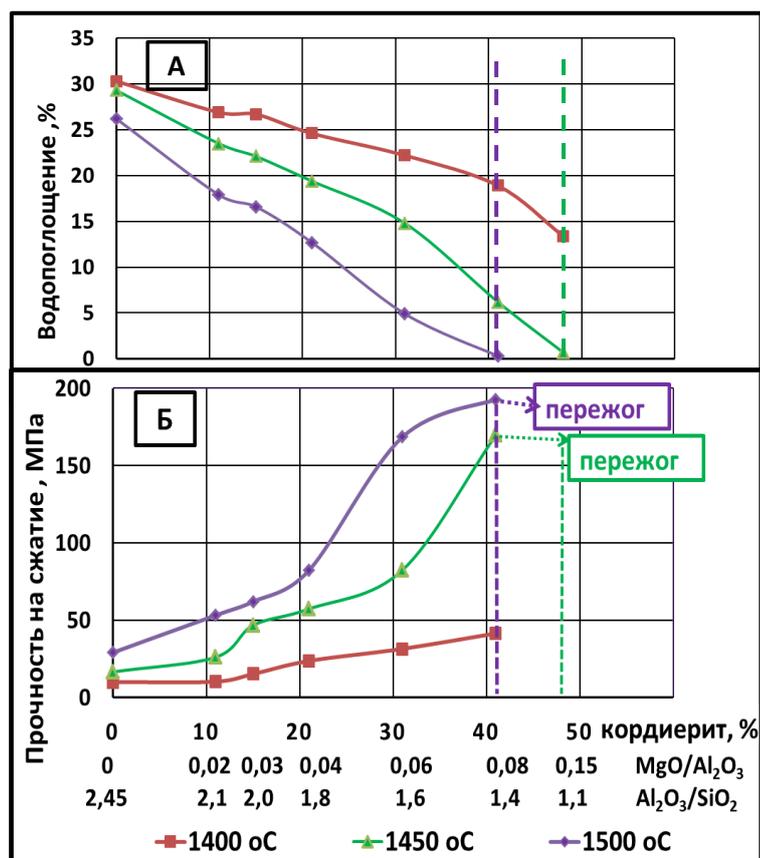
Рисунок 4 – Области расположения исследуемых составов (А) и кривые плавкости исследуемых смесей (Б) для получения муллито- кордиеритовой керамики в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Согласно рентгеновским исследованиям продуктов термообработки исследуемых смесей при  $1400^\circ C$  установлено, что в зависимости от состава и температурного режима обжига основными кристаллическими фазами, фиксируемыми в продуктах обжига образцов из муллито-кордиеритовых композиций, являются муллит, кордиерит, кристобалит и непрореагировавший корунд. При этом появление рефлексов кордиерита зафиксировано на дифрактограммах образцов, обожженных при температуре нагрева  $1400^\circ C$ , только начиная с композиции M8K1 с запланированным содержанием кордиерита в количестве 15%. При температуре обжига  $1450^\circ C$  в композициях с относительно невысоким запланированным содержанием кордиерита от 7 до 21% (композиции M11K1 – M5K1) рефлексы кордиерита отсутствуют. Это может быть связано с инконгруэнтным плавлением ранее образовавшегося кордиерита. Однако, в композициях с повышенным заданным содержанием кордиерита в M3K1-M2K1 (31 и 41% кордиерита соответственно) обнаружено наличие на дифрактограммах рефлексов кордиерита, который, по-видимому, не успел расплавиться при применяемых температурно-временных условиях обжига. При температуре обжига

1500°C на дифрактограммах всех исследуемых композиций диагностируются только рефлексы муллита, процесс синтеза которого полностью завершается, и все обожженные материалы исходного муллито-кордиеритового состава представляют собой керамические материалы муллитового типа.

Особенности процессов фазообразования в смесях для получения керамических материалов ожидаемой муллито-кордиеритовой природы определяют и специфику процесса спекания образцов из данных смесей.

Выявлено, что композиции с запланированным в их составе содержанием кордиеритовой фазы от 31 до 41 % достигают высоких показателей прочности (до 170 МПа) при температуре обжига 1450 -1500°C (рисунок 5). При



**Рисунок 5 – Изменение физико-механических свойств образцов из муллито-кордиеритовых композиций в зависимости от состава и температуры обжига: (А)-Водопоглощение, (Б)-Прочность на сжатие**

уменьшении заданного компонентным составом содержания кордиеритовой фазы, для получения соизмеримых показателей прочности требуется повышение температуры обжига керамики выше 1500°C. Функции кордиерита в составе композиций с муллитом при температуре обжига выше 1450°C сводятся к спекающему действию за счет собственного incongruentного плавления. Образовавшийся при разложении кордиерита муллит активирует процесс синтеза вторичного муллита, а реакционно-активный магнезиально-силикатный расплав обеспечивает активное протекание диффузионных процессов, тем самым увеличивая эффективность синтеза вторичного муллита.

