

УДК 620.22:621.763

Строительные композиты на основе минеральных техногенных заполнителей

Р.Г. Еромасов*, **Э.М. Никифорова,**
Е.Д. Кравцова, Ю.Е. Спектор
*Сибирский федеральный университет
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79¹*

Received 07.12.2012, received in revised form 14.12.2012, accepted 21.12.2012

В настоящее время отсутствует системный подход к процессам получения облицовочных керамических материалов на базе природного и техногенного сырья, базирующегося на установлении критериев формирования структуры, прогнозирования и направленного регулирования состава керамических материалов и технологических процессов их получения. В статье представлены результаты исследований по оптимизации зернового состава кремнеземистых техногенных продуктов для получения облицовочных керамических материалов с направленно регулируемыми эксплуатационными свойствами. Описана модель облицовочного керамического композиционного материала на базе наполнителя из зерен кварца. Выявлен оптимальный зерновой состав кремнеземистых отходов для регулирования плотности упаковки керамических масс на стадии подготовки сырья, формования и обжига.

Ключевые слова: плотность упаковки, керамика, горелая земля, «хвосты» обогащения, фракция, оптимизация, водопоглощение, симплекс.

Введение

Значительным резервом управления эксплуатационными характеристиками керамических облицовочных материалов является направленное регулирование процесса формирования структуры спеченной керамики. Основа разработки научного подхода к формированию плотных упаковок керамических облицовочных материалов – моделирование различных вариантов структур облицовочных композиционных материалов из многокомпонентных смесей.

Исследование моделей создания укладок, эффективно снижающих пустотность, базируется на принципе формирования структур различных типов, основанных как на заполнении объема зернами всех размеров, так и при отсутствии зерен промежуточных размеров между зернами заданных фракций. При этом показателем степени упаковки керамического порошка принято соотношение твердой составляющей и пустоты в единице объема с учетом зависимости степени уплотнения от свойств порошка, размеров частиц, его составляющих [1].

* Corresponding author E-mail address: kmp198@inbox.ru

¹ © Siberian Federal University. All rights reserved

Методика исследований

Подготовку и измельчение исходных сырьевых материалов осуществляли на щековой дробилке ШД–6 и кольцевой мельнице ROCKLABS. Фракционирование сырьевых материалов проведено на ситовом анализаторе ВПТ 220. Металлографическое исследование спеченных материалов осуществлено на микроскопе Axio observer. Alm. Оптимизация фракционного состава керамической шихты проведена методом симплекс-решетчатого планирования с математической обработкой экспериментальных данных в программе «Статистика».

Результаты исследований и их обсуждение

Исходным сырьем для проведения исследований стала тугоплавкая глина Компановского месторождения, а также техногенные продукты в виде стеклобоя, кварц-полевошпатовых флотационных отходов обогащения Сорского молибденового комбината, высококварцевой (до 90 масс. % $\text{SiO}_{2\text{св}}$) горелой формовочной земли – отхода литейного производства машиностроительных предприятий.

Разработанная модель облицовочного композиционного материала на базе высококремнеземистого сырья может быть представлена в следующем виде. В качестве заполнителя композита выступает свободный оксид кремния, источником которого являются техногенные продукты: кварц-полевошпатовый сорский песок и горелая земля, а также крупнозернистые кремнеземистые примеси из глинистого компонента. Крупные зерна кварца составляют практически неизменяемый скелет, или «наполнитель», мало вовлекаемый в физико-химические процессы. Наличие скелета из крупных зерен кварца, преобладающего в керамических массах, предопределяет возможность получения облицовочных материалов с незначительными объемными изменениями при обжиге и связанными с этим малыми внутренними напряжениями и деформациями. Роль связующей матрицы выполняют плавни из кварц-полевошпатового сорского песка, стеклобой, а также глинистые минералы. Многочисленные исследования упаковки зерен одинакового размера, близких по форме к сферическим, показали фактический объем в 58–63 %, занятый зернами [2, 3]. Принцип достижения наиболее плотной упаковки высококремнеземистых облицовочных масс базировался на достижении строго определенных соотношений отдельных фракций и размеров исходного зерна. В работе реализовывался принцип подбора так называемой прерывной укладки, при которой между зернами заданных фракций зерна промежуточных размеров отсутствуют. В соответствии с представлениями зерна самой крупной фракции образуют скелет, пустоты которого заполняются следующей фракцией. Новые пустоты могут заполняться третьей фракцией и т.д. На рис. 1 а изображена модель упаковки двухфракционной системы: отход (-0,315+0,08 мм) – глина, стеклобой (-0,056 мм и менее). Из рисунка видно, что реализуется принцип наиболее плотной упаковки, зерна мелкой фракции заполняют пустоты между зернами более крупной фракции. На рис. 1 б изображена модель упаковки двухфракционной системы: отход (-0,08+0,056 мм) – глина, стеклобой (-0,056 мм и менее); принцип наиболее плотной упаковки реализуется в меньшей степени ввиду недостаточной разницы между размерами двух фракций. На рис. 1 в – модель упаковки однофракционной системы: отход, глина, стеклобой (-0,056 мм), принцип наиболее плотной упаковки не выполняется. Рисунок 1 г показывает наибольший эффект уплотнения с использованием трехфракционной системы с «прерывной» укладкой, соответствующей содержанию фракций

