

## Исследование возможности применения добавок микрокремнезёма при производстве керамики из глины местного происхождения

Павлова Александра Олеговна, магистрант  
Лапо Евгений Геннадьевич, доцент  
Дальневосточный федеральный университет (г. Владивосток)

Статья посвящена изучению новокузнецкой марки микрокремнезёма МКУ-85, а конкретно потенциалу применения в виде добавки в составе глиняных масс местного (приморского) происхождения. Эффективность оценивается по влиянию на усадку и водопоглощение конечного изделия.

**Ключевые слова:** водопоглощение, керамика, местное сырьё, микрокремнезём, отходы производства, усадка

DOI: 10.5281/zenodo.3888089

Керамика представляет собой обожжённые при высоких температурах изделия из смеси материалов неорганического происхождения, основными из которых являются глинозём  $Al_2O_3$ , кремнезём  $SiO_2$  и добавки, влияющие на температуру спекания и огнеупорность. Современный рынок керамических материалов в полной мере удовлетворяет спрос потребителей, но это не отменяет интереса к разработке новых составов глиняных масс, глазурей и т.д. Возможно, именно стабильность предоставляемого сырья играет в этом не самую последнюю роль.

В публикациях актуальной темой в этой сфере можно назвать применение технологических отходов металлургического производства в качестве сырья при разработке новых составов [1]. Отрасль металлургии традиционно считается главным поставщиком техногенного сырья, отличающегося высокотемпературной обработкой и отсутствием примесей органического происхождения [2]. Одним из таких материалов является микрокремнезём (МК) – ультрадисперсные сферические частицы, почти полностью состоящие из диоксида кремния аморфной модификации. Наибольшее применение находит в качестве добавки в бетонные смеси. МК используется и в керамике, чаще всего в строительной: он вызывает раннее накопление жидкой фазы, уменьшает плотность, теплопроводность и повышает прочностные характеристики изделий [5].

Целью настоящего исследования являлось изучение оказываемого влияния добавок новокузнецкой марки микрокремнезёма МКУ-85 на свойства приморской глины при замешивании. Так же было исследовано поведение МКУ-85 в печах для обжига керамики.

МК не обладает точно зафиксированной температурой плавления в виду расхождения состава каждой партии из-за специфики производства данного материала. Диоксид кремния плавится при температуре  $1710\text{ }^\circ\text{C}$ , поэтому можно сделать вывод, что чем больше в составе МК  $SiO_2$ , тем ближе точка плавления будет приближаться к данному значению. Иностранные марки Snow White Quartz Silica Powder (почти 100 %  $SiO_2$ ,  $t_{пл} = 1650 \pm 75\text{ }^\circ\text{C}$ ) или Elkem Microsilica 920E (минимум 85 %  $SiO_2$ ,  $t_{пл} = 1550-1570\text{ }^\circ\text{C}$ ) подтверждают данное предположение [8, 9].

Таблица 1. Вещественный состав МКУ-85 (Новокузнецк) [6]

Вещество	Содержание, %
$SiO_2$	86-92
$K_2O$	1,2-1,4
C	0,9-1,2
MgO	0,8-1
$Al_2O_3$	0,6-0,8
$Na_2O$	0,6-0,8
CaO	0,4-0,9
$Fe_2O_3$	0,4-0,7
S	0,2-0,3

Для изучения поведения МКУ-85 при обжиге на доступных для керамического производства температурах использовались термостойкие фарфоровые лодочки для сжигания ГОСТ 9147-80 тип ЛС. МКУ-85 замешивался с водой до кашеобразного состояния и распределялся по поверхности лодочки при помощи металлической лопаточки (рис. 1). После сушки образцы обжигались при температуре 1000, 1050, 1080, 1200  $^\circ\text{C}$  (рис. 2). Температуры выбраны исходя из возможностей используемой муфельной печи.