Таким образом, в ходе исследований из проектируемых кордиерито-муллитовых композиций разработаны два

типа поликристаллической **кордиерито-муллитовой** керамики с содержанием кордиерита 30 – 60 %, муллита 0 – 30 %: а) *плотноспеченной* с водопоглощением 0 – 4 % и прочностью на сжатие 125 -235 МПа при температуре обжига 1350-1400°C и б) *пористой* с водопоглощением 12 - 20% и прочностью на сжатие 60 – 120 МПа при температуре 1250 – 1350 °C.

Что касается **муллито-кордиеритовых** композиций, то при температурах 1400-1450 °C формируется **пористая муллито-кордиеритовая** керамика с со-

держанием муллита 47-80 %, кордиерита 16-25% с водопоглощением 13 – 25 % и прочностью на сжатие 25 – 80 МПа, а при температуре 1400-1450<sup>0</sup>С **плотно-спеченная муллитовая** керамика с содержанием муллита 65-75 % с водопоглощением 0 – 6% и прочностью при сжатии 170 -193 МПа.

**Плотная** керамика кордиерито-муллитового состава перспективна для использования в качестве огневого припаса с температурой службы до 1300<sup>0</sup>С (плиты, полки (лещадки), стойки и др.), а муллитового состава –как огнеупорный материал с температурой службы 1400 -1450<sup>0</sup>С.

**Пористая** керамика обоих типов разработанных керамических материалов перспективна для для очистки горячих газов, а также как носителей катализаторов.

Результаты, полученные при разработки керамических материалов кордиерито-муллитовых составов, апробировались в технологии получения гранулированного материала (керамического пропанта), включающей операции предварительной термоподготовки сырья (серпентинит – при 1300<sup>0</sup>С, огнеупорная глина – при 1000<sup>0</sup>С), тонкого измельчения сырья (менее 0,063 мм), гомогенизации смеси, грануляции в турболопастном грануляторе, обжига высушенного гранулята при температуре 1350-1375 °С. Из всего перечня исследуемых композиций была выбрана композиция К10М1 (с проектируемым фазовым составом 93,2 мас.% кордиерита и 6,8 мас.% муллита) из-за приемлемой температуры обжига (1350<sup>0</sup>С) и высоких показателей прочности пресованных изделий (с прочностью на сжатие до 192 МПа). Был получен легковесный магний-алюмосиликатный пропант с насыпной плотностью до 1,25 г/см<sup>3</sup>, выдерживающий напряжение сжатия до 34,5 МПа.

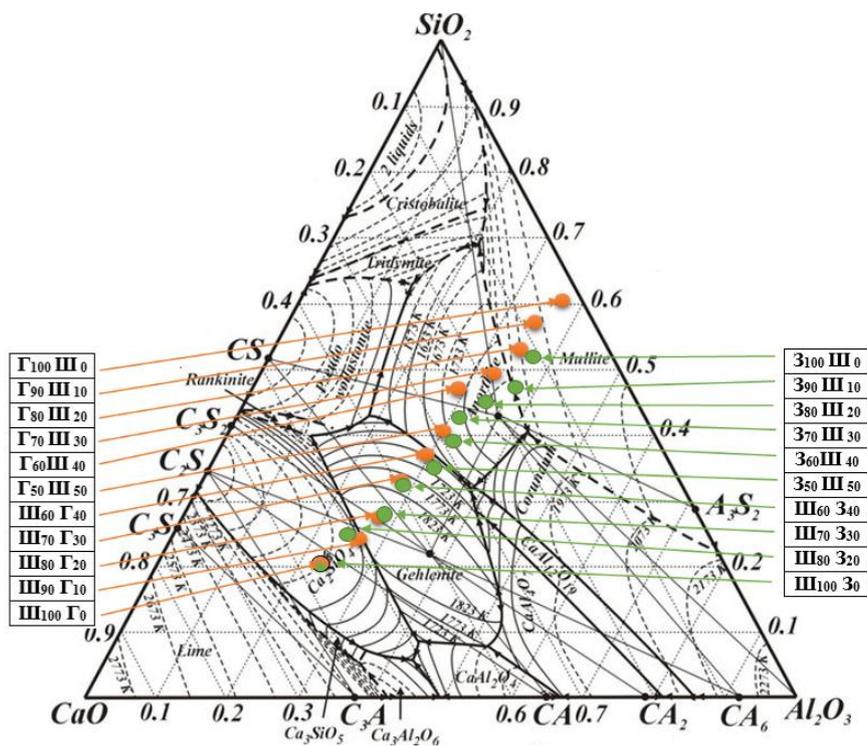
**В главе 5 (Разработка составов и технологии керамических материалов с анортитовой кристаллической фазой с использованием техногенного сырья)** приводятся результаты исследований по установлению возможности применения техногенных отходов кальций-железо-силикатного состава (стального шлака и алюмосиликатной золы-уноса от сгорания экибастузских углей) для получения керамических материалов с анортитовой кристаллической фазой.