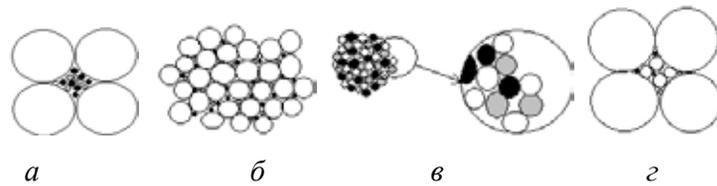


Рис. 1. Модель упаковки структуры: – отход; ● – глина; ⊙ – стеклобой

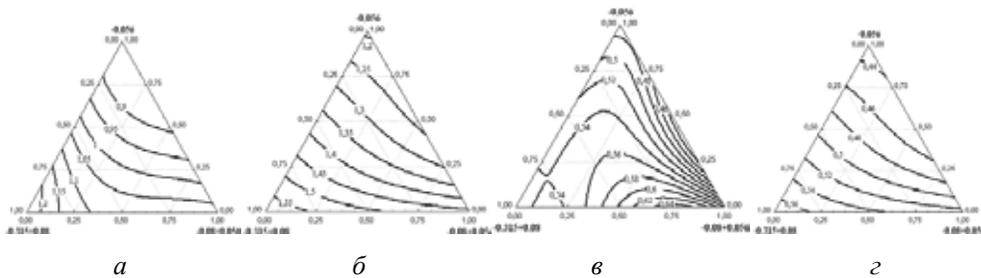


Рис. 2. Проекция линий, равных значений: насыпной плотности (а), плотности утряски шихты (б), К_{тв} горелой земли (в) и К_{тв} шихты на основе горелой земли (г), на трехкомпонентный симплекс

(масс. %): отход фр. (-0,315+0,08 мм)-36, отход фр. (-0,08+0,056 мм)-19, глина, стеклобой фр. (-0,056 мм и менее)-45. Выбор прерывной укладки базировался на известных представлениях возможности достижения при ней большей плотности упаковки. Вариант «непрерывной» укладки для реализации в кремнеземистых облицовочных массах признан неперспективным ввиду невозможности получения заданного соотношения фракций, обеспечивающих максимальную плотность укладки порошка без отсева и пофракционной дозировки.

Оптимизацию фракционного состава проводили на фиксированном составе шихты, соответствующем соотношению компонентов (масс. %): глина – 20; кварцсодержащие отходы – 55; стеклобой – 25. Для оптимизации фракционного состава горелой земли реализован симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси. Выбор факторов осуществляли с учетом рекомендации по достижению наиболее плотной упаковки спрессованных керамических масс. Были исследованы следующие факторы: содержание фр. -0,315 + 0,08 мм (x_1); содержание фр. -0,08 + 0,056 мм (x_2); содержание фр. менее -0,056 мм (x_3). Результаты оптимизации фракционного состава отходов для получения максимальной плотности утряски кремнеземистого скелета и шихты на его основе с добавлением глины и стеклобоя, а также достижения максимальной плотности обожженных образцов представлены на рис. 2.

Анализ данных рис. 2 свидетельствует, что диапазон достигнутой плотности утряски шихты на основе горелой формовочной земли составляет от 1,2 до 1,55 г/см³. По сравнению с чистой горелой землей максимальная плотность утряски снизилась с 1,7 до 1,55 г/см³, что объясняется наличием мелкой (фр. менее 0,056 мм) фракции глины и стеклобоя. Максимальная плотность утряски достигается при использовании крупной монофракции горелой формовочной земли $x_1 = -0,315+0,08$ мм – 100 масс. %. Для интерпретации результатов степень упаковки выразили через безразмерный коэффициент $K_{тв}$, характеризующий долю объема в системе, за-

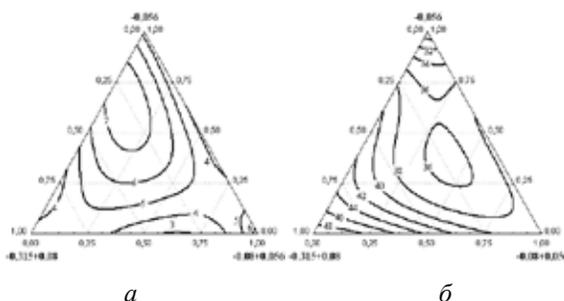


Рис. 3. Проекция линий равных значений: водопоглощению (а) и прочности (б) обожженных образцов шихты на основе горелой земли, на трехкомпонентный симплекс

