

DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-3-40-46

*Меньшикова В.К.\*, кандидат технических наук, доцент,  
Демина Л.Н., кандидат технических наук, доцент,  
Сибирский федеральный университет, Россия*  
\*Ответственный автор E-mail: [vi1222@mail.ru](mailto:vi1222@mail.ru)

## КЕРАМИЧЕСКИЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕТРАДИЦИОННОГО ВИДА СЫРЬЯ

**Аннотация:** в работе подняты вопросы поиска возможности получения строительного керамического материала с применением особого вида сырьевого составляющего. Основой в составе керамических масс был выбран диоксидный концентрат в связи с его положительными параметрами необходимыми для повышения прочностных свойств материала и в целях поддержки местных месторождений сырья Восточно-сибирского региона. Для снижения оптимальной температуры обжига в небольших количествах использовался водно-щелочной раствор из силиката натрия. Химический состав диоксидной породы показал в основном наличие оксидов кремния. Рентгеноструктурный анализ выявил присутствие диоксида, кварца и кальцита. Натрий-силикатное стекло характеризуется полным содержанием кремнезема и модулем в значении 3. С помощью диаграммы состояния трехкомпонентных систем установлены температурные границы необходимые для спекания керамических масс. Кривые плавкости показывают, что при температуре 1040°C значения первичного расплава у различных составов составляют 4-14%, а полное содержание расплава наблюдается при 1475°C. Определены показатели физико-механических свойств керамического материала, где при температуре обжига 1000-1100°C величина огневой усадки составила не более 1%, водопоглощение до 10%, прочность на сжатие до 31 МПа. Причем с увеличением количества диоксида до 90% в массе, прочность возрастает, а усадка уменьшается. Рентгенофазовый анализ составов определил преимущественно аналитические линии диоксида, которые начинают уменьшаться 1000°C, что определяет взаимосвязь с жидким стеклом. Кривые ДТА и ТГ термограммы показали эндотермический и экзотермический эффекты, обусловленные выходом адсорбированной воды и кристаллизации стекла. Установлена возможность получения высокопрочной малоусадочной керамики с использованием диоксидового сырья как основы керамических масс при добавлении в виде плавня натрий-силикатного стекла.

**Ключевые слова:** строительный материал, диоксидный концентрат, натрий-силикатное стекло

### Введение

Сфера производства строительных материалов является значимой для экономики и занимает одно из высоких мест по общему объему выпуска продукции. Она представляет основу для обеспечения строительного комплекса сырьем и материалами.

Прочность [1], экологическая безопасность, долговечность, ремонтпригодность, экономическая составляющая, эстетические показатели – характеристики, играющие важную роль в создании новых видов [2-3] современных строительных материалов. При этом инновационные технологические концепции позволяют улучшать параметры изделия.

Проблема разработки такого материала для строительной керамической отрасли является в настоящее время актуальной. Возникла необходимость получения керамического строительного материала с использованием в составе нетрадиционного вида сырья и обладающего повышенными физико-механическими свойствами.

Перспективой для керамической промышленности является применение в составе керамических масс диоксидовых горных пород и в частности диоксидового концентрата [4]. Сегодня имеется достаточный опыт его использования, например, учеными была получена тонкая строительная [5-6] и облицовочная керамика [7-11] способная противостоять действию химических активных сред, с незначительным значением коэффициента теплового расширения, с высокими диэлектрической восприимчивостью, абсолютной и относительной проницаемостью и физико-механическими свойствами, а также электротехническая продукция для производств [12].

### Методы и материалы

В наших исследованиях использовался концентрат диопсидовой породы Южного Прибайкалья. Необходимо отметить, что фазовый состав данного вида характеризуется низким содержанием красящих оксидов, в частности оксидов железа (табл. 1).

Таблица 1

#### Химический состав диопсидового концентрата

Table 1

#### Chemical composition of diopside concentrate

Массовая доля, %								
SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	п.п.п.
53,41	0,01	0,2	0,1	26,21	17,88	0,17	0,04	1,6

Результаты рентгеноструктурного анализа (рис. 1) показали, что исследуемая порода содержит диопсид, кварц и кальцит. Кривая ДТА термограммы, фиксирующая небольшие термические эффекты подтверждает отсутствие примесей (рис. 2). При температуре 93,3°C появляется эндоэффект, показывающий удаление адсорбированной воды.