Исследование возможности применения стального шлака (от 10 до 90%) в керамических технологиях проводилось в двух направлениях:

- в композициях шлака с природным алюмосиликатным сырьем - огнеупорной глиной каолинитового состава,
- в композициях шлака с техногенным алюмосиликатным сырьем - золо-содержащим сырьем.

Теоретическое прогнозирование процессов, протекающих в исследуемых композициях в системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> (рисунок 6), выявило, что во всех смесях, в которых основным компонентом является алюмосиликатный компонент независимо от его вида (огнеупорная глина или зола-унос), добавки стального шлака в количестве 10 – 50 % (смеси Г<sub>90</sub>Ш<sub>10</sub> – Г<sub>50</sub>Ш<sub>50</sub> и З<sub>100</sub>Ш<sub>0</sub> -З<sub>50</sub>Ш<sub>50</sub>) будут активировать процесс спекания огнеупорной глины и золы за счет флюсующего действия вносимого с этими компонентами оксида железа с образованием ке-

раммических материалов преимущественно муллитового (с 10 - 20 % шлака или золы) и анортитового (30 - 50 % шлака или золы) составов.



**Рисунок 6 – Области расположения исследуемых составов глины и золы со шлаком на диаграмме состояния системы  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$**

В композициях «стальной шлак – алюмосиликатный компонент», основой которых является стальной шлак, применение добавок огнеупорной глины или золы-уноса в количестве 10 – 40 % (смеси Ш<sub>90</sub>Г<sub>10</sub> – Ш<sub>60</sub>Г<sub>40</sub> и Ш<sub>90</sub>З<sub>10</sub> – Ш<sub>90</sub>З<sub>10</sub>) позволит снизить не только температуру появления эвтектических расплавов от 1335°C (без добавок) до 1265°C (с добавкой

