

Н. Г. ЧУМАЧЕНКО
В. В. ТЮРНИКОВ

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ЛЕГКОПЛАВКОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБЖИГА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

DEVELOPMENT OF COMPOSITION OF LOW-MELTING ADDITIVE FOR REDUCTION OF CERAMIC MATERIALS FIRING TEMPERATURE

Приведены результаты обоснования и экспериментальных исследований, направленных на снижение температуры обжига керамических материалов за счет применения комплексной легкоплавкой добавки. Установлен состав, обеспечивающий образование легкоплавкой эвтектики. Определены компоненты для формирования легкоплавкого расплава. Установлено, что для снижения температуры образования легкоплавкого расплава на основе глинистого сырья необходима комплексная добавка, содержащая оксиды FeO , Na_2O , SiO_2 и органику в нужном соотношении. Разработан состав комплексной легкоплавкой добавки, содержащей: пиритные огарки, силикат-глыбу, кремнегель и уголь. Проведена апробация разработанной комплексной добавки, обеспечивающей повышение прочности керамического черепка при снижении температуры обжига.

Ключевые слова: глинистое сырье, добавка, комплексная добавка, диаграммы состояния, снижение температуры обжига, керамические материалы, спекание

The results of substantiation and experimental researches aimed at reduction of temperature of burning of ceramic materials due to application of complex fusible additive are presented. Composition providing formation of low-melting eutectic is established. Components for formation of fusible melt are determined. It was found that in order to reduce the temperature of formation of a fusible melt based on clay raw materials, a complex additive containing FeO , Na_2O , SiO_2 oxides and organics in the required ratio is needed. A composition of a complex low-melting additive containing: pyrite cinders, silicate blocks, silica gel and coal has been developed. The developed complex additive was tested to increase the strength of the ceramic tile while reducing the firing temperature.

Keywords: clay raw material, additive, complex additive, state diagrams, reduction of firing temperature, ceramic materials, sintering

Производство керамических материалов и изделий, таких как керамический кирпич, керамическая плитка, керамическая черепица, базируется на использовании глинистого алюмосиликатного сырья.

С учетом, с одной стороны, снижения кондиционности глин [1] и расширения требований к керамическим материалам, а с другой – наличие разнообразных природных материалов и техногенных отходов, производство керамических материалов и изделий ориентируется на применение многокомпонентных шихт [2, 3].

Исследовано влияние различных добавок на свойства глиняной массы [4], на процессы, протекающие при высокотемпературном обжиге [5]. Актуальным является применение плавней [6, 7] и комплексных модифицирующих добавок [8] для улучшения спекания.

Формирование прочного керамического черепка происходит за счет жидкостного спекания. Степень спекания зависит от количества образующегося при обжиге расплава.

Прогнозировать динамику образования расплава в гомогенных многокомпонентных алюмосиликатных системах позволяет расчетный метод [9, 10], базирующийся на известных тройных диаграммах состояния [11].

По химическому составу глинистого сырья можно определить начало образования расплава и его количество. Самый легкоплавкий расплав в алюмосиликатных системах образуется в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$ при температуре 710 °C (рис. 1). При отсутствии щелочных компонентов расплав может образоваться при температуре выше 1073 °C.

В химическом составе большинства легкоплавких глин присутствует незначительное коли-

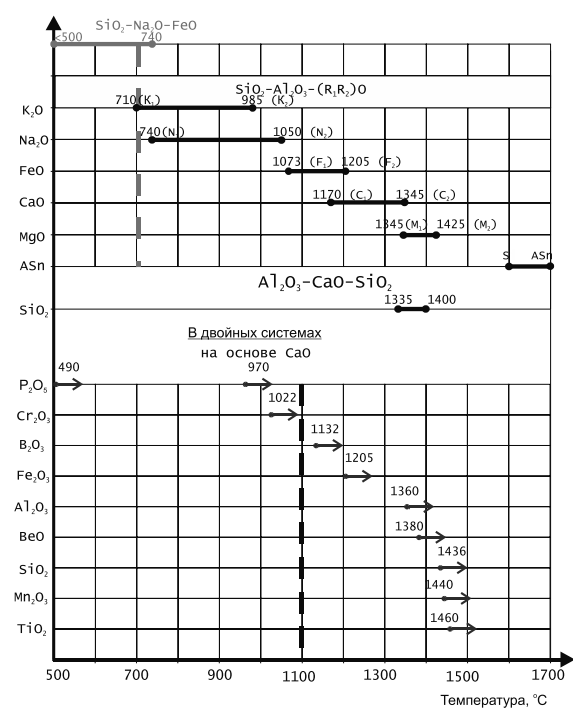


Рис. 1. Температуры и последовательность образования легкоплавких эвтектик
Fig. 1. Temperatures and sequence of formation of low-melting eutectics

чество K_2O и Na_2O , что не обеспечивает нужной степени спекания.