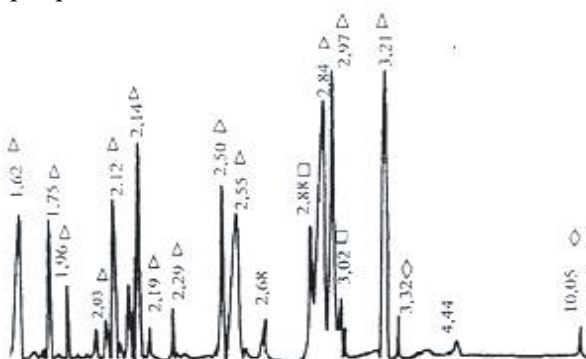


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма диопсидовой породы

△- диопсид, ◇- кварц, □ - кальцит

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of diopside rock

△- diopside, ◇- quartz, □ - calcite

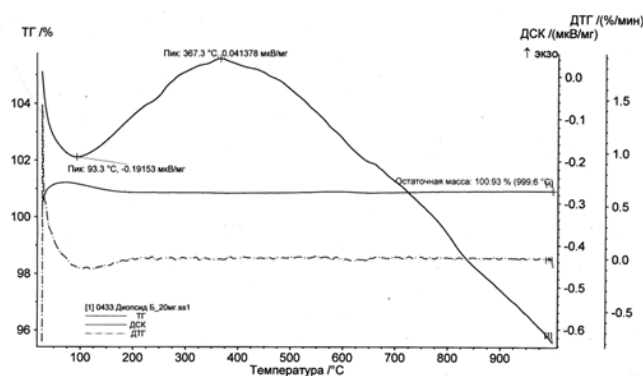


Рис. 2. Термограмма диопсидовой породы  
Fig. 2. Thermogram of diopside rock

В композицию керамической массы вводился раствор силикатов натрия. По виду щелочного катиона он классифицируется как натриевый. Значение силикатного модуля соответствует 3. Химический состав характеризуется полным содержанием кремнезема (74,7%) и незначительным оксида натрия (25,3%). Плотность раствора – 1425 кг/м<sup>3</sup>.

Клеящая способность натрий-силикатного стекла известна. Кристаллы силикатного состава проникают в молекулярный слой твердых склеиваемых материалов, тем самым защищают их от разрушения, а значит увеличивают прочностные характеристики изделий.

Подготовка состава массы (табл. 2) велась исходя из особенностей поведения диопсидового компонента. Породообразующие минералы основного звена шихты послужили причиной для его выбора. Он после обжига до 1100°C не изменяет своих качественных характеристик и в готовом изделии.

Таблица 2

#### Компонентный состав керамических масс, %

Table 2

#### Component composition of ceramic masses, %

Обозначение керамической массы	Компонент	
	Диопсидовый концентрат	Натрий-силикатное стекло
M1	95	5
M2	90	10
M3	85	15

### Результаты и обсуждения

Чтобы оценить спекаемость керамики и определить образование первичного расплава осуществлялся расчет кривых плавкости посредством диаграммы состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Ее анализ обусловил базовые температурные величины для спекания масс (фигуративные точки М1, М2, М3 рис. 3).

На диаграмме состояния  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  точки составов, находятся в поле кристаллизации волластонита.

При изучении графика (рис. 3) можно сделать вывод о том, что величина первичного расплава у составов М3, М2 и М1 небольшая и составляет 4%, 9% и 14% соответственно. Расплав начинается при температуре 1040°C. Отмечается его рост с увеличением количества диоксида и уменьшением раствора силиката натрия. При температуре 1240 °С количество расплава у всех составов постепенно увеличивается. 100%-ное содержание достигается при температуре 1475°C (М1), при 1500°C (М2) и свыше 1500°C (М3). Интервал спекания составляет порядка 200°C.

