

Л.В. ИЛЬИНА¹, Л.Н. ТАЦКИ¹, О.В. УЛЬЯНОВА¹¹ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск, Россия

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НИЗКОКАЧЕСТВЕННОГО ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ ГЕЛЕМ НАНОКРЕМНЕЗЕМА И ЕГО ВЛИЯНИЕ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ЧЕРЕПКА

Аннотация. В связи перспективами роста объемов строительства индивидуальных жилых домов возрастает спрос на лицевой керамический кирпич и крупноформатные поризованные стеновые блоки. При дефиците высококачественного глинистого сырья для выпуска керамического кирпича пластического формования, рекомендуется переход на выпуск изделий полусухого прессования. Важной задачей является повышение прочности керамического кирпича как несущего в стене нагрузки, так и выполняющего теплоизолирующую роль. Рекомендуется введение в шихту водного раствора геля нанокремнезема.

Основным сырьем являлся неспекающийся пылеватый суглинок Верх-Туллинского месторождения, содержащий более 70 % пылеватых фракций (5-50 мкм). В качестве добавки использовался гель нанокремнезема «Лэйксил-30» производства научно-технического центра «Компас» (г. Казань). В статье авторы использовали как стандартные методы исследования, так и современные методы рентгенофазового анализа для установления вещественного состава керамического черепка.

Установлено, что при оптимальных рецептурных и технологических параметрах введение в сырьевую смесь геля «Лэйксил-30» с водой затворения повышает предел прочности по сравнению с бездобавочным составом на 32,8 %, не влияя на среднюю плотность и водопоглощение керамического черепка. Изучен количественный фазовый состав черепка.

Экспериментально установлено повышение прочности керамического черепка за счет использования добавки геля нанокремнезема «Лэйксил-30» в оптимальной дозировке. Для обеспечения максимальной прочности керамического черепка необходимо, чтобы при обжиге были завершены процессы взаимодействия водного раствора добавки с глинистым компонентом.

Ключевые слова: низкокачественное глинистое сырье, полусухое прессование, повышение прочности, гель нанокремнезема.

L.V. ILINA¹, L.N. TACKY¹, O.V. ULYANOVA¹¹Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia

MODIFICATION OF LOW-QUALITY CLAY-STOCK RAW MATERIALS WITH NANOSILICA GEL AND ITS INFLUENCE ON THE PROPERTIES OF CERAMIC SHARD

Abstract. In connection with the prospects for growth in the volume of construction of individual residential buildings, the demand for facing ceramic bricks and large-format porous wall blocks is increasing. With a shortage of high-quality clay raw materials for the production of plastic molded ceramic bricks, it is recommended to switch to the production of semi-dry pressing products. An important task is to increase the strength of ceramic bricks, both carrying a load in the wall and performing a heat-insulating role. It is recommended to introduce an aqueous solution of nanosilica gel into the charge.

The main raw material was non-caking dusty loam of the Verkh-Tulinskoye deposit, containing more than 70% of dusty fractions (5-50 microns). As an additive, we used Lakesil-30 nanosilica gel produced by the Compass Scientific and Technical Center (Kazan). In the article, the authors used both

standard research methods and modern methods of X-ray phase analysis to establish the material composition of a ceramic shard.

It has been established that, at optimal prescription and technological parameters, the introduction of Lakesil-30 gel with mixing water into the raw mixture increases the strength limit by 32.8% compared to the non-additive composition, without affecting the average density and water absorption of the ceramic shard. ... The quantitative phase composition of the shard has been studied.

It has been experimentally established that the strength of a ceramic shard is increased due to the use of an additive of Lakesil-30 nanosilica gel in an optimal dosage. To ensure the maximum strength of the ceramic shard, it is necessary that the processes of interaction of the aqueous solution of the additive with the clay component are completed during firing.

Keywords: *Low-quality clay raw materials, semi-dry pressing, increase in strength, nanosilica gel low-quality clay raw materials, semi-dry pressing, additions of wollastonite and ferrosilicomanganese waste, phase composition of the shard, physical and technical properties.*

Введение

Керамический кирпич остается одним из основных строительных материалов для жилищного строительства. Рост объемов его производства в 2019 г. увеличился более чем на 3 %, а за 9 месяцев 2020 г. – примерно на 2 %. В Сибирском Федеральном округе доля применения керамического кирпича остается выше 50 %. В 2019 г. в стране функционировало 310 кирпичных заводов суммарной мощностью 5,9 млрд усл. кирпича в год [1]. Перспективы роста спроса на керамический кирпич во многом связаны с увеличением объемов строительства индивидуальных жилых домов и роста спроса на лицевой кирпич и крупноформатные поризованные стеновые блоки [1].