Для повышения прочности керамических материалов за счет жидкостного спекания при низких температурах применена известная информация по составам двойных и тройных легкоплавких эвтектик изученных систем из оксидов, входящих в состав глинистого сырья [11].

Если в алюмосиликатном глинистом сырье первичный расплав может образоваться при $710^{\circ}C$, то в системе $FeO - Na_2O - SiO_2$ эвтектический расплав может образоваться при температуре менее $500^{\circ}C$ (см. рис. 1) [11].

В легкоплавких глинах алюмосиликатная основа. Оксид Na_2O может присутствовать в глинах, вероятнее всего, из полевого шпата. Железистый оксид в основном присутствует в виде

оксида железа Fe_2O_3 , а не FeO . То есть в легкоплавких глинах могут присутствовать эти оксиды, но в другом соотношении и на другой основе. Данные обстоятельства объясняют тот факт, что самый легкоплавкий расплав в легкоплавких глинах без корректировки состава может образоваться только при температурах выше $710^{\circ}C$.

Очевидно, что понизить температуру образования легкоплавкого расплава можно только корректировкой состава и не одним компонентом, а комплексной добавкой, содержащей все перечисленные оксиды в нужном соотношении как в самой легкоплавкой эвтектике в системе $FeO - Na_2O - SiO_2$.

В составе комплексной добавки в качестве железосодержащего компонента использованы пиритные огарки, в качестве щелочно-силикатного применена силикат-глыба, роль кремнеземистой добавки выполнял кремнегель, уголь обеспечивал восстановительную среду для окиси железа.

Химические составы глинистого сырья и пиритных огарок приведены в табл. 1.

Используя сведения по химическому составу, процентное содержание пиритных огарок и силикат-глыбы определялось расчетом для получения в системе $SiO_2 - FeO - Na_2O$ эвтектического расплава при температуре менее $500^{\circ}C$.

По литературным данным химический состав кремнегеля должен колебаться от $6SiO_2 \times H_2O$ до $9SiO_2 \times H_2O$ (или в процентном соотношении от 85,7 % SiO_2 и 14,3 % H_2O до 90 % SiO_2 и 10 % H_2O соответственно). Для уточнения и обоснования состава кремнегеля было составлено 5 шихт добавок с учетом изменения SiO_2 в указанных пределах. Все составы обжигались в тиглях в восстановительной среде, которая создавалась слоем угля, при температурах 500, 600 и $700^{\circ}C$. Оценка оптимальности добавки проводилась по степени спекания за счет определения твердости. Значения твердости по шкале Мооса обожженных составов приведены в табл. 2. Все составы частично спеклись только при температуре $700^{\circ}C$.

Наибольшую твердость имел состав № 2. Описанный эксперимент позволил откорректировать состав комплексной легкоплавкой добавки (табл. 3).

Таблица 1. Химический состав материалов
Table 1. Chemical composition of materials

Материал	SiO ₂ своб.	SiO ₂ общ.	Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	ППП	Орг. в-ва
Локосовский суглинок	43,00	72,04	12,32	5,00	-	1,59	1,92	3,58	0,34	3,28	0,73
Пиритные огарки	-	20,35	-	-	65,96	4,18	1,68	0,65	-	4,61	2,57

Таблица 2. Влияние состава кремнегеля и температуры обжига на твердость
Table 2. Effect of silica gel composition and firing temperature on hardness

Номер состава	Расчетный химический состав кремнегеля	Температура обжига, °С	Твердость по шкале Мооса
1	94 % SiO ₂ , 6 % H ₂ O	500	-
		600	-
		700	4
2	6SiO ₂ × H ₂ O или 85,7 % SiO ₂ , 14,3 % H ₂ O	500	-
		600	-
		700	4,5
3	7SiO ₂ × H ₂ O или 87,5 % SiO ₂ , 12,5 % H ₂ O	500	-
		600	-
		700	4
4	8SiO ₂ × H ₂ O или 88,89 % SiO ₂ , 11,11 % H ₂ O	500	-
		600	-
		700	4
5	9SiO ₂ × H ₂ O или 90 % SiO ₂ , 10 % H ₂ O	500	-
		600	-
		700	3

