

На правах рукописи

ШИЛЬЦИНА Антонида Даниловна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ
И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ
ИЗ ГРУБОЗЕРНИСТЫХ МАСС**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

Томск - 2004

Работа выполнена на кафедре промышленного и гражданского строительства Хакасского технического института–филиала Красноярского государственного технического университета и на кафедре технологии силикатов Томского политехнического университета

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор

Верещагин В.И.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

Семериков И.С.
Козик В.В.
Бурученко А.Е.

Ведущая организация: Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск

Защита состоится “14” декабря 2004 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30, корпус 2, ауд. 117.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан “5” ноября 2004 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
Кандидат технических наук

Т.С. Петровская

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Керамические строительные материалы, отличающиеся сочетанием благоприятных свойств, долговечности и архитектурной выразительности, являются одними из основных в современном строительстве. Однако перед предприятиями многих регионов России, особенно Сибири, наряду с увеличением объемов, остро стоит проблема улучшения качества стеновой керамики и расширения ассортимента выпускаемых изделий.

В связи с дефицитом качественного глинистого сырья данная проблема не может быть решена без применения некондиционного сырья, вовлечения в производство неиспользуемого или ограниченно используемого вторичного силикатного сырья.

Остро стоит проблема получения строительной керамики из смесей глин с разнородными и грубозернистыми компонентами (золой, шлаком, отсевами обогащения горных пород) без предварительного их измельчения, а следовательно без дополнительных энергетических затрат, что позволяет расширить сферу полезного использования вторичного сырья и снизить себестоимость готовой продукции.

Применение грубозернистых компонентов исследовано в шихтах для огнеупоров. Есть определенный опыт применения грубозернистых компонентов в массах для строительной керамики, изложенный в работах П.И. Боженова. Однако по сравнению с огнеупорами связка и зерно строительной керамики отличаются по всем параметрам. При наличии же отдельных положительных результатов использования грубозернистых компонентов в массах для строительной керамики единый системный подход к получению керамики из грубозернистых масс, учитывающий свойства зерна и связки и их взаимодействие, отсутствует.

Установленные проблемы показывают, что вопросы разработки физико-химических основ получения высокопрочной и долговечной строительной керамики из грубозернистых композиций, более полного использования некондиционного и техногенного сырья при наименьших экономических затратах, сохранении и улучшении свойств строительной керамики (повышение прочности, морозостойкости, декоративности), к расширению ассортимента строительной керамики являются актуальными.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с программой “Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники (2000 – 2001 г.; 2002 – 2004 г.)”, подпрограмма “Архитектура и строительство” и в рамках хозяйственных договоров с предприятиями Хакасии и г. Томска. За выполнение комплекса научных исследований по теме: “Разработка строительных материалов и технологий на основе местного сырья и отходов производства Республики Хакасия” автору настоящей работы в 2003 г. присуждена премия Республики Хакасия в области науки и техники.

Цель работы – установление общих закономерностей и критериев формирования структуры, прогнозирование свойств строительной керамики из грубозернистых масс с использованием непластичного природного и техногенного сырья и реализация их на практике.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

- моделирование структуры строительной керамики из двух- и трехкомпонентных смесей по типу “ядро-оболочка” с ядром как из глинистых, так и непластичных агрегатов при соотношении размеров агрегатов ядра и оболочки от 1 до 50, когда содержание вещества оболочки изменяется от 11 до 96 об. % и охватывает количественные пределы от недостаточных, для заполнения пустот между ядрами, до избыточных;

- проведение на модельных шихтах физико-химических исследований, раскрывающих природу и механизм формирования структуры строительной керамики из разнородных и грубозернистых компонентов с глинами и связками на их основе;

- определение закономерностей и критериев формирования структуры и прогнозирование свойств строительной керамики из композиций с грубозернистыми компонентами;

- определение зависимости свойств тонкой строительной керамики от соотношения размеров частиц в массах;

- реализация результатов научной работы на практике: получение высокопрочного и морозостойкого кирпича, облицовочного камня и клинкерного кирпича способом полусухого прессования с использованием непластичного сырья.

Научная новизна работы заключается в следующем.

1. Установлено, что критериями формирования структуры и свойств строительной керамики из грубозернистых масс являются преобладающий размер зерен, соотношение размеров агрегатов ядра и оболочки, относительная разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов ядра и оболочки, разность их температур спекания, разность значений модулей основности материалов ядра и оболочки.

2. Установлено, что зерна грубозернистых масс могут быть мономинерального или полиминерального состава со стабильной структурой, величина объемного расширения их материала вследствие полиморфных превращений или реакционного взаимодействия не должна превышать 2,4 %. Материал, формирующий оболочку, должен обладать пластичностью ($\Pi \geq 10$) и проявлять пластическую деформацию при прессовании масс для достижения сплошности оболочки вокруг ядра и обеспечивать ее прочность при обжиге. Соотношение размеров ядра и оболочки, при котором происходит активное спекание керамики и формирование прочных структур составляет от 5 до 10 при толщине оболочки от 0,01 до 0,3 мм, что соответствует содержанию тонкодисперсного компонента в шихте 40-60 %.

3. Установлено, что максимальный размер частиц грубозернистых компонентов, с которыми их можно использовать в композициях при изготовлении керамических строительных материалов, определяется относительной разностью значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения зернистых компонентов и связок между ними. Для определения максимальных размеров зерен и вида связки между ними, обеспечивающих получение высокопрочных структур, предложена диаграмма изменения максимальных размеров зерен в зависимости от относительной разности значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов зерен и связки между ними. Температура обжига строительной керамики повышается при увеличении отношения размеров агрегатов ядра и оболочки с 5 до 10 и повышении преобладающего размера зерен от 0,05 – 1 до 2,5 – 3 мм и более и тем интенсивнее, чем больше разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов ядра и оболочки.

4. Высокие эксплуатационные свойства строительной керамики из грубозернистых композиций обеспечиваются за счет образования муллитоподобной фазы, волластонита и анортита, как в материалах ядра и оболочки, так и в зоне контакта. При спекании керамики из композиций с высококальциевыми отходами в образовании упрочняющих керамику фаз активно участвует свободный оксид кальция; при температурах обжига 1000 – 1050 °С связывается 3,8 -5,0 % $\text{CaO}_{\text{св}}$, больше, чем его может быть внесено с любым видом золошлаковых отходов при оптимальном составе шихты. Образование расплава в материале оболочки в количестве 5 – 10 % приводит к интенсификации взаимодействия материалов зерна и оболочки, к смещению зерен относительно друг друга с формированием равновесной макроструктуры, обеспечивающей повышение плотности и прочности керамики при нулевых значениях усадки и расширении в пределах 1,2 – 1,6 %.

Практическая значимость работы. Предложены критерии формирования структуры и свойств, обеспечивающие получение строительной керамики с повышенным уровнем свойств (прочности, морозостойкости, декоративности), обеспечивающие возможность управлять этими свойствами и использовать для производства керамики новые виды природного и техногенного сырья.

Предложены составы грубозернистых композиций и технологии изготовления стеновой керамики марок 150-250 по прочности и 25, 35, 50 и более по морозостойкости, клинкерного кирпича марки по прочности более 1000 и по морозостойкости более 50, ленточной черепицы с прочностью при изгибе 17,5 МПа, тонкой строительной керамики с прочностью при сжатии 190 – 280 МПа и морозостойкостью более 50 циклов.

Предложены технологические принципы эффективного использования природного и техногенного сырья Хакасии и прилегающих районов Красноярского края для изготовления керамических строительных материалов, при реализации которых глины, кварц-серицит-хлоритовые

сланцы, шлакосодержащие отходы подвергаются дроблению, а глинопорошок из бентонита, кварц-полевошпатовый сорский песок и высококальциевая зола сухого отбора применяются как готовые компоненты.

Материалы диссертационной работы используются на строительном факультете Хакасского технического института – филиала КГТУ в лекциях по дисциплине “Материаловедение”, “Физическая химия строительных материалов”, “Композиционные строительные материалы”, при выполнении курсовых и дипломных работ.

Реализация результатов исследований. Внедрены в производство два состава высокопрочного (марки 150 - 200) и морозостойкого (марок 35, 50) кирпича на Усть-Абаканском кирпичном заводе (Хакасия). Внедрена в производство масса для изготовления керамической плитки для внутренней облицовки стен в керамическом цехе АООТ “Хакасстройматериалы” (г. Абакан, Хакасия). Результаты работы использованы при внедрении в производство состава кирпича полусухого прессования марки 150 по прочности и 35 по морозостойкости из композиций глин с грубозернистым шлаком в ЗАО “Карьероуправление” (г. Томск).

В цехе производства кирпича ОАО “ЭЛКО” (г. Минусинск) проведены опытно-промышленные испытания облицовочного камня марки 250 по прочности и 35 по морозостойкости из массы по патенту № 1802809, клинкерного кирпича марки по прочности более 1000, по морозостойкости более 50. На Усть-Абаканском кирпичном заводе проведены опытно-промышленные испытания ленточной черепицы с прочностью при изгибе 17,5 МПа и 35 по морозостойкости. На новые материалы разработаны технологические регламенты.