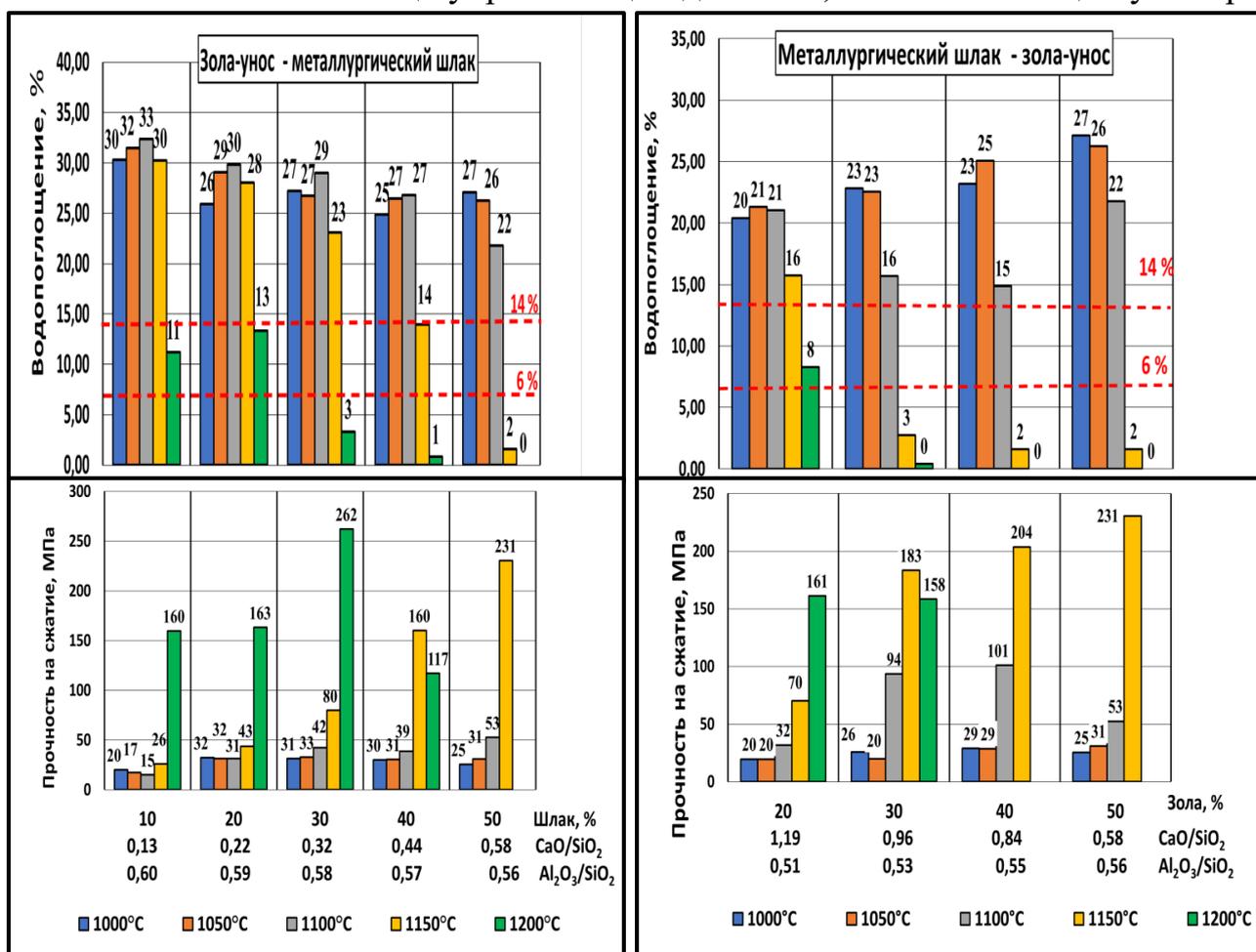
глины или золы 30-50%), а также температуру полного плавления этих смесей от 1700 до 1375°C, переводя их в категорию тугоплавких (с 10- 30% огнеупорной глины или золы) и легкоплавких (с 40% огнеупорной глины или золы) керамических материалов геленит-анортитового состава.

Экспериментальные исследования процесса спекания образцов полусухого прессования из смесей «огнеупорная глина - стальной шлак» и «зола-унос – стальной шлак» показали практически тождественные результаты.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что повышение температуры обжига с 1000 до 1200 °C образцов полусухого прессования как из огнеупорной глины, так и из золы-уноса без добавок исследуемого шлака сопровождается их спеканием со снижением величины водопоглощения с 31 до 19% (в случае золы) и с 21 до 15% (в случае глины) и обеспечением прочности на сжатие до 55 МПа при 1200°C.

Активирующее действие добавок шлака на спекаемость образцов из глины (или золы –уноса) начинает активно проявляться при содержании шлака 10-30% только температуре 1200°C, обеспечивая прочность на сжатие от 97 МПа (в случае глины) до 160-260 МПа (в случае золы) при водопоглощении образцов от 13 до 3% (рисунок 7). В случае композиций стального шлака с добавками золы (или тугоплавкой глины), как и прогнозировалось теоретически, эти добавки во всем диапазоне применяемых содержаний (от 20 до 50 %) и применяемых температур обжига (1050–1200°C) не только устраняют явление само-

произвольного разрушения при обжиге образцов из исходного стального шлака, но и оказывают спекающе-упрочняющее действие, обеспечивающее уже при