Для изучения влияния МК на глиняное тесто были выбраны четыре состава на основе светложущейся глины со станции Геологическая (г. Артём, Приморский край) и добавок МКУ-85 (табл. 2). Согласно [7] глина с этой платформы относится к Озёрновскому месторождению кирпичного сырья (рис. 3).



Рис. 1. Исходное состояние образцов



Рис. 2. МКУ-85 обожжённый при температуре: а – 1000 °С; б – 1050 °С; в – 1080 °С; г – 1200 °С



Рис. 3. Схема размещения месторождений кирпичного сырья в Приморском крае. Озёрновское выделено цветом

Таблица 2. Состав образцов

Порядковый номер состава, №	Состав, %	
	Глина светложущаяся	МКУ-85
1	100	–
2	90	10
3	70	30
4	50	50

Влияние добавок МКУ-85 на глиняное тесто определялось по четырём критериям:

1. Воздушной усадке  $L_v$  – изменению линейных размеров свежесформованного образца при сушке. Выражается в процентах от начальной длины изготовленного образца и рассчитывается по формуле (1).

$$L_v = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100 \quad (1)$$

где:  $l_0$  – расстояние между метками на свежесформованном образце;

$l_1$  – расстояние между метками на суховоздушном образце [3].

2. Огневой усадке  $L_o$  – изменению линейных размеров суховоздушного образца в процессе обжига. Выражается в процентах от длины высушенного образца и рассчитывается по формуле (2).

$$L_o = \frac{l_1 - l_2}{l_1} \cdot 100 \quad (2)$$

где:  $l_1$  – расстояние между метками на суховоздушном образце;

$l_2$  – расстояние между метками на обожжённом образце.

3. Полной (общей) усадке  $L_n$  – линейному изменению размеров образца, происходящему в результате сушки и обжига. Выражается в процентах от длины свежесформованного образца и рассчитывается по формуле (3).

$$L_n = \frac{l_0 - l_2}{l_0} \cdot 100 \quad (3)$$

где:  $l_0$  – расстояние между метками на свежесформованном образце;

$l_2$  – расстояние между метками на обожжённом образце [4].

4. Водопоглощению  $W$  – измерению пористости образца; выражается в процентах как отношение массы воды, поглощённой образцом при полном насыщении, к массе сухого образца. Рассчитывается по формуле (4).

$$W_{\circ C} = \frac{M_{\circ C} - m_{\circ C}}{m_{\circ C}} \cdot 100 \quad (4)$$

где:  $M_{\circ C}$  – масса образца после кипячения;

$m_{\circ C}$  – начальная масса образца [3, 4].

Компоненты отвешивались на электронных весах согласно разработанному составу (табл. 2). После замешивания упругого глиняного теста были изготовлены образцы в виде квадратов размером 50×50×5 мм с прочерченными диагональными линиями и насечками по 20 мм от середины (рис. 4). Сушка постепенная под гнётом с тканной подкладкой для предупреждения коробления. По окончании производится замер внутренних насечек суховоздушных образцов и определяется их среднее значение  $\Sigma_b$  для вычисления процента воздушной усадки  $L_b$ .

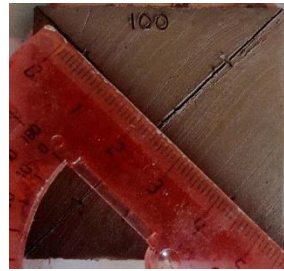
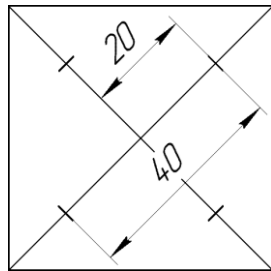


Рисунок 4. Схема разметки образцов

Образцы проходят обжиг при температурах 1000, 1030 и 1200 °С. По окончании так же производится замер внутренних насечек и определяется их среднее значение  $\Sigma_o$  для определения огневой усадки  $L_o$  и полной усадки  $L_n$ . Получившиеся значения приведены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты измерений после сушки и обжига образцов