В керамическом цехе АООТ “Хакасстройматериалы” (г. Абакан, Хакасия) проведены опытно-промышленные испытания облицовочной керамики с прочностью при изгибе 27 – 31 МПа из грубозернистых композиций и из тонкодисперсных масс с диопсидовой породой, кварц-серицит-хлоритовыми сланцами (по а.с. № 1726440), кварц-полевошпатовым сорским песком. На производство облицовочной керамики разработаны технологические регламенты, которые используются на предприятии.

Автор защищает:

- закономерности и критерии формирования прочных структур керамики с разнородными и грубозернистыми компонентами;
- научные представления о моделировании структур строительной керамики из грубозернистых композиций с учетом фазовых превращений составляющих этих структур как основе системного подхода к получению строительной керамики с требуемыми свойствами;
- количественные зависимости содержания материала оболочки от соотношения размеров агрегатов ядра и оболочки и состава их материалов;
- предложенную диаграмму взаимосвязи максимальных размеров зерен с относительной разностью значений модулей упругости и коэффициентов

термического расширения материалов зерен (ядер) и связки между ними (оболочки);

- предложенную диаграмму взаимосвязи прочности керамики с относительной разностью значений модулей упругости, коэффициентов термического расширения и модулей основности материалов ядра и оболочки;

- положение о том, что величины напряжений на границах зерен, соответствующие 10-30 % от прочности материала зерен и связки между ними, являются некритическими для получения керамики из грубозернистого сырья;

- положение о возможности применения высококальциевых зол сухого отбора и кварц - полевошпатового сорского песка как готовых компонентов (без дополнительного измельчения), о целесообразности отбора зол непосредственно из бункеров электрофильтров в системе газоочистки ТЭЦ, а кварц-полевошпатового песка – из отвалов;

- предложенный метод усреднения зернового состава золошлаковой смеси непосредственно в золошлакоотвалах и метод дробления шлака и золошлаковой смеси для их использования в композициях;

- разработанные составы, технологию изготовления и результаты внедрения и опытно-промышленных испытаний высокопрочного и морозостойкого кирпича, облицовочного камня, клинкерного кирпича, черепицы и облицовочных керамических материалов из композиций разнородных и грубозернистых компонентов с глинами или связками на их основе.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-технических конференциях регионального, всероссийского и международного уровня в городах Новокузнецке (1989, 1990 г.), Москве (1990, 1991 г.), Барнауле (1997 г.), Томске (1997, 1998 г.), Ростове-на-Дону (1998), Новосибирске (1997, 1999, 2000 г.), Красноярске (1997, 1998, 1999, 2000, 2001 г.), Абакане (1988, 1997, 1998, 1999, 2003 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 69 работ, получено 1 авторское свидетельство и 3 патента на изобретения.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, основных выводов, списка литературы, включающего 322 источника, и приложений. Работа изложена на 373 страницах машинописного текста, содержит 100 таблиц и 107 рисунков.

Содержание работы

Во введении излагается цель работы, ее актуальность, научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе приводится аналитический обзор литературных данных о перспективах производства и применения керамических строительных материалов, о состоянии теории и практики, проблемах и задачах в области использования некондиционного, нетрадиционного и техногенного сырья для их изготовления, о проблемах и задачах в области повышения качества

стенowych керамических материалов, черепицы и тонкой строительной керамики.

Вопросами использования сырья в грубодисперсном состоянии, исследованием соотношений непластичных и пластичных компонентов, получением плотнейшей упаковки материалов занимались П.П. Будников, А.С. Бережной, Г.В. Куколев, У.Д. Кингери, П.И. Боженков, Г.Н. Масленникова, Г.И. Стороженко и другие. Однако в целом проблема получения строительной керамики из грубозернистых масс полусухим прессованием не рассматривалась. Не ставились вопросы подхода к выбору максимального размера зерен, фазового состава материалов зерна и связки и их термофизических характеристик.

Из анализа применяемого для строительной керамики сырья по химическому составу и характеристик прочности керамики из него сделано заключение о том, что сырье отличается по основности и содержанию легкоплавких оксидов и что разность модулей основности компонентов, от величины которой прослеживается зависимость прочности керамики (рис. 1), может быть одним из количественных критериев выбора компонентов для получения керамики. Установленная зависимость позволяет предположить возможность выявления закономерностей и критериев получения строительной керамики с хорошими эксплуатационными свойствами из грубозернистых масс.

В основу работы положена **рабочая гипотеза**, заключающаяся в том, что в керамике из грубозернистых масс зерна создают ее скелет, а тонкодисперсные частицы служат связкой между зернами, образуя оболочку вокруг них. Моделирование структуры строительной керамики по типу ядро – оболочка дает представление об упаковке материала и ее изменении в процессе спекания без нарушения сплошности материала.

Структура и прочность керамики зависят не только от степени уплотнения, но и от степени взаимодействия между материалами зерна и оболочки, термических напряжений внутри зерна и на границе в зависимости от фазового состава и размера, от разности значений коэффициентов термического расширения материалов зерна и оболочки, а также от прочности и модуля упругости материалов зерна и оболочки.

Во второй главе приводится структурно-методологическая схема работы и характеристика применяемых в работе методов исследования. Основой разработки научного подхода к спеканию и формированию свойств строительной керамики из композиций с грубозернистыми компонентами предполагается моделирование структуры строительной керамики из двух- и трехкомпонентных смесей по типу “ядро-оболочка” различных вариантов.

Определение закономерностей и критериев формирования строительной керамики с требуемыми свойствами предполагается провести путем анализа результатов лабораторных исследований составов, структуры и свойств керамики, анализа соответствия реальных структур строительной керамики

модельным и путем проведения опытно-промышленных испытаний и внедрения результатов исследований в производство.

При исследовании свойств сырьевых материалов и готовых изделий использовали химический анализ, рентгенофазовый (ДРОН-2) и дифференциально-термический анализы, оптическую и электронную микроскопию, дилатометрию и другие методы анализа.

В третьей главе приводятся результаты исследования составов и свойств природного и техногенного сырья, дается оценка сырья для изготовления строительной керамики.

Цель и поставленные в работе задачи решались на примере использования сырья Хакасии и прилегающих районов юга Красноярского края в связи с тем, что в этом регионе представлены все типичные виды сырья, применяемого в производстве строительной керамики (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав пластичного и непластичного сырья

Наименование сырья	Содержание оксидов, % мас.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Глина подсиненская	53,32	14,65	0,34	6,0	8,19	2,69	0,11	0,11	13,21
Глина белоярская	58,04	12,16	0,20	7,89	5,86	3,98	0,44	0,26	11,24
Глина черногорская (бентонит)	57,86	17,34	0,67	3,89	2,64	2,69	1,03	1,04	12,08
Вскрышные породы	61,26	16,45	0,31	4,76	4,82	1,41	0,43	0,32	9,18
Каолин кампановский	52,87	31,03	0,68	1,89	0,25	0,27	0,15	1,84	10,98
Аргиллит черногорский	57,24	18,03	0,27	5,79	2,45	2,19	1,42	2,51	10,10
Хлоритсодержащие сланцы	45,28	19,04	0,62	8,73	13,3	3,52	0,45	0,34	8,54
Диопсидсодержащая порода	49,4	0,12	0,03	0,09	41,51	5,34	0,05	0,041 +2,99 P ₂ O ₅	4,58
Кальцитсодержащий туф	44,54	9,60	-	4,01	16,70	5,50	-	-	19,70
Полевошпатовый ортофир	67,81	14,38	0,28	5,17	1,19	0,71	4,34	5,46	0,70
Нефелиновая порода	40,8	27,9	-	4,3	7,0	1,0	11,9	3,2	3,9
Пегматит (вскрышная порода)	69,86	17,12	0,17	0,71	0,94	0,32	4,84	5,62	0,41
Песок сорский кварц-полевошпатовый	62,05	15,94	0,58	4,18	4,72	2,01	4,27	3,85	2,39
Зола (смесь) ТЭЦ	50,98	6,36	0,52	7,71	27,14	3,76	0,40	0,36	1,89
Шлак ТЭЦ	50,69	8,09	-	8,94	27,51	3,50	0,27	0,2	0,8
Стеклобой	67,40	5,81	-	1,76	7,21	3,38	12,73	2,0	-

На основании анализа химического, минерального и гранулометрического составов, свойств пластичного и непластичного сырья дана оценка его пригодности для использования в производстве керамических строительных материалов.

С учетом высоких пластических свойств глинистого сырья (число пластичности 5 – 7 для каолина, 13 – 20 для аргиллитов, 19 – 25 для глин, 65 – 76 для бентонита) обоснована возможность применения полусухого прессования для изготовления стеновых и облицовочных керамических

материалов, при использовании которого глинистые компоненты можно применять лишь для обеспечения связующей способности пресспорошков.