Таблица 3. Содержание компонентов в комплексной легкоплавкой добавке
Table 3. Content of components in the complex fusible additive

Компонент комплексной добавки	Содержание компонента, мас. %
Кремнегель	24,59
Силикат-глыба	35,87
Пиритные огарки	38,86
Уголь	0,68

На основании методики [9] было рассчитано количество и температура образования расплава из шихт на основе докосовского суглинка с легкоплавкой добавкой в количестве 6; 10,5; 14,5; 18,5; 35 %. Химический состав докосовского суглинка приведен в табл. 1. Динамика образования расплава для указанных шихт представлена на рис. 2.

Как следует из рис. 2, при достаточной степени гомогенизации в суглинке необходимое количество расплава (более 35 %) может образоваться при температуре более 950 °С. При введении легкоплавкой добавки кривая динамики образования расплава для исследуемых составов смещается в область низких температур. При этом чем больше в составе комплексной добавки, тем больше смещение. Интервал спекания более 100 °С характерен для всех составов, кроме № 6. По этой причине этот состав был исключен для дальнейших исследований. Влияние количества легкоплавкой добавки и температуры обжига на степень спекания

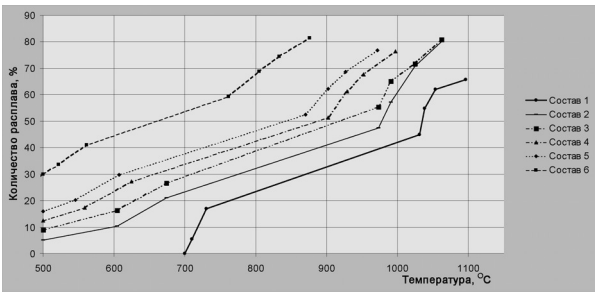


Рис.2. Динамика образования расплавов в составах на основе докосовского суглинка
Состав 1 – сугилка 100 %
Состав 2 – добавки 6%, сугилка 94 %
Состав 3 – добавки 10,5 %, сугилка 89,5 %
Состав 4 – добавки 14,5 %, сугилка 85,5 %
Состав 5 – добавки 18,5 %, сугилка 81,5 %
Состав 6 – добавки 35 %, сугилка 65 %

Fig. 2. Dynamics of melt formation in compositions based on Lokosovsky loam
Composition of 1 % loam 100%
Composition 2 – additive 6%, loam 94%
Composition 3 – additive 10.5%, loam 89.5%
Composition 4 – additive 14.5%, loam 85.5%
Composition 5 – additives 18.5%, loam 81.5%
Composition 6 – additive 35%, loam 65%

было изучено на составах с содержанием легкоплавкой добавки 6; 10,5; 14,5 и 18,5 %. Для наиболее полного изучения прочностных свойств материала было проведено математическое планирование и статистическая обработка результатов эксперимента.

На основании статистической обработки результатов планирования эксперимента было получено полное квадратичное уравнение регрессии с доверительной вероятностью 0,9. По уравнению определены зависимости изменения прочности от количества добавки и температуры обжига. На рис. 1 видно, что наибольшая прочность характерна для состава, содержащего 10,5 % легкоплавкой добавки при температуре обжига 900 °С. Прочность всех исследуемых составов, обожженных при более низких температурах (700 и 800 °С), значительно ниже. Полученные зависимости можно объяснить количеством образующегося расплава. При введении добавки менее 10,5 % количество эвтектического расплава мало для вовлечения в расплав остатков исходных фаз и для образования прочного каркаса. При увеличении количества добавки более 10,5 % при обжиге образуется слишком много стеклофазы, которая, не успев закристаллизоваться при обжиге, создает непрочную связку.

Проведенный эксперимент позволил выявить оптимальное количество легкоплавкой добавки для докосовского суглинки в количестве 10,5 %.