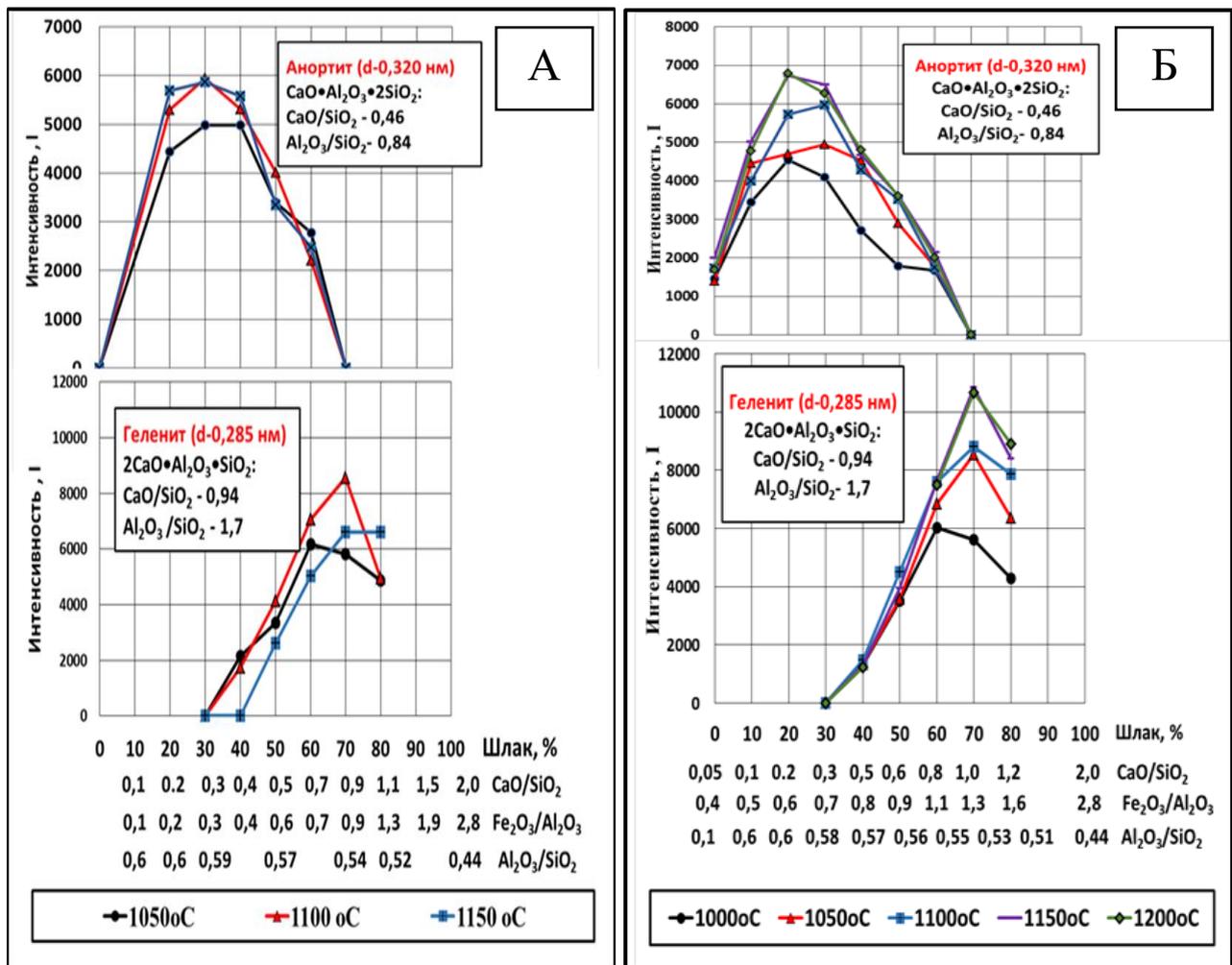
**Рисунок 7 – Гистограмма изменения физико-механических свойств образцов полусухого прессования из композиций «металлургический шлак – зола-унос», обожженных при 1000–1200 °С**

1150°C формирование плотноспеченных структур с водопоглощением до 2-3% и прочностью на сжатие от 180 до 230 МПа (рисунок 7).

Объяснение этим изменениям следует искать в изучении физико-химических процессов, происходящих при обжиге образцов из этих составов.

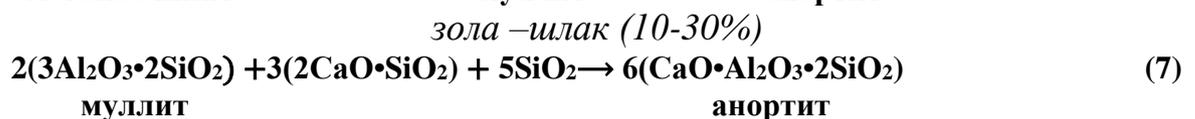
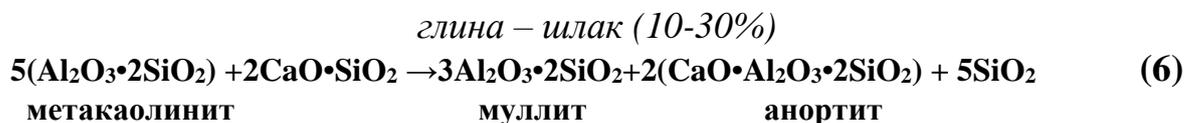
Рентгенографически выявлено, что в случае композиций, в которых основой является алюмосиликатный компонент (огнеупорная глина или зола-унос), а в качестве добавки используется стальной шлак, даже при минимальном содержании стального шлака (10 мас. %), начиная уже с 1000°C, помимо рефлексов кварца (примеси в глине), крестобалита и муллита (образующихся при термической диссоциации каолинита) фиксируется наличие рефлексов анортита (рисунок 8).