С учетом особенностей физического состояния непластичных видов сырья, таких как сходство с шамотом (кварц-серицит-хлоритовые сланцы), зернистость и сыпучесть (кварц-полевошпатовый сорский песок, зола, шлак) или возможность легко переводиться в такое состояние (золошлаковая смесь), дана оценка пригодности его использования для изготовления керамики спеканием грубозернистых масс.

В четвертой главе приводятся результаты моделирования структур строительной керамики из композиций глин с непластичными компонентами и результаты экспериментальной проверки моделей структур строительной керамики.

Моделирование структуры проведено по типу “ядро-оболочка” при соотношении размеров агрегатов ядра и оболочки 1, 2, 5, 10, 20 и 50, когда количество вещества оболочки изменяется от 11 до 96 об. %. Исследовано 5 вариантов моделей структуры строительной керамики: с ядром из глинистых агрегатов, с ядром из агрегатов частиц золы, с ядром из агрегатов частиц природного (кварц-серицит-хлоритовых сланцев) и техногенного кварцсодержащего непластичного сырья (кварц-полевошпатового сорского песка), с ядром из зерен шлака и модели смешанных структур, всего 30 моделей.

При моделировании структуры строительной керамики исходили из анализа процессов, протекающих в материалах ядра и оболочки и в зонах их контакта.

Глинистые агрегаты при температурах до 900-950 °С в результате твердофазового спекания дают усадку 0,8 - 4,0 % в зависимости от типа глин. Зольные агрегаты и зерна шлака при этих температурах усадки не дают, а агрегаты кварц-серицит-хлоритовых сланцев и кварц-полевошпатового сорского песка имеют даже небольшое (до 0,5 %) расширение. Поэтому возможны такие варианты образования контактных зон ядра с оболочкой и формирования прочных структур керамики (табл. 2, модели 1-8).

Если глинистые агрегаты являются ядром формирующейся структуры, то наличие у них усадки и, напротив, отсутствие таковой у агрегатов вещества оболочки обуславливает отрыв оболочки от ядра, смещение агрегатов глинистых частиц ядра под действием силы тяжести и образование только единичных контактов с поверхностью оболочки, что явно недостаточно для развития спекания и получения прочных структур. Лишь при образовании более или менее тонкой оболочки вокруг глинистого ядра, в соответствии с механизмом твердофазового спекания, мелкие агрегаты частиц оболочки могут захватиться более крупными спекающимися агрегатами глинистых частиц ядра. В результате оболочка от ядра не отрывается и образуется контактная зона ядра с оболочкой по всей ее поверхности.

Если глинистые агрегаты образуют оболочку, то при их усадке она обжимает ядро из безусадочных зольных агрегатов и зерен шлака или

расширяющихся агрегатов из частиц кварцсодержащих силикатных пород, обеспечивая появление контактных зон ядра с оболочкой по всей ее поверхности.

Наличие же аморфизированных продуктов распада агрегатов глинистых частиц при температуре 900 – 950 °С и появление микроколичеств расплава в них определяют возможность реакционного взаимодействия материалов ядра и оболочки в контактных зонах еще на стадии твердофазового спекания. Увеличение интенсивности образования жидкой фазы, вытекающее из анализа кривых плавкостей смесей глин с непластичными компонентами (рис. 2а, 2б), и повышение ее активности на более поздней стадии обжига, при температурах выше 900 – 950 °С, определяют возможность спекания ядра с оболочкой.

Из анализа результатов формирования структуры керамики по изложенным вариантам сделано заключение, что плотность и прочность структуры обеспечивается при соотношениях размеров ядра и оболочки, равном 10 и 5, когда вещества оболочки достаточно и для заполнения пустот между ядрами (табл. 2, модели 2, 4, 5). Установленное количество глинистого компонента в композициях находится в пределах от 40 до 60 %. Соответственно максимально возможное содержание непластичных компонентов в композициях будет также находиться в пределах 40-60 %. При использовании же высококальциевых зол из ирша-бородинских углей в таких количествах в шихте будет находиться 3,0 – 4,6 % свободного оксида кальция ($\text{CaO}_{\text{св}}$), которое реально может быть связано в процессе обжига.

При формировании смешанных структур их прочность определяется видом дополнительных компонентов, входящих в смеси с глиной в оболочку.

При наличии зольных частиц в веществе оболочки сплошность глинистой оболочки прерывается неспекающимися в твердой фазе зольными частицами, за счет чего осложняются условия образования контактных зон и появления разового количества расплава для развития спекания. Поэтому появляется вероятность того, что только при максимальных количествах (87,5 %) вещества оболочки, когда содержание глинистых частиц в ней составляет 43,7 % (табл. 2, модели 6, 7), при котором отмечается заметная их конгломерация, можно ожидать развития процесса спекания, за счет чего общее количество вещества оболочки увеличивается (рис. 3, направление “а”).

Наличие стеклобоя в веществе оболочки обеспечивает более быстрое и полное его плавление. Образующаяся жидкая фаза обволакивает всю поверхность ядер и не просто заполняет пустоты между ними, как в случае с глинистой оболочкой, а стягивает ядра, создавая их наиболее удачное размещение. Кроме того, оплавливая поверхность ядра, жидкая фаза оболочки способствует интенсивному увеличению количества расплава. Поэтому предполагается, что при соотношении размеров ядра и оболочки, равном 10 (табл. 2, модель 8), когда количество вещества оболочки составляет 42 %, его будет не только достаточно, но даже избыточно для образования прочных структур.

Кривые плавкостей композиций высококальцевого шлака или кварц-полевошпатового сорского песка со связками из смесей глин со стеклобоем (рис. 2в, 2г) также показывают, что при использовании 30 – 70 % этих связок обеспечивается образование расплава в узком интервале температур и в количествах, больших, чем требуется для спекания композиций.

В связи с указанным при наличии стеклобоя в оболочке общее содержание ее вещества снижается (рис. 3, направление “в”) или при увеличении общего количества вещества оболочки (рис. 3, направление “с”) появляется возможность корректировки интенсивности образования расплава путем изменения тонкости помола компонентов связки например, или изменения температуры обжига, или обоих факторов одновременно.

На основании установленных зависимостей определены значения предпочтительных соотношений размеров ядра и оболочки и содержания вещества оболочки (табл. 3), обеспечивающих вероятность формирования прочной структуры. С использованием принципа аддитивности при учете процессов в связке (рис. 4 и данные табл. 4), рассчитаны значения предельной прочности строительной керамики при ее получении из грубозернистых масс.

Композиции оптимальных составов предполагают вероятность получения разных по назначению строительных материалов (табл. 3): стеновых (прочность при сжатии 10,8 – 44,5 МПа), черепицы (прочность при сжатии 127,4 – 181 МПа), клинкерного кирпича и облицовочных изделий (прочность при сжатии 144,2 – 249,8 МПа).

Таблица 3

Предпочтительные составы композиций строительной керамики, соотношения размеров частиц компонентов и прогнозируемые свойства материалов на основе моделирования структур

Ядро Оболочка	Соотноше ние размеров ядра и оболочки	Размер агрегатов ядра, мм	Размер агрегатов оболочки, мм	Содержани е вещества оболочки по объему, %	Прогнозируемая прочность керамики при сжатии, МПа, по аддитивности
Глина Зола	10	0,5-3,0	0,05-0,3	42,5	10,8
Зола Глина	5-10	0,1-0,3	0,01-0,06	42,2-63,67	32,3-44,5
Непласт.силикат. сырье Глина	5-10	0,5-1	0,05-0,25	42,2-63,5	32,8-34,4 (сланец) 127,4-181,2 (кварц- полевошпат. песок)
Шлак Глина	5-10	0,5-2	0,05-0,4	42,2-63,5	39,6-48,1
*Шлак Глина и зола	2	1	0,5	87,5	19,8
Песок (шлак) Глина и стеклобой	10	0,5-1	0,05-0,1	30-70	155,7-231,3 (песок) 144,2-249,8 (шлак)

*Рассматривается количество тонкодисперсных компонентов в комбинированной структуре (глины 43,7 %); формула аддитивности: $R_k = R_y V_y + R_o V_o$, где R_k , R_y и R_o - прочность материала в целом, прочность материалов ядра и оболочки, V_y и V_o - доля материалов ядра и оболочки.