В условиях дефицита качественного глинистого сырья для производства кирпича пластического формования, рекомендуется переход на выпуск кирпича полусухого прессования [2-5]. Известно, что способ полусухого прессования не дает возможность выпуска многопустотных изделий. Следствием является высокая средняя плотность кирпича полусухого прессования. Исходя из требований к теплозащите ограждающих конструкций стены должны быть как минимум двухслойными: внешний слой – из лицевого кирпича заданного цвета и фактуры; внутренний теплоизолирующий слой желательнее из крупноформатных пористо-пустотелых блоков или из ячеистой керамики. Н.Г. Гуров предлагает использовать ячеисто-керамические блоки средней плотностью 650 – 1000 кг/м³ марочной прочностью М50- М75, организацию выпуска которых возможно осуществлять на предприятиях кирпича полусухого прессования [2]. Под руководством Столбоушкина А. Ю. в заводских условиях получен керамический кирпич М150 со средней плотностью 1000 кг/м³ и водопоглощением 6-7 мас. %, из шихты, состоящей из суглинка и гранулированного пеностекла [6, 7]. Авторы [8] рекомендуют использовать вкладыши из газокерамических материалов средней плотностью 520 – 700 кг/м³ и прочностью 1,5-2,5 МПа.

В течение двух последних десятилетий в материаловедении появилось новое направление исследований и практической деятельности, связанное с использованием нанотехнологий. Поэтому целесообразно, на наш взгляд, выполнить краткий литературный обзор по использованию наномодифицирования глинистого сырья.

Анализ применения наномодифицированного сырья в керамических технологиях.

В мире больше всего производится нанопорошка диоксида кремния: 40 % от общего производства нанопорошков [9]. Промышленный выпуск нанодиоксида кремния осуществляет ОАО «Кыштымский горно-обогатительный комбинат» [10]. Среди различных методов синтеза наноразмерных частиц наиболее дешевой является золь-гель технология, основанная научно-техническим центром «Компас» (г. Казань) [11]. В таблице 1 приведены физико-механические показатели нанодобавок.

Еще один способ получения нано-SiO₂, основанный на испарении вещества под действием электронного пучка, разработан в институте теоретической и прикладной механики

и институте ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск). В таблице 2 приведена характеристика нанокремнезема, полученного этим способом.

Таблица 1 - Физико-механические показатели нанодобавок «Лэйксил»

Наименование показателя	Значение показателя	
	«Лэйксил» НТ 40	«Лэйксил» 30
pH, ед.рН	10,2	10,0
SiO ₂ , мас. %	40,0	28,4
Na ₂ O ₃ , мас. %	0,238	0,361
Плотность, кг/м ³	1300	1202
Вязкость, 20 °С, сСт	8,30	5,08

Таблица 2 – Характеристика наномодифицированного диоксида кремния [12]

Наименование показателя	Таркосил - 2002	Таркосил Т-10
Удельная поверхность, кг/м ²	3800	9100
Интенсивность фазы, %	α-SiO ₂ – 87,28 β-SiO ₂ – 10,40	α-SiO ₂ – 87,50 β-SiO ₂ – 9,86
Размер частиц, нм	10-20	5-16

Установлено, что свойства нанокремнезема полученного разными способами, отличаются друг от друга. Это связано с содержанием в продукте аморфной фазы: чем ее больше, тем активнее добавка. В добавках «Таркосил» доля нано-SiO₂ в атмосферном состоянии составляет 97 - 99 % [12].

Организация промышленного выпуска нанодиоксида кремния обеспечила расширение областей его применения. Наночастицы обладают очень большой поверхностью: 1 грамм может покрывать 400 м². На поверхности все атомы обладают множеством ненасыщенных связей, благодаря чему они «гиперконтактны» [13]. Нанокремнезем может использоваться для получения растворов, бетонов, дисперсных порошков, клеев различного назначения, шпаклевок и т.д. [10]. В публикации [14] дано определение нанотехнологии с учетом достигаемого результата, предложена зависимость для оценки технико-экономической эффективности нанотехнологий. Нанотехнология рассматривается как совокупность химических и физико-химических способов и приемов создания на поверхности твердого тела структур, имеющих хотя бы в одном направлении наноразмер.