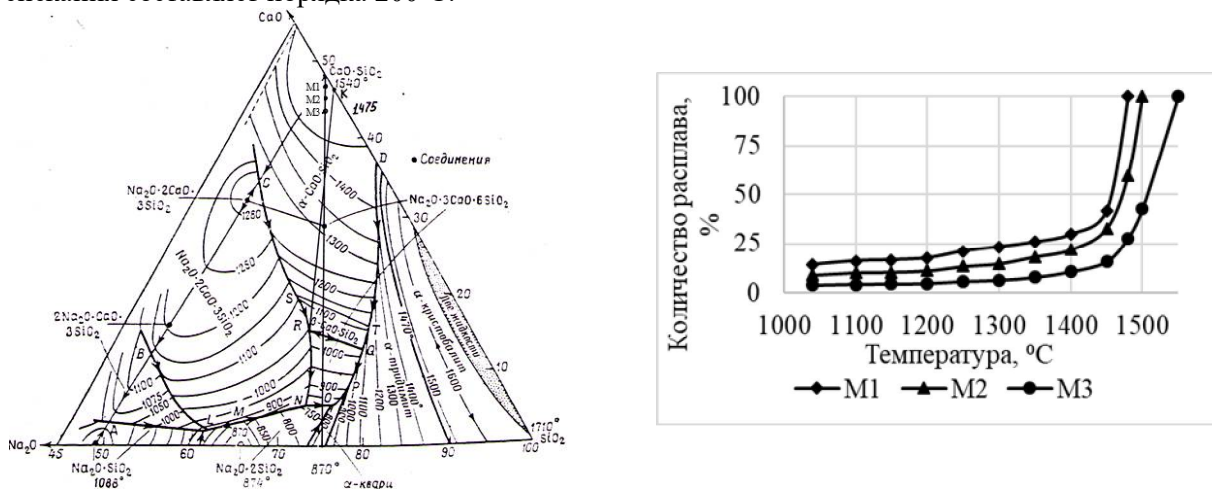


Рис. 3. Составы керамических масс на диаграмме состояния системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  и кривые плавкости керамических масс

Fig. 3. Compositions of ceramic masses on the state diagram of the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  system and the melting curves of ceramic masses

Эксперимент проводился на образцах цилиндрической формы диаметром и высотой 20 мм. Высушенные при температуре 100°C вибропрессованные модели обжигали при температурах от 900 до 1250°C. Цель исследования – влияние различных показателей на прочностные свойства материала.

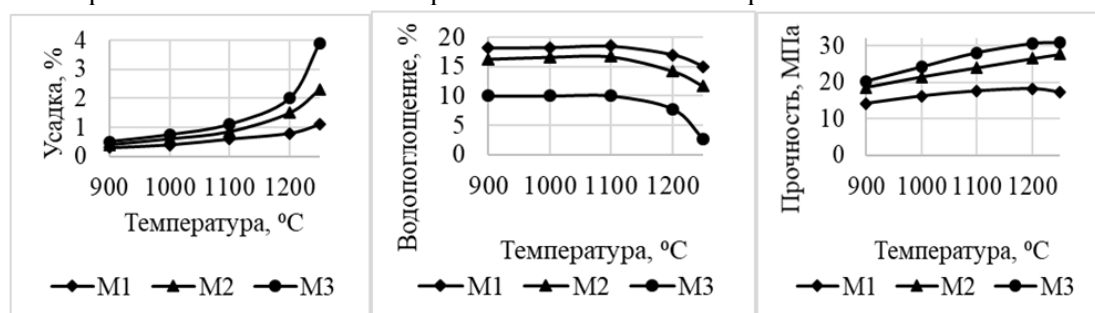


Рис.4. Изменение усадки, водопоглощения и прочности при сжатии образцов после обжига при различных температурах

Fig. 4. Changes in shrinkage, water absorption, and compressive strength of samples after firing at different temperatures

Анализ изменения усадки (рис. 4) показывает, что составы при температурах обжига от 900°C до 1000°C характеризуются линейным нарастанием показателя от 0,6% до 0,8% соответственно. Керамические массы при температуре обжига 1200°C увеличивают степень усадки до 0,6% у состава М1, 0,85% у состава М2 и 1,1% у состава М3. При этом, чем больше в массе процентного содержания натрий-силикатного стекла, тем значения огневой усадки выше.