Рис. 4. Схема расчета прочности керамики из грубозернистых масс с учетом процессов в связке

Таблица 4

Значения прочности при сжатии для компонентов керамики

Компонент	Прочность при сжатии, МПа
Глина с размером агрегатов, мм 0,5-3,0 0,05-0,25 0,05-0,4 0,01-0,06	10-15 (12,5) 30-40 (35) 20-30 (25) 40-90 (65)
Сланец прессованный порода	15-20 (17,5) 40-50 (45)
Кварц-полевошпатовый песок прессованный	20-30 (25)
Кварц	1000-2000 (1500)
Полевой шпат	120-170 (145)
Зола прессованная	7-10 (8,5)
Шлак (зерно)	50-80 (65)
ЗШС (смесь)	(25,45)
Смесь глины со стеклобоем и кварц-полевошпатовым сорским песком	70-120 (95)
Смесь глины со стеклобоем и высококальциевым шлаком	290-368 (329)

В скобках приведены значения прочности компонентов, принятые в расчетах прогнозируемой прочности керамики

Экспериментальной проверкой по результатам спекания образцов из композиций на основе глин с кварц-полевошпатовым сорским песком или аргиллитами подтверждаются выводы, полученные при моделировании структур. Грубозернистые композиции начинают активно спекаться при содержании 40 % глинистого компонента (рис. 5), когда, как установлено при моделировании структур, образующаяся вокруг зерна оболочка из глинистого вещества в наибольшей степени обжимает его и глинистого вещества достаточно для заполнения пустот между зернами и обеспечения плотных упаковок композиции.

Причем на основании отсутствия трещин и посечек на обожженных при 1100 °С образцах керамики из композиций на основе глины и бентонита, имеющих усадку 1,8 и 8,0 % соответственно, установлено, что при содержании связки в зернистых композициях в количестве 40 %, достаточном для образования оболочек вокруг зерен и заполнения пустот между ними, с которых начинается активное спекание, вид связки не имеет значения для формирования бездефектной керамики полусухого прессования за счет усадочных напряжений.

Полученные при моделировании структур выводы, подтвержденные экспериментально использовали при разработке составов строительной керамики и технологии ее изготовления.

В пятой главе излагаются вопросы разработки составов и технологий стеновой керамики и черепицы из композиций глин с грубозернистыми непластичными компонентами.

Для определения максимальных размеров зерен непластичных компонентов, с которыми их можно использовать в композициях с глинами или легкоплавкими связками на их основе, рассчитывали термические напряжения на границах зерен в керамике из композиций с содержанием связки 40 %, начиная с которого начинается активное спекание керамики без образования дефектов за счет усадочных напряжений.

Применяли формулу У.Д. Кингери для трехмерных структур:

$$\sigma_{\text{общ}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\left(\frac{V_1 E_1}{1 - \mu_1} \right) \cdot \left(\frac{V_2 E_2}{1 - \mu_2} \right)}{\left(\frac{V_1 E_1}{1 - \mu_1} \right) + \left(\frac{V_2 E_2}{1 - \mu_2} \right)} \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T \cdot d ,$$

где $\sigma_{\text{общ}}$ - напряжение в контактном слое, МПа; E_1 и E_2 - модули упругости, МПа; μ_1 и μ_2 - коэффициенты Пуассона фаз; $\Delta \alpha$ - разница в КТР фаз; ΔT - температурный интервал, в котором возникают напряжения; d - размер зерен.

Из анализа изменения развивающихся на границах зерен термических напряжений и изменения соотношений этих напряжений от прочности (при сжатии или растяжении в зависимости от характера развивающихся напряжений) материалов связки и зерна с увеличением его размера (рис. 6) выбраны максимальные размеры зерен кварца (0,5 – 1,25 мм), полевых шпатов и кварц-серицит-хлоритовых сланцев (1,25 – 3 мм), шлака (3- 5 мм) для их

применения в композициях с глинами, исходя из предположения, что напряжения на границах зерен, равные 10 – 30 %, являются безопасными для получения прочных структур керамики.

На основании установленной взаимосвязи максимальных размеров зерен с относительными разностями значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов ядра и оболочки обоснована вероятность того (рис. 7), что относительные разности значений этих показателей по абсолютной величине могут стать количественными критериями по выбору максимальных размеров зерен и вида связки между ними при получении строительной керамики из композиций с грубозернистыми компонентами.

При изготовлении образцов для исследования спекания и свойств получение компонентов с зернами максимальных размеров, установленных по относительной разности значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения (рис. 7), и с зернами необходимых преимущественных размеров, установленных при моделировании структур (табл. 3), достигали технологическими приемами.

Компоненты после сушки измельчали до прохождения через сито с определенным размером ячейки. Зола использовали как готовые компоненты, применяя их отдельно или смешивая два или три вида. В результате такой подготовки получили компоненты, содержащие 47 – 70 % агрегатов соответствующих размеров (табл. 3), способных образовать оболочки, и 40 – 60 % агрегатов, способных стать ядрами.

Анализ результатов экспериментов показал, что спекание образцов из композиций для стеновой керамики и черепицы происходит при содержании 40 – 60 % глинистых компонентов в них, так же как это было установлено на моделях структур керамики.

После обжига структура керамики из композиций глин с грубозернистыми непластичными компонентами представлена зернами или агрегатами с оболочкой из цементирующего вещества вокруг них (рис. 8а – 8в). Цементирующее вещество оболочки имеет сложный фазовый состав, а зерна и агрегаты - измененное состояние поверхности, что свидетельствует о взаимодействии материалов ядра и оболочки в зоне контакта. В оболочках цементирующего вещества образуются анортит и муллитоподобная фаза (вокруг зерен кварц-серицит-хлоритового сланца и зерен кварц-полевошпатового компонента), волластонит (вокруг зерен шлака и зольных агрегатов). В образовании цементирующего вещества оболочки вокруг агрегатов и зольных частиц активно участвует свободный оксид кальция.

Установлено, что при температурах обжига 1000 – 1050 °С связывается 3,8 – 5,0 % $\text{CaO}_{\text{св}}$, больше, чем его может быть внесено с любым из видов золошлаковых отходов при оптимальном составе шихты.

Образцы из композиций для стеновой керамики, за счет того, что их коэффициенты упаковки после прессования (0,76 – 0,78) и обжига (0,78 – 0,80) отличаются незначительно, характеризуются небольшой усадкой (0,1 - 1,9

% при водопоглощении 13,8 – 18,1 % и 1,8 – 3,8 % при водопоглощении 2,6 – 8,9 %), но высокой прочностью при сжатии (19,7 – 55,9 МПа при водопоглощении 13,8 – 18,1 % и 204 – 290 МПа при водопоглощении 1,8 – 3,8 %), высокой морозостойкостью (от 21 цикла до более 50).

При этом значения прочности образцов (табл. 5) находятся в хорошем соответствии с расчетными, полученными на моделях структур. Этим подтверждаются предварительные выводы, полученные при моделировании структур строительной керамики из грубозернистых композиций, и выводы, полученные при выборе максимальных размеров зерен компонентов. Подтверждается, что соотношение размеров агрегатов ядра и оболочки, при котором происходит активное спекание керамики, находится в пределах от 5 до 10 при толщине оболочки от 0,01 до 0,3 мм, что соответствует содержанию тонкодисперсного компонента в композициях 40-60 %.

Величины напряжений на границах зерен, составляющие 10 – 30 % от прочности материала зерен и связки между ними, являются не критическими для получения прочной керамики.

Таблица 5

Расчетные и экспериментальные значения прочности строительной керамики из грубодисперсных композиций с глинами

Состав композиции, % мас.	Значения прочности при сжатии, МПа	
	Предельные значения по расчету	Экспериментальные (температура обжига, °С)
Сланцы + глина (42,2-63,5 %)	32,8-34,4	
Зола + глина (42,2-63,5 %)	32,3-44,5	*21,5-27,6
Глина + зола (42,5 %)	10,8	
Кварц-полевошпатовый песок + глина (42,2-63,5 %)	127,4-181,2	
ЗШС + глина (43,7)	19,8	
Кварц-полевошпатовый песок + глина и стеклобой (30-70 %)	155-231,3	
Шлак + глина + стеклобой (30-70 %)	144,2 – 250	

* - среднее значение прочности

Относительные разности значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов ядра и оболочки можно использовать для выбора максимальных размеров зерен. При значениях модулей упругости связки $(0,41 \text{ и } 0,7) \cdot 10^4$ МПа относительная разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения должна находиться в пределах 0,01 – 1,12 и 0,04 – 1,075 соответственно. Вследствие подтверждения перечисленных показателей и пределов их изменения экспериментальными результатами, можно считать, что соотношение размеров агрегатов ядра и оболочки, относительная разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения их материалов являются критериями формирования структуры и прогнозирования свойств строительной керамики из композиций глин с грубозернистыми компонентами.

Другие критерии формирования структуры и прогнозирования свойств строительной керамики из композиций глин с грубозернистыми компонентами логически вытекают из анализа зависимостей, выявленных при исследовании спекания, структуры и свойств строительной керамики.

Материал ядра может быть мономинерального (шлак, полевой шпат, кварц) и полиминерального состава (кварц-серицит-хлоритовый сланец) с объемным расширением при разложении или полиморфном превращении до 2,4 %, характерным для кварца.

В материале оболочки должна присутствовать глина, обладающая пластичностью ($P \geq 10$) при прессовании масс для достижения сплошности оболочки и заполнения пустот между ядрами и обеспечивающая ее прочность при обжиге.

Хорошее спекание и высокие эксплуатационные свойства керамики из грубозернистых композиций достигаются при наличии разности температур спекания материалов ядра и оболочки не менее 50 °С, которая обеспечивает активность взаимодействия материала оболочки с поверхностью ядра и вместе с тем не допускает размягчения и деформации самих ядер.