нятую твердым веществом [2, 3]. Этот коэффициент $K_{тв}$ численно равен отношению плотности ρ (кажущейся, насыпной и т.д.) к истинной плотности твердого вещества $\gamma_{тв}$. Диапазон достигнутой плотности упаковки зернистого каркаса из горелой земли составляет от 0,46 до 0,64. При этом достижение максимального коэффициента упаковки достигается при использовании двухфракционной системы $-0,315+0,08$ мм – 70-80 масс. % и фракции $-0,08+0,056$ мм – 20-30 масс. %. Достижение максимально плотной упаковки непластичных кремнеземистых облицовочных масс на основе преимущественно крупной фракции горелой земли подтверждает и одновременно расширяет уже существующие представления о достижении плотной укладки в глинистых системах. Несколько иная картина достижения максимально возможной плотности упаковки наблюдается для шихты, имеющей помимо кварц-содержащих отходов мелкую (менее 0,056 мм) фракцию глины и стеклобоя при суммарном ее количестве в шихте 45 масс. %. Существенное увеличение содержания мелкой фракции в шихте приводит к значительному снижению плотности упаковки шихты. Наблюдаемые закономерности объясняются вполне известным механизмом образования частицами малых размеров рыхлых коагуляционных структур в виде беспорядочных сеток, препятствующих плотной упаковке частиц. Результаты оптимизации фракционного состава отходов для достижения максимальной прочности обожженных образцов и их минимального водопоглощения представлены на рис. 3.

Диапазон достигнутой прочности обожженных образцов на основе горелой земли составляет от 32 до 48 МПа. При этом достижение максимальных значений прочности происходит при использовании как крупной монофракции горелой земли, так и двухфракционной системы $-0,315+0,08$ мм – 70-80 масс. % и фракции $-0,056$ мм – 20-30 масс. %. Граничным пределом максимального водопоглощения выбрано его значение, соответствующее 5 % (требования стандарта). Достижение заданного показателя возможно в достаточно широких областях, представленных на экспериментальном симплексе. Наиболее предпочтительным является использование двухфракционного состава горелой земли в следующем соотношении: фракция x_1 – 55-60 масс. % и x_3 – 40-45 масс. %.

Заключение

На базе разработанной модели композиционного облицовочного материала с кварцевым скелетом и предложенного метода осуществления в нем наиболее плотной упаковки выявлены

закономерности взаимосвязи величины коэффициента упаковки $K_{тв}$ кварцевого скелета, керамической шихты в целом и эксплуатационных свойств спеченных образцов в зависимости от соотношения фракций определенного размера, взятых в оптимальных пределах.

Список литературы

- [1] Патент № 2431625 РФ Способ изготовления облицовочной керамики / Р.Г. Еромасов, Э.М. Никифорова. Заявл. 26.04.2010; опубл. 20.10.2011, Бюл. № 21.
- [2] *Кондратенко В.А.* Керамические стеновые материалы: оптимизация их физико-технических свойств и технологических параметров производства. М.: Композит, 2005. 508 с.
- [3] Патент № 2420484 РФ Керамическая масса / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов. Заявл. 01.02.2010; опубл. 10.06.2011, Бюл. № 16.
- [4] Патент № 2422399 РФ Керамическая масса / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов. Заявл. 05.02.2010; опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18.
- [5] Патент № 2426706 РФ Смесь для изготовления теплоизоляции / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов. Заявл. 05.02.2010; опубл. 20.08.2011, Бюл. № 23.
- [6] *Пивинский Ю.Е.* Керамические и огнеупорные материалы. СПб.: Стройиздат 2003. Т 1. 686 с.

Construction Composites Based on Man-Made Mineral Fillers

**Roman G. Eromasov, Eleonora M. Nikiforova,
Elena D. Kravtsova and Yuriy E. Spektor**
*Siberian Federal University
79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia*

At the same time there is no systematic approach to processes of producing facing materials on the base of natural and industrial waste materials that would rely on setting the criteria for forming the structure, forecasting and directed adjusting of ceramic material composition and process flow sheets of their production.

The work contains the results of study on improving the grain distribution of high-silica technogenic products for obtaining facing ceramic materials with forecastable operating properties. The study presents a model of facing composite material on the base of quartz grain fill. The optimal grain distribution of high-silica wastes was detected with the purpose of adjusting the packing density of ceramic materials at the stage of feed preparation, moulding and baking.

Keywords: packing density, ceramics, burnt earth, the «tails» of enrichment, fraction, optimization, water absorption, a simplex.