Сохранение целостности формованных образцов из всех изученных смесей золы или огнеупорной глины с добавками стального шлака, а также отсутствие рефлексов двухкальциевого силиката на рентгенограммах свидетельствует о том, что образование анортита происходит за счет реакции между каолини-



**Рисунок 8 – Влияние состава и температуры обжига на синтез анортита и геленита в исследуемых композициях огнеупорной глины (А) и золы-уноса (Б) со стальным шлаком**

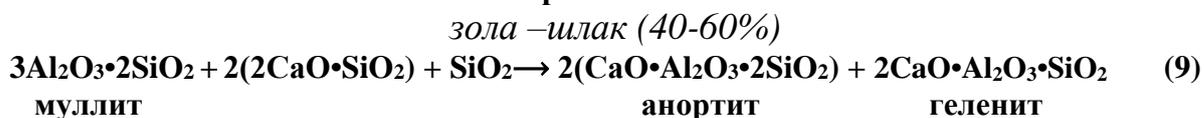
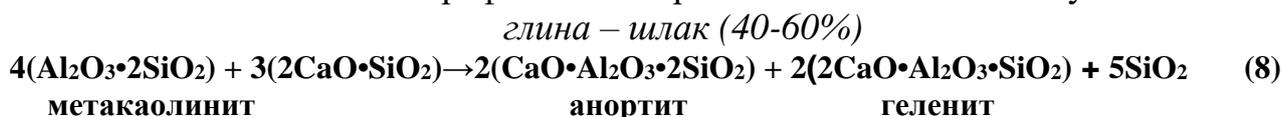
том и двухкальциевым силикатом (в случае глины, реакция 6) или между муллитом (из золы, реакция 7) и двухкальциевым силикатом (из шлака) по реакциям:



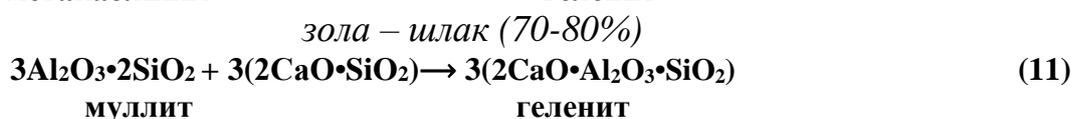
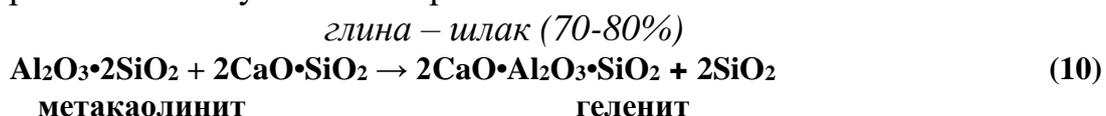
Увеличение содержания добавок стального шлака до 20 - 30% при всех применяемых температурах обжига наряду с уменьшением интенсивности рефлексов кварца и кристобалита обеспечивает увеличение интенсивности рефлексов анортита.

При дальнейшем увеличении содержания вносимого стального шлака в огнеупорную глину до 40–50 % рефлекс муллита исчезают, появляются и уве-

личивается интенсивность рефлексов геленита, что приводит к изменению соотношения интенсивностей рефлексов анортита и геленита в пользу геленита:



Дальнейшее повышение содержания вводимого шлака к глине (или к золе) до 70 % и более обуславливает синтез единственной кристаллической фазы – геленита при полном отсутствии анортита.



Таким образом, при добавке шлака к огнеупорной глине (или алюмосиликатной золе) в количестве 10-30% при температурах обжига 1000-1200°C образуется анортитовая керамика, при добавках шлака 40-60% - керамика анортито-геленитового состава, при добавках шлака более 60% - керамика с геленитовой кристаллической фазой.

Физико-механические испытания обожженных образцов из анализируемых композиций показали, что композиции как золы-уноса, так и огнеупорной глины с добавками металлургического шлака от 10 до 50 % при температуре обжига 1150-1200 °С образуют высокопрочные керамические структуры с прочностью на сжатие от 97 до 260 МПа, с водопоглощением от 1,0 до 14,0%, что определяет их перспективность для получения по полусухой технологии высокопрочной анортитсодержащей керамики широкого спектра назначения - конструкционной (стеновой) и отделочной строительной керамики, клинкерной строительной керамики, клинкерной мостовой керамики.