Известно, что снижение средней плотности и теплопроводности керамических изделий достигают увеличением их пустотности и поризацией черепка. Однако, это приводит к снижению прочности и требует соответствующих мероприятий по исправлению ситуации, например, за счет использования добавки нанопорошка SiO₂ [15]. Исследования были продолжены с включением в рецептуру также нано-Al₂O₃. Установлено положительное влияние на предел прочности при сжатии, водопоглощение и морозостойкость указанных добавок.

В публикации [16] рекомендуется введение в шихту кальцийсодержащих отходов, образующихся в процессе производства минеральных удобрений. Установлено увеличение прочности при сжатии в 1,48 раза и повышение морозостойкости до 152 циклов. В статье [17] рассмотрены механизмы повышения прочности керамического черепка введением добавки отхода гальванического производства, содержащего, как известно, значительное количество оксида алюминия.

В публикации [18] предлагается обработка материалов сверхвысокочастотными электромагнитными колебаниями (СВЧ) с целью улучшения их свойств; разработана лабораторная установка с мощностью излучения 800 Вт и рабочей частотой 2,45 ГГц. Исследования показали, что обработка бентонитовой глины полем СВЧ с последующей добавкой в смесь гидрозоля Al₂O₃ или отхода гальванического производства позволяют увеличить прочность обожженных образцов более чем в 1,5 раза. Автор делает очень важный вывод, что для получения строительной керамики можно использовать сырье с высоким

содержанием кварца и наличием монтмориллонитовой составляющей, используя в качестве модифицирующей добавки отход гальванического производства [19].

В работе [20] оценивалась модификация бентонитовой и огнеупорной глин гидрозолями оксидов кремния и алюминия. В результате увеличилось набухание глин, изменилось pH раствора и повысилась прочность при сжатии образцов. Так, при обжиге бентонитовой глины при 1000 °С прочность при сжатии составляла 20 МПа, а глина, модифицированная добавками 0,1 % нано-SiO₂ и 0,1 % нано-Al₂O₃ имела прочность 25 МПа.

Установлено, что обработка бентонитовой глины полем СВЧ перед увлажнением гидрозолями алюминия, приведет к образованию структуры, подобной структуре огнеупорной глины и повышению прочности обожженных образцов [18].

В статье [18] опубликованы исследования на суглинках Калининского и Хлыстовского месторождений, показывающие, что использование добавки гальванического шлама, содержащего более 55 мас. % Al₂O₃ и TiO₂ и мела, позволили после обработки массы СВЧ повысить прочность образцов, обожженных при температуре 1000 °С. Рентгенофазовый анализ показал формирование при этой температуре кристаллов муллита Al₂SiO₅ размером до 20 нм. У образцов без обработки СВЧ этого эффекта не отмечено.

На образцах, полученных прессованием из золь-гелей с различным содержанием аморфной фазы и жидкого стекла, приведены прочностные показатели после обжига при 1000 °С и микроволнового нагрева в электрическом поле СВЧ. Образцы, прошедшие облучение в поле СВЧ, показали большую прочность по сравнению с образцами после обычного обжига. Высказано предположение о влиянии содержания активной аморфной фазы на реакционную способность композиций в процессе спекания [21].

В публикации [22] приведены результаты испытания на прочность при сжатии образцов на основе легкоплавкой глины с добавкой углеродных нанотрубок (МУНТ). Установлено, что введение 0,001 % водной дисперсии МУНТ в керамическую шихту увеличивает предел прочности при сжатии на 109 % и повышает стойкость к солевой коррозии.

Предложена технология модификации суглинков многослойными углеродными нанотрубками, вводимыми в виде дисперсий в растворах ПАВ. Приведены результаты ее промышленной апробации при производстве керамического полнотелого кирпича. Показано улучшение сушильных свойств шихты, повышения эксплуатационных свойств изделий, улучшение их внешнего вида. Применение на практике предлагаемой технологии позволит отказаться от разработки нескольких карьеров, снизить объем грузоперевозок, улучшить экологию региона [23]. В статье [24] приведена методика оценки технико-экономической эффективности нанотехнологий и определена область эффективного их использования.

Приведенный литературный обзор позволяет сделать следующие выводы:

1. Керамический кирпич остается основным стеновым материалом для жилищного строительства.

2. В последние годы большое внимание уделяется исследованиям, направленным на развитие нанотехнологий.

3. Наиболее дешевой является золь-гель технология синтеза наноразмерных частиц, освоенная научно-техническим центром «Компас» г. Казань, выпускающим кремнезоли «Лэйксил». Еще одним способом получения нано-SiO₂ основан на испарении вещества под действием электронного пучка. Этим способом получен нанокремнезем с содержанием наиболее активной аморфной фазы до 97-99 % («Таркосил»).