Водопоглощение образцов при температуре обжига 900-1100°C соответствует 18% (М1), 16% (М2) и 10% (М3). Необходимо отметить, что масса М3 имеет наименьший показатель водопоглощения – 10% при 900°C и 2,6% при 1250°C.

График кривых изменения прочности керамических масс в зависимости от температуры обжига отмечает высокую величину порядка 14-20 МПа уже при 900°C. С повышением температуры до 1200°C, прочность образцов увеличивается и составляет для М1 – 18 МПа, для М2 – 26 МПа и для М3 – 30 МПа. Состав М1 уступает по прочности другим образцам. Содержание в нем натрий-силикатного стекла незначительно (5%) и поэтому предположительно недостаточно для образования расплава.

Экспериментальные исследования усадки, водопоглощения и прочности показали, что в большей степени результативным для получения строительных керамических материалов является состав М3.

Образец М3, содержащий 85% диоксида концентрата и 15% натрий-силикатного стекла был исследован методом дифференциального термического анализа. Результаты изучения диаграммы ДТА определили процессы, проходящие в керамической массе. В интервале температур 20-180°C происходит выход адсорбционной воды. Кристаллизация натрий-силикатного стекла обнаружена на пике экзотермического эффекта при 360°C. Продолжение потери массы образца заметно на кривой ТГ в интервале температур 110-780°C.

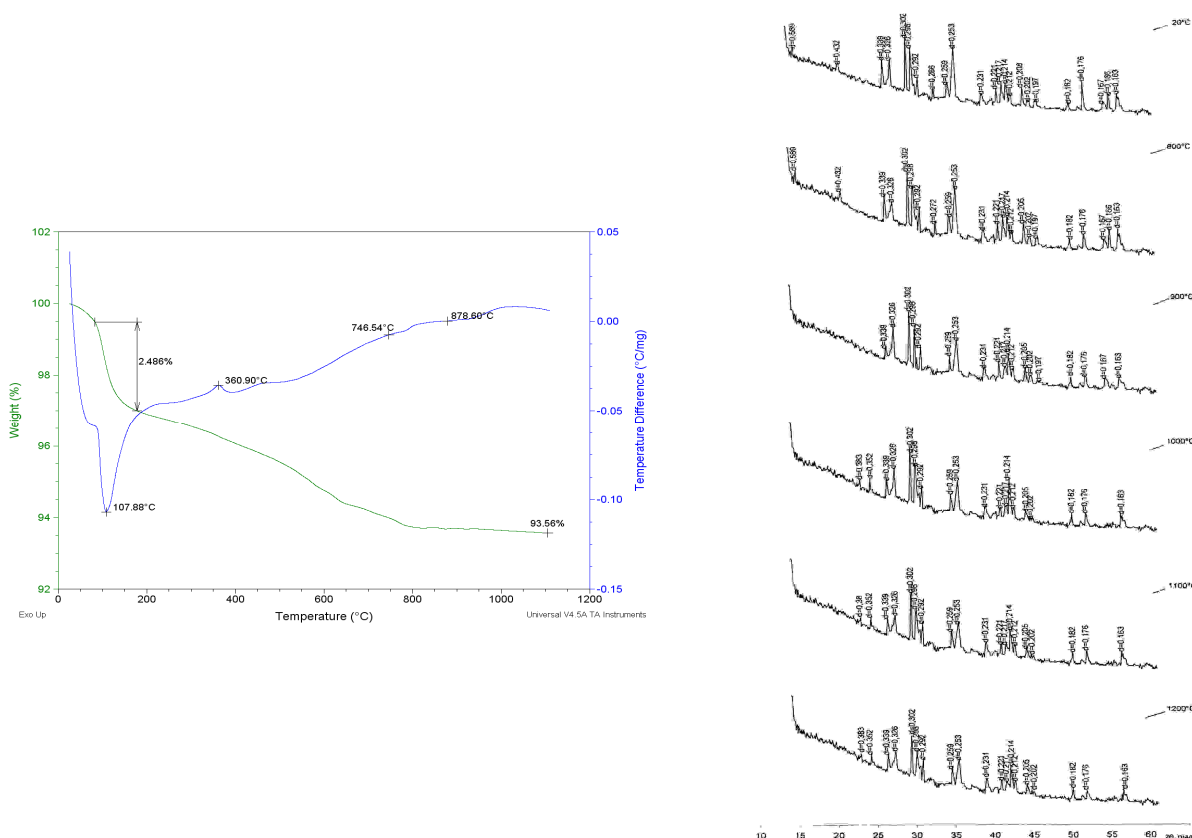


Рис. 5. Термограмма и рентгеновские дифрактограммы керамического состава М3  
Fig. 5. Thermogram and x-ray diffractograms of ceramic composition M3