№	$\Sigma_b$ , мм	$L_b$ , %	1000 °С	1030 °С	1200 °С
1	36,3	9,25	$\Sigma_o = 35,85$ мм $L_o = 1,255$ % $L_n = 10,375$ %	$\Sigma_o = 35,1$ мм $L_o = 3,306$ % $L_n = 12,25$ %	$\Sigma_o = 33,55$ мм $L_o = 7,576$ % $L_n = 16,125$ %
2	36,38	9,042	$\Sigma_o = 35,55$ мм $L_o = 2,335$ % $L_n = 11,125$ %	$\Sigma_o = 35$ мм $L_o = 3,793$ % $L_n = 12,5$ %	$\Sigma_o = 33,45$ мм $L_o = 8,054$ % $L_n = 16,375$ %
3	36,93	7,667	$\Sigma_o = 35,5$ мм $L_o = 4,028$ % $L_n = 11,25$ %	$\Sigma_o = 34,5$ мм $L_o = 6,58$ % $L_n = 13,75$ %	$\Sigma_o = 34,4$ мм $L_o = 6,85$ % $L_n = 13,75$ %
4	37,58	6,042	$\Sigma_o = 35,95$ мм $L_o = 4,534$ % $L_n = 10,125$ %	$\Sigma_o = 35,25$ мм $L_o = 6,2$ % $L_n = 11,875$ %	$\Sigma_o = 34,95$ мм $L_o = 6,7$ % $L_n = 12,625$ %