4. Наночастицы обладают на поверхности множеством ненасыщенных связей и обладают поэтому высокой активностью.

5. Известно, что большинство предприятий выпускают пустотелый кирпич, снижая дополнительно среднюю плотность за счет поризации керамического черепка, например, используя выгорающие добавки. Это, однако, способствует снижению прочности изделий.

6. Повышение прочности керамического черепка возможно осуществить за счет использования добавок, в т.ч. отходов, содержащих оксид алюминия или нанодобавок (нано-SiO₂ и нано-Al₂O₃).

7. Установлено, что обработка бентонитовой глины полем СВЧ с последующим введением в смесь гидрозоля Al₂O₃ или добавки с повышенным содержанием оксида алюминия приводит к повышению прочности керамического черепка до 1,5 раз. Установлено, что при температуре обжига 1000 °С формируются кристаллы муллита.

8. Повышение прочности образцов на основе легкоплавкой глины возможно достичь за счет введения в сырьевую смесь водной дисперсии многослойных углеродных нанотрубок в сочетании с ПАВ.

Целью работы явилось апробирование способа наномодифицирования глинистого сырья из низкокачественной глинистой породы Западной Сибири.

Методы исследования

Гранулометрический состав сырья определялся методом Б.И. Рутковского, основанным на способности глинистых частиц набухать в воде и на различной скорости оседания частиц в воде в зависимости от их размера. Тип породы устанавливался по тройной диаграмме В.В. Охотина.

Химический состав сырья определялся силикатным анализом. Минеральный состав исследовался комплексным термическим и рентгенофазовым анализами. Термический анализ выполнен на термоанализаторе NETZSCH STA 449F1 в аргоне, скорость съёмки 10 °С/мин. Рентгенограмма снималась на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия) безэталонным методом Ритвельда.

Техноолгические свойства глинистой породы определялись в соответствии с требованиями ГОСТ 21216-2014 «сырье глинистое. Методы испытаний».

В экспериментальной части использован метод многофакторного планирования эксперимента. В качестве факторов приняты: давление прессования (15 и 25 МПа), температура обжига (950 и 1050 °С); содержание наномодифицирующей добавки (0,001 и 0,005 мас. %). Откликами служили свойства обожжённого черепка: средняя плотность, предел прочности при сжатии, водопоглощение за 48 часов и водопоглощение при кипячении.

Свойства обожженных образцов определялись по общепринятым методикам. Водопоглощение при кипячении – в соответствии с ГОСТ 7025-91: 5 часов кипячение в воде, затем остывание в воде в течение 16 - 19 ч.

Коэффициент структурности рассчитывался по формуле:

$$K_c = \frac{W_m^K}{W_{m48}}$$

где W_m^K – водопоглощение при кипячении, мас. %;

W_{m48} – водопоглощение за 48 часов водонасыщения, мас. %.

При достижении коэффициента структурности свыше 0,85 считают, что черепок имеет достаточное количество резервных пор и является морозостойким.

Технология изготовления образцов полусухого прессования заключалась в следующем. Высушенное глинистое сырье подвергалось помолу в шаровой мельнице в течение 2 часов (механоактивация). Приготавливался водный раствор добавки нано-SiO₂ и вводился в глинистое сырье из расчета обеспечения влажности пресс-порошка 12 мас. %. Затем пресс-порошок протирался через сито с диаметром отверстий 1,25 мм (имитация процесса грануляции). Пресс- порошок расфасовывался на пробы по 70 г, из которых при заданных условиях прессовались образцы-цилиндры диаметром 40 мм. Давление прикладывалось двухстадийно: первая стадия – давление составляло 50 % от требуемого, а на второй стадии оно поднималось до заданной максимальной величины. Отпрессованные образцы подвергались сушке: 3 суток под влажной тканью, затем 1 сутки в комнатных условиях и далее в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С. Обжиг осуществлялся в лабораторной муфельной печи в течение 8 часов с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

Вещественный состав керамического черепка изучался рентгенофазовым анализом. Рентгенограммы получены на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS, Германия). Количественный анализ проведен методом Ритвельда (безэталонный метод), расчет выполнен в программе Topas 4.2 (Bruker AXS, Германия).

Сырьевые материалы

Глинистое сырье Западной Сибири в последние годы изучалось многими авторами [25 - 27]. В данной работе использовалась глинистая порода Верх-Тулинского месторождения, являющаяся сырьевой базой кирпичного завода «Ликолор» г. Новосибирск.