Подтверждается, что при отсутствии и малом содержании расплава в интервале температур обжига керамики степень реакционного взаимодействия материалов ядра и оболочки определяется разностью их модулей основности (ΔM_o). Чем больше разность модулей основности, тем активнее взаимодействие между материалами ядра и оболочки, тем выше прочность керамики. Так, образцы из композиций глин с кварц-серицит-хлоритовыми сланцами ($\Delta M_o = 0,35$), характеризуются меньшей прочностью при сжатии, чем образцы из композиций глин с золошлаковой смесью ($\Delta M_o = 0,56$) - 55 против 58 МПа (рис. 9). При наличии расплава степень реакционного взаимодействия и прочность керамики определяются процессами жидкофазового спекания.

По результатам проведения многомерной регрессии в системе MathCAD с использованием полинома второй степени при одном и том же соотношении размеров зерна и оболочки (для анализа это соотношение взято равным 10, с которого начинается активное спекание керамики) равнозначное влияние на прочность оказывают как относительная разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения, так и разница в содержании кислотных и основных оксидов в материалах ядра и оболочки, сходных по проявлению плавнеобразующего эффекта.

Равномерное окрашивание по всему объему изделия достигается в случаях, когда преимущественный размер зерен непластичного компонента составляет не более 1 мм. Интенсивность окрашивания зависит от количества непластичного компонента (рис. 10). Для практического применения предложены диаграммы по выбору цвета керамики из исследованных грубозернистых масс.

Количественные критерии формирования структуры и свойств строительной керамики из композиций глин с грубодисперсными

компонентами открывают возможность системного подхода к получению строительной керамики из разнородных и грубодисперсных компонентов.

В шестой главе приводятся результаты исследования зависимости свойств тонкой строительной керамики от соотношения размеров зерен в грубозернистых композициях и от соотношения размера частиц в тонкодисперсных массах.

При выборе грубозернистых композиций ставилась цель проверить модели смешанных структур керамики. Выбор тонкодисперсных масс связан с предположением, основанном на фактах, отмечаемых в научной литературе при изготовлении тонкой строительной керамики, о вероятности формирования структуры керамики из них по аналогии с формированием структуры из грубозернистых композиций по типу “ядро-оболочка”. Только размер агрегатов ядра и оболочки уменьшается во много раз.

При исследовании зависимости свойств тонкой строительной керамики от соотношения размеров зерен в грубозернистых композициях применяли композиции на основе кварц-полевошпатового сорского песка или высококальциевого шлака и керамических связок. Использовали по 3 пробы каждого из зернистых компонентов, отличающихся максимальными размерами зерен (1,25 – 2,5 мм для зерен кварц-полевошпатового компонента и 3,5 и 10 мм для зерен высококальциевого шлака) и содержанием зерен по фракциям (табл. 6, 7), что позволило выявить, кроме того, влияние межзерновой пустотности на спекание, формирование структуры и свойств керамики.

Таблица 6

Зерновой состав кварц-полевошпатового сорского песка

Проба	Содержание фракции, % мас., с размером зерен, мм				
	>1,25	1,25 – 0,63	0,63 – 0,315	0,315 – 0,16	<0,16
1	3,7	13,1	38,1	44,9	0,2
2	0,4	6,9	23,4	60,9	8,4
3	-	4,1	18,2	61,6	16,1

Таблица 7

Зерновой состав проб шлака

Проба	Содержание фракции, % мас., с размером зерен, мм							
	>10	10-5	5-3	3-1	1-0,5	0,5-0,315	0,315-0,1	<0,1
1			1,5	41,4	12,4	3,2	5,8	35,7
2		1,2	28,7	15,8	11,2	4,4	6,3	32,4
3	2,0	22,1	14,3	7,9	9,7	3,8	4,1	36,1

Связки для грубозернистых компонентов готовили из смеси глин (размер частиц менее 0,14 мм) со стеклобоем (размер частиц менее 0,063 мм) в количестве 20 – 35 % при использовании каолинит-монтмориллонитовой белоярской глины и 20 – 50 % при использовании монтмориллонит-каолинитовой изыхской, которые активно спекаются при температурах 950-1100 °С, имеют интервал спекшегося состояния (30-50 °С) и активно

взаимодействуют с поверхностью зерен непластичных компонентов с образованием упрочняющих фаз.

Экспериментальные исследования показали, что активное спекание образцов из грубозернистых композиций с легкоплавкими связками при корректировке интенсивности нарастания расплава в них за счет более грубого помола глинистого компонента, происходит при содержании 40-60 % тонкодисперсных частиц (рис. 11), как это следует из моделирования смешанных структур.

Наличие плавня в материале оболочки повышает активность процессов в самих оболочках и в зоне их контакта с поверхностью ядер, что сопровождается обогащением связки ионами материалов ядра, повышающими прочность связки с материалом ядра и влияющими на процесс спекания и свойства керамики. Так, за счет влияния ионов кальция образцы из композиций со шлаком спекаются легче образцов с кварц-полевошпатовым компонентом (рис. 11). Для достижения одинаковой степени спекания в композиции со шлаком требуется вводить меньшее количество связки, снижать количество стеклобоя в них и понижать температуру обжига образцов. При этом можно манипулировать одновременно всеми тремя факторами, можно двумя или одним из них.

При содержании связки 40 – 60 % в составе композиций (рис. 11, 12) лучше спекаются образцы из композиций с мелко- и среднезернистым непластичным компонентом (табл. 6, пробы 2 и 3), что объясняется возможностью более легкого смещения относительно друг друга и более удобного за счет этого размещения средних и мелких зерен по сравнению с крупными при появлении расплава и меньшем увеличении их объема при полиморфном превращении кварца.

При увеличении максимального размера зерен непластичного компонента (шлака) до 5-10 мм снижаются прессовочные свойства композиций. Для получения достаточной прочности сырца и необходимых свойств керамики приходится вводить пластификатор (ССБ) в состав композиции и увеличивать толщину плитки. Так, при увеличении максимального размера зерен шлака с 3 до 5 - 10 мм толщина плиток увеличивается с 10 до 20 мм.

Структура керамики из композиций грубозернистых компонентов со связками является ярко выраженным вариантом структур по типу “ядро-оболочка”, особенно выделяется структура керамики из композиций с высококальциевым шлаком (рис. 8г). Связка образует оболочки вокруг крупных и расположенных между ними средних и мелких зерен.

В результате взаимодействия между материалами ядра и оболочки с образованием упрочняющих керамику фаз (волластонита, анортита, муллитоподобной фазы) и за счет смещения зерен относительно друг друга при образовании расплава в количестве 5 – 10 % в материале оболочки, содержащей плавень, формируется равновесная макроструктура керамики с

высокой прочностью (26 – 29 МПа при изгибе) при нулевой усадке или даже при расширении керамики в пределах 1,2 – 1,6 %.

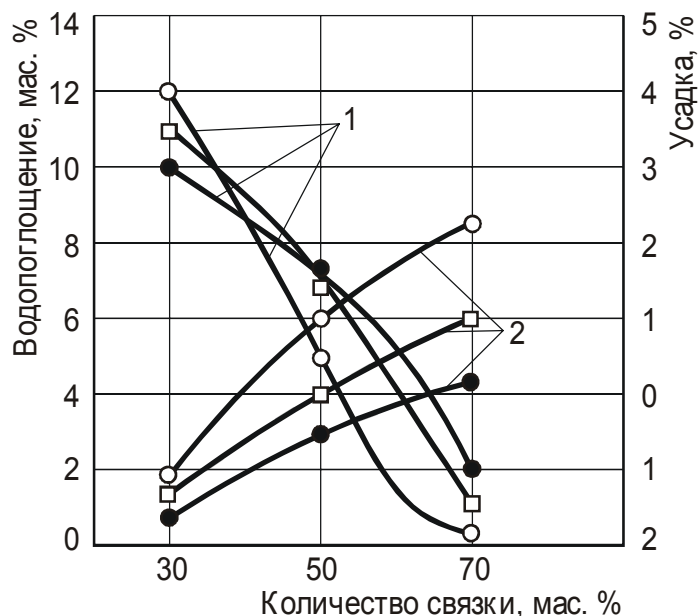


Рис. 12. Влияние количества связки (изыхская глина 60 %, стеклобой 40 %) на водопоглощение (1) и усадку (2) образцов из крупнозернистого (●), среднезернистого (□) и мелкозернистого (○) песка при температуре обжига 1120 °С

При исследовании зависимости свойств тонкой строительной керамики от соотношения размера частиц в тонкодисперсных массах применяли разные виды непластичных компонентов.

В непластичных компонентах преобладают частицы размером 0,5 – 5 мкм (36,9 – 45,2 %) и частицы размером 5 – 10 и 10 – 20 мкм (42,4 – 45,5 %). Преобладают те размеры частиц, при которых достигается их соотношение в пределах от 5 до 10 (табл. 8), обеспечивающих получение плотных структур керамики. В глинах преобладают частицы размером менее 0,5 мкм (51,8 – 63,3 %) и частицы размером 0,5 - 10 мкм (24 – 34 %), также обеспечивающие соотношение их размеров в пределах от 5 до 10.