Опробование композиции на основе огнеупорной глины (60%) со стальным шлаком (40%) в технологии керамических пропантов позволило получить при температуре обжига 1200°C новый тип легковесного кальций-алюмосиликатного керамического пропанта с анортито-геленитовой кристаллической фазой с насыпной плотностью до 1,24-1,32 г/см<sup>3</sup>, выдерживающего напряжения сжатия до 34,5 МПа.

В **Заключении** приведены основные итоги диссертационной работы и обозначены перспективы дальнейших исследований.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Спекание орско-халиловской серпентинитовой породы завершается при 1300°C с формированием форстерита  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (55%), и энстатита  $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  (10%), обеспечивая образование высокопрочных структур с прочностью на сжатие не менее 320 МПа. Повышение температуры обжига серпентинита выше 1300 °С нецелесообразно из-за потери продуктами его разложения

(энстатитом и форстеритом) реакционной активности, необходимой для синтеза новых соединений.

2. Физико-механические свойства керамики из композиций системы «муллито-кордиерит» с использованием в качестве магний-силикатного сырьевого компонента серпентинитовой породы определяются компонентным составом керамической массы (задаваемым соотношением между муллито и кордиеритом), способом подготовки сырья и условиями предварительной его термообработки, а также температурным режимом обжига формованных образцов.

3. В композициях для получения керамики муллито-кордиеритового состава (с проектируемым содержанием кордиерита 31-41% в смеси с муллито) на основе смесей серпентинитовой породы с огнеупорной глиной установлено спекающе-минерализующее действие кордиерита при температуре 1450-1500°C за счет его инконгруэнтного плавления. Выделившийся при разложении кордиерита муллит выполняет функции затравки в синтезе вторичного муллита, а образующийся расплав магний-силикатного состава активизирует жидкофазное спекание, что в совокупности обеспечивает получение керамики муллито-кордиеритового состава с прочностью на сжатие до 170 МПа.

4. В композициях для получения керамики кордиерито-муллитового состава (с проектируемым содержанием муллита от 7 до 40 %) функции синтезируемого при 1350-1400°C муллита сводятся к расширению интервала спекания и к повышению прочности образцов полусухого прессования, что позволило получить плотноспеченную кордиерито-муллитовую керамику с прочностью на сжатие от 144 до 239 МПа, перспективную для использования в технологии высокопрочной термостойкой керамики разнообразного назначения, включая керамические пропанты.

5. Термообработка при температуре выше 1000°C стального шлака преимущественно кальций (35,33 % CaO) -железо (21,45% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) –силикатного (17,62% SiO<sub>2</sub>) состава, сопровождается синтезом двухкальциевого силиката, полиморфизм которого при охлаждении вызывает полное разрушение формованных образцов. Использование стальных шлаков для производства керамических материалов возможно только путем перевода двухкальциевого силиката в другие кальцийсодержащие минералы, безопасные с точки зрения сохранения целостности формованных образцов.

6. Зола-уноса представляет собой железосодержащую (12,11% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) алюмосиликатную (29,19 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) разновидность техногенного сырья высокотемпературного спекания с температурой полного спекания (до водопоглощения не более 5 %) выше 1300 °С, способную образовывать керамические структуры муллито-кristобалито-анортитового состава при температуре 1200°C с прочностью на сжатие до 80 МПа, и муллито-кristобалитового состава – при 1300°C с прочностью на сжатие до 95МПа.

7. Разработаны составы керамических масс из композиций огнеупорной глины с добавками металлургического шлака от 30 до 40 % при температуре обжига 1175 – 1200°C, обеспечивающие производство высокопрочной анортитовой керамики (с водопоглощением от 2,8 до 13,4 % и прочностью на сжа-

тие до 200 МПа) широкого спектра назначения, включая керамические пропанты.

8. Из композиций алюмосиликатной золы со стальным шлаком разработаны составы керамических материалов анортитового состава (с добавкой шлака 10-30%) различной степени плотности: пористых (с водопоглощением до 11-13% и прочностью не менее 160 МПа) и плотноспеченных (с водопоглощением не более 3% и прочностью до 260 МПа) при температуре обжига 1150-1200°C. Области применения разработанной керамики - конструкционная (стенная) и отделочная строительная керамика, клинкерная строительная керамика, клинкерная мостовая керамика.