Глинистое сырье содержит менее 1 мас. % крупнозернистых включений. Порода содержит (% по объему): глинистых частиц (< 5 мкм) – 18,13; пылеватых (5-50 мкм) – 71,7; песчаных (50-1000 мкм) – 10,17 и относится к средним пылеватым суглинкам [25]. Химический состав глинистой породы представлен в таблице 3.

Таблица 3 - Химический состав глинистой породы

Содержание оксидов, мас. % на сухое вещество								Al ₂ O ₃ *
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	SO ₃	п.п.п.	
62,81	12,52	4,68	5,96	2,50	3,69	0,10	7,74	13,83

Примечание. Al₂O₃* – содержание оксида в расчете на прокаленное вещество.

В соответствии с ГОСТ 9169-75* глинистая порода относится к группе кислого сырья (Al₂O₃* <14 мас. %). Ввиду высокого содержания красящего оксида Fe₂O₃ керамический черепок после обжига имеет красную окраску.

Минеральный состав сырья изучался методами комплексного термического и рентгенофазового анализов [28, 29]. Наиболее полная информация о минеральном составе сырья получена с помощью рентгенофазового анализа (рисунок 1).

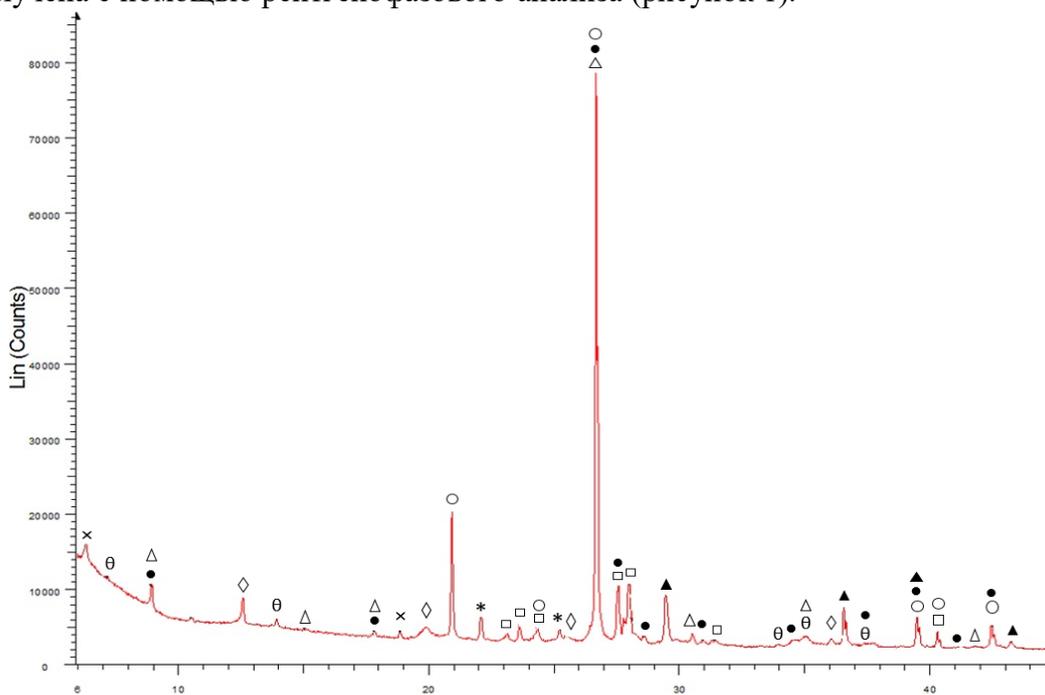


Рисунок 1 - Рентгенограмма глинистой породы Верх-Тулинского месторождения

Δ - слюда, • - гидрослюда, ◇ - каолинит,
 □ - полево шпат, ○ - кварц, * - альбит, θ – монтмориллонит, × - хлорит, ▲ – кальцит

Основным глинистым минералом является гидрослюда (гидромусковит); второстепенными - каолинит, хлорит и монтмориллонит. Гидромусковит идентифицирован по рефлексам с d= 1,001; 0,499; 0,334; 0,324; 0,313; 0,289 нм и др. Хлорит – по рефлексам с d= 0,71; 0,447; 0,346 нм. Монтмориллонит – по эффектам с d= 0.64; 0,264; 0,256; 0,239 нм.