Рентгенограммы (рис. 4) необожженного образца М3 диагностируют аналитические линии диоксида ( $d=0,589, 0,431, 0,339, 0,302, 0,292, 0,253, 0,212, 0,176, 0,163$  нм). Начиная с 1000°C его пики уменьшаются, что говорит о начале ускорения его взаимодействия с натрий-силикатным стеклом.

### Выводы

Установлено, что составы М1, М2, М3 при общей усадке 0,6-0,8% (при 900-1000°C), водопоглощении 10% (1000°C), прочности до 31 МПа являются малоусадочными. Так как, жидкая фаза образца обеспечивается на стадии обжига за счет присутствия в составе жидкого стекла, происходит частичное растворение диоксида и пронизывание его минералами. В процессе этого материал получает высокие прочностные свойства и низкую усадку.

Таким образом, составы, содержащие в качестве основного компонента диоксид и в небольшом объеме раствор натриевой соли кремниевой кислоты, могут быть использованы для получения высокопрочной малоусадочной керамики.

Для сокращения трудоемкости при выполнении работ по облицовке стен и полов в зданиях и сооружениях практически и рентабельно использовать крупноразмерные плиты. Малоусадочная керамика дает возможность изготовления таких изделий.

### Литература

1. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. О повышении механической прочности керамических плиток на стадиях прессования и сушки // Техника и технология силикатов. 2014. Т. 21. № 1. С. 2 – 6.
2. Салахов А.М., Морозов В.П., Туктарова Г.Р. Совершенствование технологии строительной керамики и расширение номенклатуры изделий // Стекло и керамика. 2005. № 3. С. 18 – 21.
3. Адылов Г.Т. Перспективы расширения сырьевой базы для керамического производства // Стекло и керамика. 2010. № 2. С. 29 – 31.
4. Шильцина А.Д., Верещагин В.И., Селиванов Ю.В., Корольков Н.Н. Выбор компонентов керамических масс с учетом фазово-минерального состава и термофизических характеристик // Строительные материалы. 2007. № 9. С. 7 – 10.
5. Верещагин В.И., Могилевская Н.В. Перспективы развития промышленности тонкой и строительной керамики // Региональные производители: их место на современном рынке товаров и услуг: Материалы 3 Межрегион. науч.-практ. конф. Красноярск, 2007. С. 7 – 9.
6. Верещагин В.И., Могилевская Н.В., Горбачев Д.В. Фарфор низкотемпературного обжига с добавками диоксида и маршалита // Стекло и керамика. 2012. № 12. С. 12 – 16.
7. Верещагин В.И., Меньшикова В.К. Облицовочная строительная керамика на основе диоксид // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета RU-ToGUA. 2011. № 3. С. 145 – 152.
8. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Получение плиток для внутренней облицовки стен на основе местного сырья // Стекло и керамика. 2012. № 3. С. 3 – 7.
9. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Menshikova V.K., Mogilevskaya N.V. Ceramic materials based on diopside // Glass and Ceramics. 2011. Т. 67. № 11-12. С. 343 – 346.
10. Бурученко А.Е., Меньшикова В.К. Применение нового современного вида сырья в производстве керамической плитки // Современные материалы, техника и технология: материалы 4-й Междунар. науч.-практ. конф. (25-26 декабря 2014 года) / редкол. А.А. Горохов; Юго-Зап. гос. ун-т, ЗАО «Университетская книга». Курск. 2014. С. 102 – 104.
11. Боровкова Н.Н. Применение необогащенного волластонита для облицовочных плиток // Стекло и керамика. 1979. № 11. С. 15.
12. Бешенцев В.Д. Возможности использования диоксидового сырья в электротехнической промышленности // Перспективы использования диоксидового и волластонитового сырья Южного Прибайкалья. Материалы к всесоюзного межведомственного совещания. Иркутск. 1987. С. 31 – 36.
13. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Получение плиток для внутренней облицовки стен на основе местного сырья // Стекло и керамика. 2012. № 3. С. 17 – 22.
14. Позняк А.И., Левицкий И.А., Баранцева С.Е. Керамическая плитка: проверка на прочность // Строительная газета. 2014. 31 марта. № 13.
15. Верещагин В.И., Шильцина А.Д., Селиванов Ю.В. Моделирование структуры и оценка прочности строительной керамики из грубозернистых масс // Строительные материалы. 2007. № 6. С. 65 – 68.
16. Шильцина А.Д., Верещагин В.И. Спекание, фазообразование и свойства керамических плиток с применением диоксидового и глинистого сырья Хакасии // Стекло и керамика. 2000. № 3. С. 13 – 16.