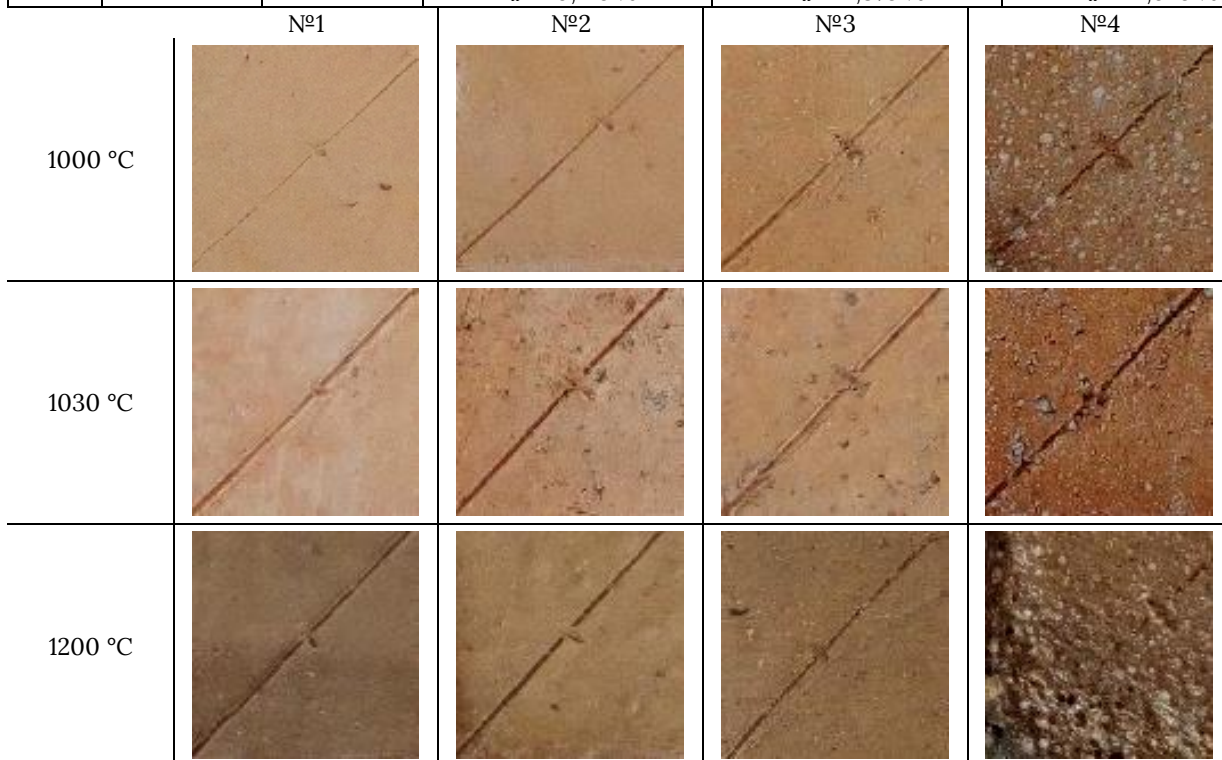


Рис. 5. Образцы после обжига на заданных температурах

Визуальное изменение цвета можно охарактеризовать как плавное: отличие черепков на тон-два, зависимости от содержания в составе добавок микрокремнезёма нет, потемнение обусловлено температурой спекания используемой массы (рис. 5). При обжиге на 1200 °С чистая глина обладает самым тёмным цветом, состав №4 закипел. МК заметен на поверхности – белые глобулы, иногда с оранжевым оттенком (1200 °С).

Водопоглощение W определяется согласно ГОСТ 7025-91. Обожжённые образцы взвешивались на электронных весах для фиксирования первоначального (сухого) веса m, после чего кипятились в воде на протяжении 2-ух часов с постоянным контролем жидкости. С поверхности остуженных образцов снимались излишки свободной влаги, и они вновь взвешивались для определения веса M (табл. 4).

Таблица 4. Водопоглощение образцов

Температура обжига, °С	№	m, г	M, г	W, %
1000	1	16,886	19,5	15,48
	2	15,675	17,910	14,26
	3	10,44	12,43	19,06
	4	10,675	13,625	27,63
1030	1	14,795	16	8,14
	2	16,665	18,505	11,04
	3	12,9	14,99	16,2
	4	11,3	14,105	24,82
1200	1	18,7	20,01	7,01
	2	15,795	17,195	8,86
	3	11,265	12,965	15,09
	4	11,35	14,285	25,86

На основе вышеизложенного можно заключить следующее:

1. С введением МК в состав глиняной шихты уменьшается воздушная усадка изделий: изменение линейных размеров состава №2 понижается на 2,25 %, состава №3 – на 17,11 %, состава №4 – на 34,68 %.

Огневая усадка, в большинстве случаев, усиливается:

а. 1000 °С: уже 10 % МКУ-85 вызывают сокращение размеров изделия на 86 %, 30 % – на 221 %, 50 % – на 261 %.

б. 1030 °С: рост показателей менее скачкообразен: +15 %, +99 %, +88 % соответственно.

в. 1200 °С: рост показал лишь состав №2 (+6,31 %), тогда как у №3 и №4 наоборот значения огневой усадки уменьшились (-9,58 %, -11,56 % соответственно).

Показатели полной усадки, в целом, близки, но стоит отметить состав №4, который демонстрирует уменьшение значений на каждой температуре обжига:

а. 1000 °С: состав №2 +7,23 %, состав №3 +8,43 %, состав №4 -2,41 %.

б. 1030 °С: состав №2 +2,04 %, состав №3 +12,24 %, состав №4 -3,06 %.

в. 1200 °С: состав №2 +1,55 %, состав №3 -13,18 %, состав №4 -21,71 %.

Таким образом наибольший интерес из изученных составов представляют массы с 30-50 % добавками МКУ-85 в светложгущую глину со станции Геологическая, т.к. они позволяют добиться наибольших изменений усадки. Причём при обжиге на 1200 °С они демонстрируют сокращение данных параметров, но стоит учитывать, что при данной температуре 50 % добавка МКУ-85 вызывает закипание состава. 10 % микрокремнезёма не оказывают существенного влияния на свойства конечного изделия – значения состава №2 по своим показателям близки к значениям чистой глины.