В связи с этим закономерности, установленные при спекании и формировании структуры и свойств керамики из грубозернистых масс, оказались пригодными для получения тонкой строительной керамики и из тонкодисперсных масс.

Спекание традиционной тонкой строительной керамики из тонкодисперсных смесей глин с непластичными компонентами, также как и керамики из грубозернистых композиций с теми же компонентами, определяется спеканием глин и процессами взаимодействия на границах частиц глины и непластичного компонента. Чем активнее спекается глина, тем интенсивнее спекаются образцы из масс на ее основе.

При введении плавня (стеклобоя) в тонкодисперсные массы, процессы взаимодействия в них также усиливаются, как это отмечалось при введении стеклобоя в состав связки грубозернистых композиций. За счет этого характер

спекания образцов из тонкодисперсных масс на основе различающихся глин сближается.

Таблица 8

Гранулометрический состав компонентов для тонкодисперсных масс

Компонент	Содержание частиц, % мас., размером, мкм							
	> 60	60-20	20-10	10-5	5-2	2-1	1-0,5	< 0,5
Глина монтмориллонит-каолинитовая изыхская	0,1	1,8	10,9	7,6	6,0	4,9	5,4	63,3
Сланец кварц-серицит-хлоритовый*	1,6	2,8	26,3	15,8	14,9	13,8	16,2	8,6
Диопсидовая порода*	2,1	3,5	26,1	16,9	15,3	14,1	15,8	6,2
Туф кальцитсодержащий*	1,9	2,7	27,4	17,1	16,1	13,2	15,7	5,9
Ортофир*	2,01	2,93	28,3	17,3	15,2	13,4	15,9	4,9
Пегматит*	2,06	3,1	28,1	18,1	14,8	14,3	14,9	4,6
Кварц-полевошпатовый сорский песок*	1,5	2,7	27	17,9	15,6	14,5	15,1	5,7
Шлак высококальциевый*	2,73	9,07	33,2	9,2	10,1	12,7	14,1	8,9
Зола ЗПЗ	14,7 в т.ч. >8-8,2	16,2	17,4	8,5	8,8	8,9	9,9	15,6
Глина каолинит монтмориллонитовая белоярская	0,3	2,1	11,5	9,8	7,3	7,9	9,3	51,8
Стеклобой*	1,8	2,5	26,2	17,4	16,8	14,4	15,1	5,8

* - компоненты после тонкого измельчения

Интенсификация образования жидкой фазы при обжиге керамики из тонкодисперсных масс происходит под влиянием расплава, образующегося при обжиге легкоплавкой каолинит-монтмориллонитовой глины и при плавлении введенного в глины стеклобоя, за счет вовлечения легкоплавких минералов непластичных компонентов с последующим растворением кварца и глинистого вещества масс в жидкой фазе. Аналогичные процессы отмечались в керамике из композиций с грубозернистыми компонентами на границе зерен с оболочкой вокруг них.

Вследствие идентичности протекающих процессов максимальное содержание непластичных компонентов в тонкодисперсных массах при обеспечении условий активного взаимодействия компонентов, достигаемых путем введения соответствующих количеств плавня (стеклобоя), находится в тех же пределах, 40 – 60 % (рис. 13), что и в грубозернистых композициях. Тем самым подтверждается, что спекание и формирование структуры из тонкодисперсных масс, так же как и из грубозернистых, происходит при достижении соотношения размеров преобладающих тонкодисперсных частиц в пределах от 5 до 10. Причем такое соотношение размеров частиц в массах обеспечивается при их помоле до остатка не более 5 % на сите с размером ячейки 0,063 мм.

При проведении многомерной регрессии в системе MathCAD с использованием полинома 1-ой степени получены графические зависимости изменения свойств тонкой строительной керамики от соотношения размеров

частиц в массах. Увеличение прочности при сжатии тонкой строительной керамики в границах 197 – 315 МПа и при изгибе 18 – 29 МПа, снижение водопоглощения с 13,1 до 0,3 % и температуры обжига с 1150 до 1070 °С обеспечиваются при одновременном уменьшении соотношения размера частиц в массах с 10 до 5 и уменьшении размеров преобладающих частиц с 5 мм до менее 0,005 мм и тем интенсивнее, чем больше разница в относительных значениях модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов ядра и оболочки.

В грубозернистых массах твердофазовые процессы и процессы спекания протекают в связках (оболочках) и на границе зерно-оболочка. В тонкодисперсных массах физико-химические процессы протекают по всему объему материала равномерно.

По схеме на рис. 14, включающей исходные данные, необходимые для выбора компонентов ядра и оболочки (связки), можно проводить моделирование составов керамических строительных материалов разного назначения с требуемыми функциональными свойствами.

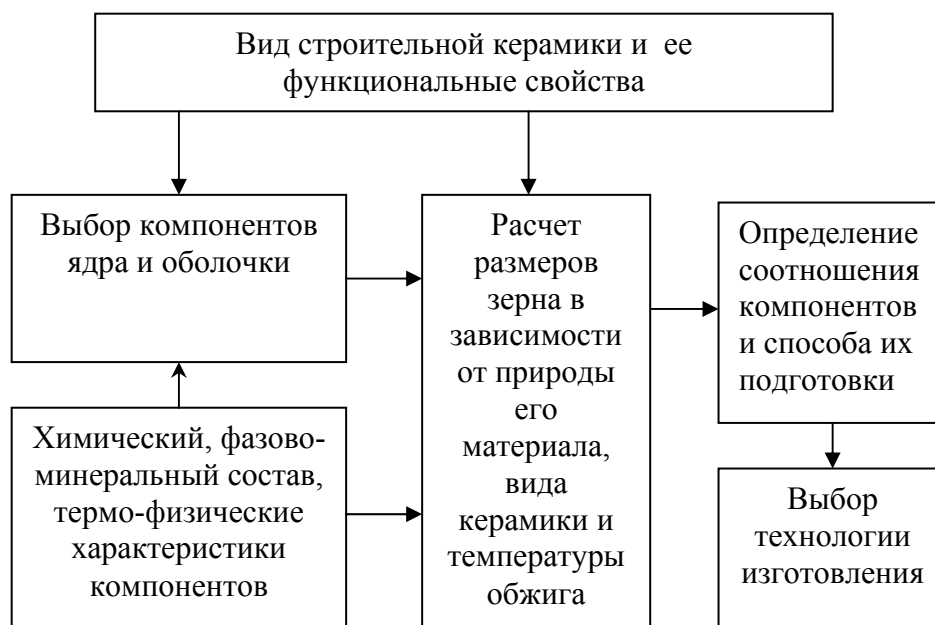


Рис. 14. Схема моделирования составов керамических строительных материалов из грубозернистых масс

В седьмой главе представлены данные о реализации научной работы на практике. Получены высокопрочный и морозостойкий кирпич, рядовой и декоративный, лицевой камень, черепица, облицовочная плитка, составы и свойства которых приведены в табл. 9. На предприятиях Республики Хакасия внедрены в производство два состава высокопрочного и морозостойкого кирпича и один состав облицовочной плитки.

Результаты работы использованы при внедрении в производство состава кирпича полусухого прессования марки 150 по прочности и 35 по

морозостойкости из композиции глины с грубозернистым шлаком в ЗАО “Карьероуправление” (г. Томск).

На предприятиях Республики Хакасия проведены опытно-промышленные испытания составов облицовочного камня, клинкерного кирпича, черепицы и тонкой (облицовочной) строительной керамики из грубозернистых композиций. Результаты внедрения и опытно-промышленных испытаний подтверждаются соответствующими актами, приведенными в приложениях к диссертации.

При внедрении и опытно-промышленных испытаниях установлено, что изготовление строительной керамики из грубозернистых композиций методом полусухого прессования не исключает возможности применения технологии пластического формования при использовании композиций с минимальными количествами (40 % и менее) грубозернистых компонентов в них.