### References

1. Poznjak A.I., Levickij I.A., Baranceva S.E. O povyshenii mehanicheskoy prochnosti keramicheskikh plitok na stadijah pressovaniya i sushki. Tehnika i tehnologija silikatov. 2014. 21 (1). P. 2 – 6. (rus.)
2. Salahov A.M., Morozov V.P., Tuktarova G.R. Sovershenstvovanie tehnologii stroitel'noj keramiki i rasshirenie nomenklatury izdelij. Steklo i keramika. 2005. 3. P. 18 – 21. (rus.)
3. Adylov G.T. Perspektivy rasshirenija syr'evoj bazy dlja keramicheskogo proizvodstva. Steklo i keramika. 2010. 2. P. 29 – 31. (rus.)
4. Shil'cina A.D., Vereshhagin V.I., Selivanov Ju.V., Korol'kov N.N. Vybora komponentov keramicheskikh mass s uchetom fazovo-mineral'nogo sostava i termofizicheskikh harakteristik. Stroitel'nye materialy. 2007. 9. P. 7 – 10. (rus.)

5. Vereshhagin V.I., Mogilevskaja N.V. Perspektivy razvitiya promyshlennosti tonkoj i stroitel'noj keramiki. Regional'nye proizvoditeli: ih mesto na sovremennom rynke tovarov i uslug: Materialy 3 Mezhtregion. nauch.-prakt. konf. Krasnojarsk, 2007. P. 7 – 9. (rus.)
6. Vereshhagin V.I., Mogilevskaja N.V., Gorbachev D.V. Farfor nizkotemperaturnogo obzhiga s dobavkami diopsida i marshalita. Steklo i keramika. 2012. 12. P. 12 – 16. (rus.)
7. Vereshhagin V.I., Men'shikova V.K. Oblicovochnaja stroitel'naja keramika na osnove diopsid. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arhitekturno-stroitel'nogo universiteta RU-ToGUA. 2011. 3. P. 145 – 152. (rus.)
8. Poznjak A.I., Levickij I.A., Baranceva S.E. Poluchenie plitok dlja vnutrennej oblicovki sten na osnove mestnogo syr'ja. Steklo i keramika. 2012. 3. P. 3 – 7. (rus.)
9. Vereshchagin V.I., Buruchenko A.E., Menshikova V.K., Mogilevskaya N.V. Ceramic materials based on diopside. Glass and Ceramics. 2011. 67 (11-12). P. 343 – 346.
10. Buruchenko A.E., Men'shikova V.K. Primenenie novogo sovremennogo vida syr'ja v proizvodstve keramicheskoj plitki. Sovremennye materialy, tehnika i tehnologija: materialy 4-j Mezhdunar. nauch.-praktich. konf. (25-26 dekabrja 2014 goda). redkol. A.A. Gorohov; Jugo-Zap.gos. un-t, ZAO «Universitetskaja kniga». Kursk. 2014. P. 102 – 104. (rus.)
11. Borovkova N.N. Primenenie neobogashhennogo vollastonita dlja oblicovochnyh plitok. Steklo i keramika. 1979. 11. P. 15. (rus.)
12. Beshencev V.D. Vozmozhnosti ispol'zovanija diopsidovogo syr'ja v jelectrotehnicheskoj promyshlennosti. Perspektivy ispol'zovanija diopsidovogo i vollastonitovogo syr'ja Juzhnogo Pribajkal'ja. Materialy k vsesojuznogo mezhdedomstvennogo soveshhanija. Irkutsk. 1987. P. 31– 36. (rus.)
13. Poznjak A.I., Levickij I.A., Baranceva S.E. Poluchenie plitok dlja vnutrennej oblicovki sten na osnove mestnogo syr'ja. Steklo i keramika. 2012. 3. P. 17 – 22. (rus.)
14. Poznjak A.I., Levickij I.A., Baranceva S.E. Keramicheskaja plitka: proverka na prochnost'. Stroitel'naja gazeta. 2014. 31 marta. 13. (rus.)
15. Vereshhagin V.I., Shil'cina A.D., Selivanov Ju.V. Modelirovanie struktury i ocenka prochnosti stroitel'noj keramiki iz grubozernistyh mass. Stroitel'nye materialy. 2007. 6. P. 65 – 68. (rus.)
16. Shil'cina A.D., Vereshhagin V.I. Spekanie, fazoobrazovanie i svojstva keramicheskikh plitok s primeneniem diopsidovogo i glinistogo syr'ja Hakasii. Steklo i keramika. 2000. 3. P. 13 – 16. (rus.)