2. Как следует из таблицы 4, МКУ-85 увеличивает водопоглощение изделий и пористость, т.е. снижает их среднюю плотность и повышает прочностные характеристики. Образец №2-1000 показывает незначительное падение показателей на 8 %. 50 % МК в составе значительно увеличивают пористость изделий (в среднем, +156 %).

Оптимальным 8-12 % водопоглощения для покрытия глазурью соответствуют лишь три образца: №1-1030, №2-1030, №2-1200. Покрытие остальных изделий будет вызывать затруднения из-за быстрого впитывания черепком влаги из глазурной суспензии. Можно предложить использование таких масс в строительной и архитектурно-художественной керамике.

3. Добавка МКУ-85 в изначальном виде в керамическую массу из приморской глины высокой эффективности не показала, т.к. значения усадки образцов относительно близки, а показатели пористости увеличиваются, затрудняя нанесение декоративного покрытия. Возможен ввод в качестве отошителя для предупреждения коорблиения при сушке, но с учётом повышающихся спекания и пористости конечного изделия.

4. Рекомендовано продолжить изучение потенциала применения МКУ-85 в виде добавки в глины местного происхождения, но с меньшей фракцией частиц для облегчения химического взаимодействия компонентов и образования расплава.

Так же необходимо исследовать возможность изготовления глазурей на основе МКУ-85: доступные для керамического производства диапазоны температур недостаточны для начала плавки, поэтому необходим



ввод флюсующих добавок для облегчения образования жидкой фазы. Т.к. МК уже прошёл высокотемпературную обработку, возможно приготовление глазурей сырым способом, без варки фритты, что позволит сократить временные и экономические затраты.

#### **Литература:**

- [1] Востребованность микрокремнезёма в условиях современного производства / А.О. Павлова, Е.Г. Лапо // Молодежь и научно-технический прогресс: материалы региональной научно-практической конференции, Владивосток, май-июнь 2019. – Владивосток: Дальневост. Федеральн. ун-т., 2019. – С. 302–304
- [2] Долгорев А.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов: физико-химический анализ: Справ. Пособие. М.: Стройиздат, 1990. – 456 с., ил.
- [3] Иванова, А.В. Технологические испытания глин / А.В. Иванова, Н.А. Михайлова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. – 41 с., ил.
- [4] Лапо, Е.Г. Определение воздушной и огневой усадки керамической массы и классификация образцов по степени спекания: метод. указания для выполнения лабораторных работ / Е. Г. Лапо, А. В. Мартыненко. – Владивосток: Изд-во ДВГТУ, 2011. – 30 с., ил.
- [5] Лохова, Н.А. Обжиговые материалы на основе микрокремнезема / А.Н. Лохова, И.А. Макарова, С.В. Патраманская. – Братск: БрГТУ, 2002. – 163 с., ил.
- [6] Микрокремнезем МКУ-85, Новокузнецк [Электронный ресурс] : [Bizorg. Товары и услуги] / Микрокремнезем МКУ-85, Новокузнецк. – [26.02.20]. – Режим доступа: URL: <https://bizorg.su/plastifikatory-i-dobavki-v-rastvory-r/p2103866-mikrokremnezem-mku-85>.
- [7] Строительные материалы, месторождения нерудного сырья приморского края [Электронный ресурс] : [Дальневосточный геологический институт ДВО РАН] / Строительные материалы, месторождения нерудного сырья приморского края. – [23.07.19]. – Режим доступа: URL: <http://www.fegi.ru/primorye/geology/stroy.htm>.
- [8] Elkem Microsilica 920E [Электронный ресурс] : [Elkem Microsilica] / Elkem Microsilica 920E. – [12.01.20]. – Режим доступа: URL: <https://www.elkem.com/globalassets/silicon-materials/construction/con-920e-pds.pdf>.
- [9] Snow White Quartz Silica Powder [Электронный ресурс] : [Ashirwad Minerals & Marbles] / Snow White Quartz Silica Powder. – [12.01.20]. – Режим доступа: URL: <https://www.ashirwadminerals.com/micro-silica-powder-quartz.html>.