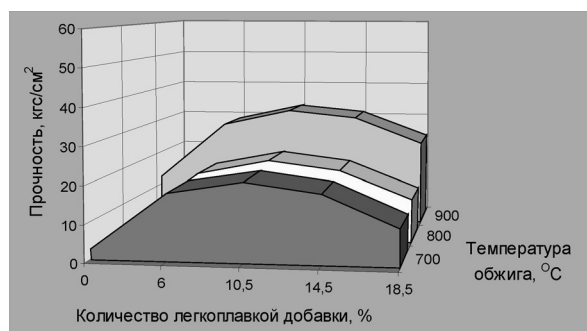


Рис. 3. Влияние количества легкоплавкой добавки и температуры обжига на прочность при сжатии
Fig. 3. Effect of amount of fusible additive and firing temperature compressive strength

Выводы. 1. В результате изучения известных двойных и тройных фазовых диаграмм состояния, включающих все возможные сочетания окислов, которые могут присутствовать в глинах, определена эвтектика, обеспечивающая получение расплава эвтектического состава с температурой плавления менее 500 °С в системе $\text{FeO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.

2. Установлено, что снизить температуру образования легкоплавкого расплава на основе глинистого сырья можно только корректировкой состава не одним компонентом, а комплексной добавкой, содержащей оксиды FeO (Fe_2O_3), Na_2O , SiO_2 и органику в нужном соотношении.

3. Разработан состав комплексной легкоплавкой добавки, содержащей: силикат-глыбу, кремнегель, пиритные огарки и уголь.

4. Экспериментально установлено оптимальное количество легкоплавкой добавки для докосовского суглинки, обеспечивающее повышение прочности керамического черепка при снижении температуры обжига.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Чумаченко Н.Г., Горин В.М., Тюриков В.В., Упорова М.Г. Перспективы производства керамзитового гравия в Самарской области // Строительные материалы. 2022. № 5. С. 34–39. DOI: 10.31659/0585-430X-2022-802-5-34-39.
2. Салахов А.М. Модификация стеновой керамики добавками промышленных отходов и нерудных ископаемых: дис. ... к.т.н. М., 2002. 181 с.
3. Петров В.П., Токарева С.А. Пористые заполнители из отходов промышленности // Строительные материалы. 2011. № 12. С. 46–53.
4. Макриджанис Я. Влияние особых добавок, используемых в керамической промышленности, на глиняную массу // Строительные материалы. 2018. № 12. С. 10–11.
5. Влияние минерализующих добавок на процессы, протекающие при синтезе корундовой керамики / Р.Ю. Попов, Ф.И. Пантелеенко, А.Н. Шиманская, Е.М. Дятлова, К.Б. Подболотов // Труды БГТУ. 2021. Серия 2. № 2. С. 72–79.
6. Шишакина О.А., Паламарчук А.А. Применение плавней в производстве керамических материалов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2019. № 11. С. 105–109.
7. Исследование спекания облицовочных керамических масс на основе нефелинового шлама / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова, Т.В. Ступко, Н.А. Бабицкий, М.Н. Васильева, Н.С. Симонова // Фундаментальные исследования. 2013. № 8 (ч. 4). С. 832–837.
8. Патент РФ № 2518614. Комплексная модифицирующая добавка для производства строительных керамических изделий из малопластичных глин / Клевакин В.А. Опубликовано: 10.06.2014.
9. Чумаченко Н.Г. Метод расчета количества и состава расплава, образующегося в керамических массах при обжиге, с использованием известных диаграмм состояния алюмосиликатных систем // Материалы XXII Российско-польско-словацкого семинара «Теоретические основы строительства». Procedia Engineering. 2014. Т. 91. С. 381–385.
10. Chumachenko N.G., Turnikov V.V., Kuzmin V. Using the calculation method for low-melting clay assessment // MATEC Web of Conferences XXVII R-S-P Seminar. Theoretical Foundation of Civil Engineering. Rostov-on-Don. 2018. DOI: 10.1051/mateconf/201819604014.
11. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 3. Тройные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. Л.: Наука, Ленинград. отд., 1972. 488 с.
12. Диаграммы состояния силикатных систем: справочник. Вып. 1. Двойные системы / Н.А. Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин, Н.Н. Курцева. Л.: Наука, 1969. 822 с.