Таблица 9

Состав, свойства и область применения строительной керамики из композиций глин с непластичными компонентами

Состав, % мас.		$T_{обжиг}$ °С	Свойства			Область применения
Глина	Непластичный компонент		W , % мас.	$R_{сж}$, МПа	Мрз., циклы	
Изыхская (75 – 90)	Кварц-серицит-хлоритовый сланец (10 – 25)	1070	13,1-13,7	41-54	48 ≥ 50	Лицевой кирпич
Подсиненская, белоярская, изыхская	Сланец (10 - 65)	950-1000	14,2-16,9	25,8-55,3	26-50, ≥ 50	Высокопрочный и морозостойк. кирпич, декоративный кирпич
Белоярская, изыхская (50 – 70)	Зф (30 – 50)	950-1000	16,3-17,9	19,7-28,3	24-39	Высокопрочный и морозостойкий кирпич,
Изыхская (60 – 65)	Зф-25, Зп3 – 10 (ЗФ-30 + Зп2-10)	950-1000	17,7-18,1	22,1-24,8	26-29	Высокопрочный и морозостойкий кирпич
Изыхская (50)	Зф (50)	950-1000	17,6-17,9	19,7-20,1	20-24	Рядовой кирпич и декоративный
*Глинопорошок (70)	ЗШС товарная (30)	980	12,6	17,9	47	Лицевой кирпич
Изыхская (70)	ЗШС из шлакозольной зоны (30)	980	16,9	19,7	47	Высокопрочный и морозостойкий кирпич
*Глинопорошок (25)	ЗШС из шлаковой зоны (50) + стеклобой (25)	1070-1100	2,6-4,8	190-240	> 50	Лицевой кирпич, клинкерный кирпич, тротуарная плитка
Белоярская, изыхская (60)	Кварц-полевошпат. песок (30) + стеклобой (10)	950-1050	5,4-8,1	$R_{изг} = 24,4-27,8$	≥ 50	Черепица
*Глинопорошок + белоярская (70)	Кварц-полевошпат. песок (30)	1000-1050	7,2-8,9	$R_{изг} = 21,8-21,9$	40-50	Черепица
Изыхская (25)	Кварц-полевошпат. песок или высококальциевый шлак (50-70) + стеклобой (25)	1090-1150	0,2-13,8	190-290	≥ 50	Лицевой кирпич, плитка керамическая
**Изыхская, белоярская (30-65)	**Сланец, ортофиры, диопсидовая порода, туф, кварц-полевошпат. песок, шлак (30-50) + стеклобой (5-25)	1070-1090	1,5-15,4	$R_{изг} = 15,4-52$	≥ 50	Плитка керамическая

* - глинопорошок с размером частиц менее 0,315 мм получают путем сушки бентонита при температуре 800 °С; в данной работе глинопорошок использовался как готовый компонент

** - компоненты после тонкого измельчения

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Критериями формирования структуры и свойств строительной керамики из композиций глин и непластичного грубозернистого сырья являются преобладающий размер зерен, соотношение размеров агрегатов ядра (зерна) и оболочки (связки между зернами), относительная разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов ядра и оболочки, разница их температур спекания, разность значений модулей основности материалов ядра и оболочки.

2. Соотношение размеров агрегатов ядра и оболочки в грубозернистых массах для полусухого прессования при размере зерен не более 5 мм находится в пределах от 5 до 10 при толщине оболочки от 0,01 до 0,3 мм, что соответствует содержанию тонкодисперсного компонента в шихте 40 – 60 %. Подтверждается влияние этих же соотношений размеров частиц на формирование свойств строительной керамики и в тонкодисперсных массах с размером зерен менее 0,063 мм.

3. Относительная разность значений модулей упругости материалов агрегатов ядра и оболочки (связки) в грубозернистых композициях находится в пределах 0,01 – 1,12 при значениях модулей упругости связки $(0,41 \text{ и } 0,7) \cdot 10^4$ МПа, относительная разность значений коэффициентов термического расширения – в пределах 0,04 – 1,075.

4. Для получения керамики с высокими эксплуатационными свойствами в материале оболочки должно присутствовать вещество, обладающее пластической деформацией при прессовании масс (глины, глиносодержащие породы с числом пластичности не менее 10) для достижения сплошности оболочки и обеспечивающее ее прочность при обжиге. Зерно может быть мономинерального или полиминерального состава со стабильной структурой, величина объемного расширения материала зерна при полиморфных превращениях или при разложении не должна превышать 2,4 %.

5. Для получения высокопрочного строительного материала спекаемость материала оболочки может находиться в границах 900 – 1050 °С при разнице температур спекания материалов ядра и оболочки не менее 50 °С с протеканием взаимодействия между материалами ядра и оболочки за счет твердофазовых процессов или процессов с участием расплава. Улучшению свойств керамики способствует образование муллитоподобной фазы, волластонита и кристаллизация анортита. Формирование этих фаз происходит при спекании как в материалах ядра и оболочки, так и при их взаимодействии на границах контакта. При спекании керамики из композиций с высококальциевыми отходами в образовании упрочняющих керамику фаз активно участвует свободный оксид кальция. Установлено, что при температурах обжига 1000 – 1050 °С связывается 3,8 – 5,0 % $\text{CaO}_{\text{св}}$, больше, чем его может быть внесено с любым из видов золошлаковых отходов при оптимальном составе шихты.

6. Образование расплава в количестве 5 – 10 %, достигаемое при введении легкоплавких компонентов (стеклобой, перлит в количестве 10-25 %), приводит к интенсификации взаимодействия материалов зерна и оболочки, к смещению зерен относительно друг друга с формированием равновесной макроструктуры, обеспечивающей сохранение высокой прочности керамики при отсутствии усадки.

7. При отсутствии и малом содержании расплава в интервале температур обжига керамики степень реакционного взаимодействия ядра с оболочкой и прочность строительной керамики из грубозернистых композиций увеличиваются с увеличением разности модулей основности материалов ядра и оболочки. При наличии расплава керамики степень реакционного взаимодействия ядра с оболочкой и прочность керамики определяются процессами жидкофазового спекания.

8. При получении керамики объемного окрашивания дисперсность непластичного компонента должна быть не более 1 мм, количество компонента зависит от интенсивности окрашивания породы. Для достижения имитации природного камня размер зерен непластичного компонента должен быть более 1 мм.

9. Для изготовления облицовочных керамических плиток толщиной до 10 мм преобладающий размер зерен в массах должен быть не более 2,5 – 3 мм. При увеличении размера зерен в массах с 3 до 5-10 мм, толщина изделий при их изготовлении увеличивается с 10 до 20 мм.

10. Изготовление строительной керамики из грубозернистых композиций базируется на формировании спекающихся оболочек вокруг зерен и эффекте наибольшего уплотнения при использовании технологии полусухого прессования. не исключая, вместе с тем, возможности применения технологии пластического формования из композиций с минимальными количествами (40 % и менее) грубозернистых компонентов в них, при изготовлении черепицы, например. При этом сыпучие зернистые компоненты в виде кварц-полевошпатового песка и высококальциевых зол сухого отбора с размером зерен от менее 0,1 до 1,5 мм можно использовать как готовые компоненты. Кварц-полевошпатовый сорский песок можно отбирать непосредственно из хвостохранилища, используя селективный метод лишь для наиболее мелкозернистых проб ($M_k = 0,65$) песка, применяемых при изготовлении черепицы. Золы можно отбирать непосредственно из бункеров трех полей электрофильтров, для чего в системе газоочистки Абаканской ТЭЦ предусмотрен их селективный отбор.

11. Температура обжига строительной керамики увеличивается при одновременном увеличении соотношения размеров агрегатов ядра и агрегатов оболочки с 5 до 10 и увеличении преобладающего размера зерен от 0,01 до 3 мм и более тем интенсивнее, чем больше относительная разница в значениях модулей упругости, коэффициентов термического расширения материала ядра и оболочки.

12. Величины напряжений на границах зерен, соответствующие 10-30 % от прочности связок между ними, являются не критическими для получения керамики из крупнозернистых масс с высокими эксплуатационными свойствами, что подтверждается результатами опытно-промышленных испытаний. Получен лицевой кирпич марок 150-250 по прочности, 35-50 и более - по морозостойкости, кирпич керамический марок 150-200 по прочности и 25-35 по морозостойкости. Марка клинкерного кирпича по прочности более 1000, по морозостойкости - более 50. Прочность черепицы при изгибе составляет 17,5 МПа, морозостойкость более 35 циклов. Прочность плиток при изгибе из композиций с зернистыми компонентами из техногенного сырья находится в пределах от 20 до 31 МПа, при сжатии – от 190 до 290 МПа в зависимости от вида техногенного сырья, морозостойкость более 50 циклов.

13. Свойства строительной керамики находятся в соответствии с расчетными, полученными при моделировании структур. Этим подтверждается, что моделирование структур строительной керамики и количественные критерии, установленные на основании закономерностей формирования плотных упаковок, формирования контактных зон ядра с оболочкой, протекания взаимодействия материалов ядра и оболочки в зонах их контакта, являются основой системного подхода к получению строительной керамики с требуемыми свойствами из грубозернистых масс.

14. Разработанная схема моделирования составов керамических строительных материалов из грубозернистых масс разного назначения с требуемыми функциональными свойствами включает выбор компонентов для ядра и оболочки по критериям их химического, фазово-минерального состава и термофизических характеристик, исходя из вида керамики и ее свойств, определение размера зерна в зависимости от природы его материала, вида керамики и температуры обжига, определение соотношения компонентов и способа их подготовки, выбор технологии изготовления керамики.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. *Шильцина, А.Д.* Строительная керамика на основе глин и непластичного природного и техногенного сырья Хакасии / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Пр-сть строит. материалов. Сер.5, Керамическая пр-сть: Аналитический обзор. - М.: ВНИИЭСМ, 2002. - Вып.1-2.-75 с.