*Menshikova V.K. \*, Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,  
Demina L.N., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,  
Siberian Federal University, Russia*

\*Corresponding author E-mail: [vi1222@mail.ru](mailto:vi1222@mail.ru)

## CERAMIC BUILDING MATERIALS USING NON-TRADITIONAL RAW MATERIALS

**Abstract:** the paper raises questions about the search for the possibility of obtaining a construction ceramic material using a special type of raw material component. Diopside concentrate was chosen as the basis for the ceramic masses due to its positive parameters necessary to improve the strength properties of the material and to support local deposits of raw materials in the East Siberian region. To reduce the optimal firing temperature, an aqueous-alkaline solution of sodium silicate was used in small quantities. The chemical composition of the diopside rock showed mainly the presence of silicon oxides. X-ray diffraction analysis revealed the presence of diopside, quartz and calcite. Sodium-silicate glass is characterized by a full content of silica and a modulus of 3. Using the state diagram of three-component systems, the temperature limits necessary for sintering ceramic masses are established. The fusibility curves show that at a temperature of 1040°C, the values of the primary melt for various compositions are 4-14%, and the total melt content is observed at 1475°C. The parameters of physical and mechanical properties of the ceramic material were determined, where at the firing temperature of 1000-1100°C the value of fire shrinkage was no more than 1%, water absorption up to 10%, and compressive strength up to 31 MPa. Moreover, with an increase in the amount of diopside to 90% by weight, the strength increases, and shrinkage decreases. X-ray phase analysis of the compositions determined mainly analytical lines of diopside, which begin to decrease by 1000°C, which determines the relationship with the liquid glass. The DTA and TG curves of the thermogram showed endothermic and exothermic effects due to the release of adsorbed water and crystallization of glass. The possibility of obtaining high-strength low-shrink ceramics using diopside raw materials as the basis of ceramic masses when adding sodium-silicate glass in the form of a melt is established.

**Keywords:** building material, diopside concentrate, sodium silicate glass

**Для цитирования:** Меньшикова В.К., Демина Л.Н. Керамические строительные материалы с использованием нетрадиционного вида сырья // Строительные материалы и изделия. 2020. Том 3. № 3. С. 40 – 46. DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-3-40-46

**For citation:** Menshikova V.K., Demina L.N. Ceramic building materials using non-traditional raw materials. Construction Materials and Products. 2020. 3 (3). P. 40 – 46. DOI: 10.34031/2618-7183-2020-3-3-40-46

Поступила в редакцию 12 марта 2020 г.  
Принята в доработанном виде 24 апреля 2020 г.  
Одобрена для публикации 7 июня 2020 г.

Received: March 12, 2020.  
Revised: April 24, 2020.  
Accepted: June 7, 2020.