9. Использование композиции огнеупорной глины (60%) со стальным шлаком (40%) позволяет получить при пониженной температуре обжига (1200 °С) новый вид легковесного кальций-алюмосиликатного пропанта с анортитовой кристаллической фазой, с насыпной плотностью 1,24-1,32 г/см<sup>3</sup>, способные выдерживать пластовые давления сжатия до 34,5 МПа (5000 psi).

10. Использование сырьевой композиции серпентинита с огнеупорной глиной и техническим глиноземом (с запланированным содержанием 93% кордиерита и 7% муллита в составе керамики) позволяет получить при температуре 1300°C легковесный магнезиально-силикатный пропант с кордиеритовой кристаллической фазой, с насыпной плотностью 1,20 -1,25г/см<sup>3</sup>, способный выдерживать давления сжатия до 34,5 МПа (5000 psi).

## СПИСОК РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

### Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Vakalova T.V., *Sergeev N.P.*, Maksimova V.E., Rusinov P.G., Balamygin D.I. Improvement of sinterability and mechanical properties of magnesia-silicate ceramics with enstatite phase from mixtures of serpentinite with silica additives //Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 106, 86-102. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.014>
2. Vakalova T.V., Devyashina L.P., Sharafeev S.M., *Sergeev N.P.* Phase formation, structure and properties of light-weight aluminosilicate proppants based on clay-diabase and clay-granite binary mixes //Ceramics International, 2021, 47(11) 15282-15292. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.092>
3. Vakalova T.V., *Sergeev N.P.*, Tolegenov D.T. High-strength building ceramics based on fly ash – red mud mixtures //Magazine of Civil Engineering, 2023, 121(5), 12104. <https://doi.org/10.34910/MCE.121.4>
4. Sharafeev S.M., *Sergeev N.P.*, Mezhenin A.V. Magnesium and iron oxides influence on sintering processes and phase formation of anorthite ceramics based on natural raw materials // ChemChemTech, 2024, 67(4), 101–107.
5. Вакалова Т.В., *Сергеев Н.П.*, Толегенов Д.Т., Толегенова Д.Ж., Митина Н.А. Перспективы использования красного шлама для получения высокопрочной строительной керамики // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. — 2024. — Т. 26, № 2. — С. 171-183. — URL: <https://doi.org/10.31675/1607-1859-2024-26-2-171-184>

### Публикации в других изданиях:

1. **Сергеев Н. П.** Исследование процессов получения керамических материалов на основе сталеплавильного металлургического шлака //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков ЛП Кулёва и НМ Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора АВ Кравцова, Томск, 15-19 мая 2023 г. Т. 1. – Томский политехнический университет, 2023. – Т. 1. – С. 168-169.
2. Вакалова Т.В., **Сергеев Н.П.**, Толегенов Д.Т. Состояние и перспективы развития ресурсно-сырьевого потенциала технологий современных силикатных материалов //Проблемы геологии и освоения недр: труды XXVI Международного симпозиума имени академика МА Усова студентов и молодых учёных, посвященный 90-летию со дня рождения НМ Рассказова, 120-летию со дня рождения ЛЛ Халфина, 50-летию научных молодежных конференций имени академика М. А Усова, Томск, 4-8 апреля 2022 г. Т. 2. – Томский политехнический университет, 2022. – Т. 2. – С. 178-180
3. Платошина Е.А., Захарова Д.Д., **Сергеев Н.П.** Зола-унос от сгорания твердого топлива на северской ТЭЦ – сырье для получения керамических материалов. //Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах. Томск, 2022. С. 130-131.
4. **Сергеев Н. П.**, Толегенов Д. Т., Прохорова Д. М. Структурно-фазовые изменения при нагревании техногенных отходов химико-металлургического комплекса-стальных шлаков с АКП «KSP STEEL» (Республика Казахстан) //Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков ЛП Кулёва и НМ Кижнера, Томск, 16-19 мая 2022 г. Т. 1. – Томский политехнический университет, 2022. – Т. 1. – С. 151-152.
5. **Сергеев Н.П.**, Максимова В.В., Толегенов Д.Т. Исследование возможности использования золы-уноса от сгорания твердого топлива на Павлодарской ТЭЦ (Республика Казахстан) в керамических технологиях // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П.Кулева и Н.М. Кижнера. – 2022. - Том 1. – С. 148-149.
6. **Сергеев Н.П.**, Старикова Ю.А., Пащенко Н.В. Исследование процессов повышения прочности алюмосиликатной керамики на основе природного сырья // Проблемы геологии и освоения недр:труды XXIII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых учёных, посвященного 120-летию со дня рождения академика К.И. Сатпаева, 120-летию со дня рождения профессора К.В. Радугина. 2019. С. 403-404.