REFERENCES

1. Chumachenko N.G., Gorin V.M., Tyurnikov V.V., Uporova M.G. Prospects for the production of expanded clay gravel in the Samara region. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials], 2022, no. 5, pp. 34–39. (in Russian) DOI: 10.31659/0585-430X-2022-802-5-34-39
2. Salakhov A.M. *Modifikacija stenovoj keramiki dobavkami promyshlennykh othodov i nerudnykh iskopaemykh*. Cand. Diss. [Modification of wall ceramics with additives of industrial waste and non-metallic minerals. Cand. Diss.]. Moscow, 2002. 181 p.
3. Petrov V.P., Tokareva S.A. Porous aggregates from industrial waste. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials], 2011, no. 12, pp. 46–53. (in Russian)
4. Makrijanis J. Influence of special additives used in the ceramic industry on clay mass. *Stroitel'nye materialy* [Construction materials], 2018, no. 12, pp. 10–11. (in Russian)
5. Popov R.Yu., Panteleenko F.I., Shimanskaya A.N., Dyatlova E.M., Podbolotov K.B. Influence of mineralizing additives on processes occurring during synthesis of corundum ceramics. *Trudy BGTU* [Proceedings of BSTU], 2021, iss. 2, no. 2, pp. 72–79. (In Russian).
6. Shishakina O.A., Palamarchuk A.A. Use of smelters in the production of ceramic materials. *Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovanij* [International Journal of Applied and Basic Research], 2019, no. 11, pp. 105–109. (in Russian)
7. Eromasov R.G., Nikiforova E.M., Stupko T.V., Babitsky N.A., Vasilyeva M.N., Simonova N.S. Investigation of sintering of facing ceramic masses based on nepheline sludge. *Fundamental'nye issledovaniya* [Basic researches], 2013, no. 8, iss. 4, pp. 832–837. (in Russian)
8. Klevakin V.A. *Kompleksnaya modifizirujushhaya dobavka dlja proizvodstva stroitel'nykh keramicheskikh izdelij iz maloplastichnykh glin* [Complex modifying additive for production of construction ceramic products from low-plastic clays]. Patent RF, no. 2518614, 2014.
9. Chumachenko N.G. Method for calculating the amount and composition of melt formed in ceramic masses during firing using known state diagrams of aluminosilicate systems. *Materialy XXII Rossijsko-pol'sko-slovackogo seminaru «Teoreticheskie osnovy stroitel'stva»*. *Procedia Engineering* [Materials of the XXII Russian-Polish-Slovak seminar "Theoretical Foundations of Construction." *Procedia Engineering*]. 2014, vol. 91, pp. 381–385. (In Russian).
10. Chumachenko N.G., Turnikov V.V., Kuzmin V. Using the calculation method for low-melting clay assessment. MATEC Web of Conferences XXVII R-S-P Seminar. Theoretical Foundation of Civil Engineering. Rostov-on-Don. 2018. DOI: 10.1051/mateconf/201819604014
11. Toropov N.A., Barzakovsky V.P., Lapin V.V. *Diagrammy sostojaniya silikatnykh sistem: spravochnik. Vyp. 3. Trojnye sistemy* [Silicate System Status Charts: A Reference. No. 3. Triple systems]. Leningrad, Science, 1972. 822 p.
12. Toropov N.A., Barzakovsky V.P., Lapin V.V., Kurtseva N.N. *Diagrammy sostojaniya silikatnykh sistem: spravochnik. Vyp. 1. Dvojnye sistemy* [Silicate System Status Charts: A Reference. No. 1. Dual systems]. Leningrad, Science, 1969. 822 p.

Об авторах:

ЧУМАЧЕНКО Наталья Генриховна

доктор технических наук, профессор кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный технический университет 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: uvarovang@mail.ru

ТЮРНИКОВ Владимир Викторович

кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных материалов, изделий и конструкций Самарский государственный технический университет 443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244 E-mail: sm-115@mail.ru

CHUMACHENKO Natalia G.

Doctor of Engineering Sciences, Professor of the Production of Building Materials, Products and Designs Chair Samara State Technical University 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya st., 244 E-mail: uvarovang@mail.ru

TYURNIKOV Vladimir V.

PhD in Engineering Sciences, Associate Professor of the Production of Building Materials, Products and Designs Chair Samara State Technical University 443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya st., 244 E-mail: sm-115@mail.ru

Для цитирования: Чумаченко Н.Г., Тюрников В.В. Разработка состава легкоплавкой добавки для снижения температуры обжига керамических материалов // Градостроительство и архитектура. 2024. Т. 14, № 4. С. 97–101. DOI: 10.17673/Vestnik.2024.04.14.

For citation: Chumachenko N.G., Tyurnikov V.V. Development of composition of low-melting additive for reduction of ceramic materials firing temperature. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2024, vol. 14, no. 4, pp. 97–101. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2024.04.14.