2. *Шильцина, А.Д.* Влияние кварц-серицит-хлоритовых сланцев на фазообразование при обжиге керамики / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Тр. междунар. науч.- техн. конф. “Научные основы высоких технологий”. – Новосибирск – Ульсан (республика Корея), 1997. – Т.4. – С. 38-40.

3. *Шильцина, А.Д.* Стеновые керамические материалы с использованием высококальциевых зол канско-ачинских углей / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Изв. вузов. Строительство. – 1997. - № 11. – С. 52-55.

4. *Шильцина, А.Д.* Процессы взаимодействия высококальциевой золы с глиной при технической обработке их смеси // Вестник Хакасского технич. ин-та Красноярского гос. технич. ун-та, 1997. – Вып. 4. – С. 134 -136.

5. Шильцина, А.Д. Новый вид непластичного сырья для производства строительной керамики / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Изв. вузов. Строительство - 1998. - №2 – С. 53-56.
6. Шильцина, А.Д. Сырьевые ресурсы Хакасско-Минусинской котловины для производства строительной керамики / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Вестник Хакасского технического института-филиала КГТУ. - Абакан, 1998. – Вып.1.- С. 76-79.
7. Шильцина, А.Д. Малоусадочные массы с кварц-серицит-хлоритовыми сланцами для керамических плиток / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Стекло и керамика. – 1998. - № 4. – С. 27-28.
8. Шильцина, А.Д. Стеновые керамические материалы с использованием кварц-серицит-хлоритовых сланцев / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Строительные материалы. - 1998. - № 6. – С. 32-33.
9. Шильцина, А.Д. Спекание, фазообразование и свойства керамики с применением высококальциевого шлака ТЭЦ // Вестник Хакасского технического ин-та Красноярского гос. техн. ун-та. – Абакан: Изд. ХТИ - филиала КГТУ, 1998.– Вып. 3. - С. 31-34.
10. Шильцина, А.Д. Взаимодействие глины с высококальциевой золой при обжиге / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Материалы междунар. науч. – техн. конф. – Барнаул, 1997. – 4.1. – С. 150.
11. Шильцина, А.Д. Технология производства и свойства кирпича на основе кварц-серицит-хлоритовых сланцев / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Мат-лы междунар. науч.-технич. конф. – Барнаул, 1997. – Ч.2. – С. 69-70.
12. Селиванов, В.М. Применение хлоритовых сланцев для производства керамической плитки / В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина // Материалы Всесоюзн. науч.- техн. совещания “Керамика – 90”. – М., 1990. – С. 47.
13. Шильцина, А.Д. Кварц серицит-хлоритовые сланцы – новое сырье для производства керамики / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Материалы 2-го съезда керамического общества СССР. – М.: 1991. – С. 17-18.
14. Шильцина, А.Д. Активные добавки комплексного действия в составах керамических плиток для полов / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Материалы междунар. науч.-техн. конф. - Новосибирск, 1997. - Ч.2. – С. 37-38.
15. Селиванов, В.М. Технология использования в строительстве хвостов флотации руд цветных материалов / В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина // Материалы междунар. науч.-технич. конф. - Новосибирск, 1997.- Ч.2. - С. 39-40.
16. Шильцина, А.Д. Направления использования полевошпатового сырья Хакасско-Минусинской котловины в технологии строительной керамики /А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, Ю.В. Селиванов // Тр. НГАСУ. – Новосибирск: НГАСУ, 1998. – Вып. 2 (2). – С. 108-114.
17. Шильцина, А.Д. Спекание и фазообразование в керамических массах из местного сырья Хакасии // Материалы Всероссийской науч.-техн. конф. – Томск – 1998. – С. 53-55.
18. Шильцина, А.Д. Применение диопсидового и глинистого сырья Хакасии в технологии облицовочной керамики / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, Ю.В. Селиванов и др. // Вестник ХТИ - филиала КГТУ. – Абакан: ХТИ – филиал КГТУ, 1998. – Вып. 4. – С. 68-72.
19. Селиванов, В.М. Система комплексного использования в строительстве отходов промышленности республики Хакасия / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, Ю.В. Селиванов // Материалы Всероссийской науч.- техн. конф. – Томск, 1998. – С. 55-57.
20. Шильцина, А.Д. Использование диопсидового и глинистого сырья Хакасии для получения санитарно-строительной керамики // Труды НГСАУ. – Новосибирск: НГАСУ, 1999. – Вып. 2(4). – С. 122-129.

21. Шильцина, А.Д. Использование кальцитсодержащих туфов для получения облицовочных керамических плиток / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин // Изв. вузов. Строительство. -1999. - № 8. – С. 46-49.

22. Шильцина, А.Д. Влияние шлака ТЭЦ на спекание, фазовый состав и свойства керамики / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин // Изв. вузов. Строительство. - 1999. - № 10. – С. 38-41.

23. Шильцина, А.Д. Применение полевошпатового сырья Хакасии для получения керамических плиток / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. –1999. - № 2. – С. 7-9.

24. Шильцина, А.Д. Спекание, фазообразование и свойства керамических плиток с применением диоксидового и глинистого сырья Хакасии / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин // Стекло и керамика. - 2000. - № 3. – С. 13-16.

25. Шильцина, А.Д. Спекание и свойства керамики из масс с отвальной буроугольной. ЗШС / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Строительные материалы. – 2000. - № 11.- С. 28-31.

26. Шильцина, А.Д. Керамические строительные материалы из зернистых отходов промышленности Хакасии / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Пр-сть строит. материалов. Сер. 5, Керамическая пр-сть: Экспресс-обзор. - М.: ВНИИЭСМ, 2000.- Вып. 3-4. – С. 3-14.

27. Селиванов, В.М. Смешанное вяжущее на основе высококальциевой золы ТЭЦ с глинистыми добавками / В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина, А.И. Гныря // Строительные материалы. – 2000. - № 12. – С. 30-34.

28. Селиванов, В.М. Ресурс- и энергосбережение – реальный путь снижения стоимости строительства жилья / В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина, А.И. Гныря // Жилищное строительство. – 2000. - № 12.- С. 2-3.

29. Селиванов, В.М. Техногенная сырьевая база для строительства в Республике Хакасия / В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина, Ю.В. Селиванов // Достижения науки и техники развитию сибирских регионов (инновационный и инвестиционный потенциалы): Материалы Всероссийской науч.-практич. конф. с междунар. участием.– Красноярск, 2000. - Ч.3. - С. 212-213.

30. Шильцина, А.Д. Спекание и свойства зернистых композиций из высококальциевого шлака с керамическими связками / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Изв. вузов. Строительство. – 2000. - № 5. - С. 64-67.

31. Шильцина, А.Д. Белая керамика из высококальциевого шлака ТЭЦ / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, Ю.В. Селиванов // Вестник ХТИ-филиала КГТУ. – Абакан, 2000. - № 7.- С 51-53.

32. Шильцина, А.Д. Керамические плитки из зернистого техногенного сырья / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Стекло и керамика. – 2000. - № 7. – С. 24-28.

33. Шильцина, А.Д. Особенности структурообразования керамики на основе зернистых отходов промышленности / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, Ю.В. Селиванов // Достижения науки и техники – развитию сибирских регионов: Материалы 3-ей Всероссийской науч.- практич. конф. с междунар. участием. – Красноярск, 2001. – Ч.3. – С. 130-132.

34. Гныря, А.И. Установка для исследования электрических и магнитных воздействий на силикатные материалы / А.И. Гныря, В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина и др. // Изв. вузов. Строительство. – 2001. - № 2-3. – С. 64.

35. Шильцина, А.Д. Строительные материалы из отходов ТЭЦ / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов // Промышленное и гражданское строительство. – 2001. - № 11. – С. 24-25.

36. Шильцина А.Д. Перспективы производства и применения керамических строительных материалов / Вестник ХТИ-филиала Краснояр. гос. тех. ун-та, Абакан, 2003.- № 16. - С. 138-141.

37. Селиванов Ю.В. Получение и свойства пористой строительной керамики / Ю.В. Селиванов, В.И. Верещагин, А.Д. Шильцина // Изв. Томского политехнического университета, Томск, 2004. – Т. 307, № 1. – С. 107 – 113.

38. Авт. свид. №1726440 СССР МКИ С 04 В 33/24. Масса для изготовления керамических изделий // В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина, Л.Д. Шульдайс. – Оpubл. 15.04.92. - Бюл. № 14.

39. Патент №1802809 СССР МКИ С 04 В 33/24. Керамическая масса // А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов. – Оpubл. 15.03.93. – Бюл. № 10.

40. Патент 2036177 РФ, МКИ С 04 В 7/28. Вяжущее/ В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина, В.В. Белый, Г.В. Чирков. - Оpubл. 27.05.1995. БИ № 15.

41. Патент 2039605 РФ, МКИ В 02 С 13/22. Устройство для измельчения / В.М. Селиванов, А.Д. Шильцина. - Оpubл. 20.07.1995. БИ № 20.