В качестве примесей присутствуют кварц, слюда, полевой шпат, альбит, кальцит [28]. Таким образом, по классификации ГОСТ 9169-75* сырье представляет собой полиминеральную породу.

В качестве добавки использовался гель нанокремнезема «Лэйксил-30» производства научно-технического центра «Компас» (г. Казань). В таблице 4 приведены физико-механические показатели добавки.

Таблица 4 - Физико-механические показатели «Лэйксил-30»

№ п/п	Наименование показателя	Величина
1	pH, ед. pH	10,0
2	SiO ₂ , мас. %	28,4
3	Вязкость при 20 °С, сСт	5,08
4	Плотность, г/см ³	1,202

По данным приведенным на рисунке 2, можно видеть, что основной размер частиц геля nano-SiO₂ составляет 60-100 нм [30].

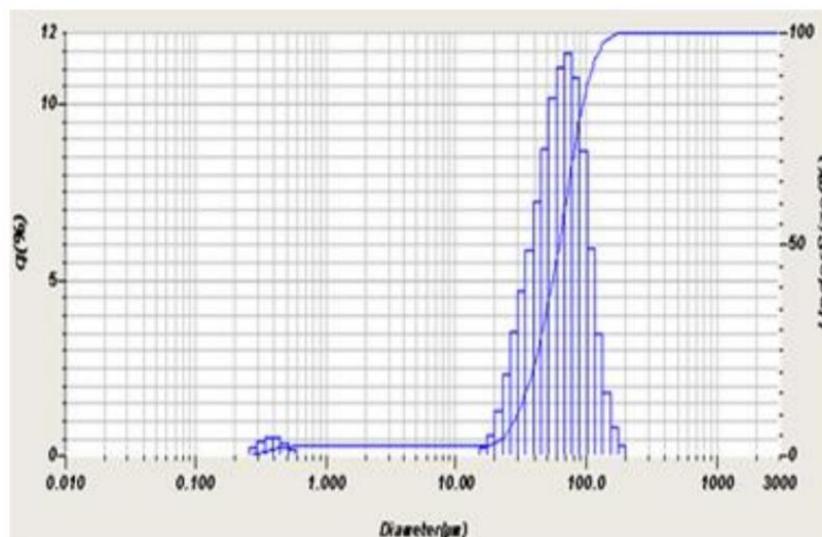


Рисунок 2 – Размер частиц нанокремнезема

Результаты экспериментов

Для проведения исследования изготавливались экспериментальные образцы составов с добавками и без добавок (таблица 5).

Таблица 5 – Результаты испытаний обожженных образцов

№ состава	Давление прессования, МПа	Температура обжига, °С	Количество добавки, % мас.	Наименование показателя				
				Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение за 48 часов, мас. %	Водопоглощение при кипячении, мас. %,	Коэффициент структурности
0	20	1000	0,0025	1808	36,6	13,7	15,43	1,13
1	15	950	0,001	1794	32,6	14,7	15,77	1,07
2	25	950	0,001	1809	34,5	14,2	15,74	1,11
3	15	1050	0,001	1796	34,5	14,50	15,51	1,07
4	25	1050	0,001	1817	36,9	13,2	15,14	1,15
5	15	950	0,005	1807	37,5	14,9	15,93	1,07
6	25	950	0,005	1818	40,2	14,8	15,59	1,05
7	15	1050	0,005	1803	40,2	14,8	15,69	1,06
8	25	1050	0,005	1805	46,3	13,1	15,33	1,17
9	25	950	0	1804	29,8	14,2	15,48	1,05
10	25	1050	0	1810	33,8	14,7	15,26	1,13
11	15	950	0	1813	32,2	14,1	15,63	1,10
12	15	1050	0	1805	34,9	13,5	15,14	1,07

Приведенные результаты показали, что оптимальная дозировка наномодифицирующей добавки составила 0,005 мас. %, оптимальное давление прессования 25 МПа, температура обжига 1050 °С. Увеличение прочности по сравнению с бездобавочным составом 32,8 %. Средняя плотность образцов в зависимости от условий эксперимента фактически не изменяется. Водопоглощение за 48 часов по сравнению с соответствующим бездобавочным составом снизилось всего на 0,4 мас. %, однако по сравнению с образцами, которые прессовались под давлением 15 МПа, оно уменьшилось существенно: с 14,8 до 13,1 мас. %. Коэффициент структурности всех составов больше 1, т.е. предположительно все образцы являются морозостойкими.

Для составов 0, 4, 5, 6, 8, 9 и 10 сделан рентгенофазовый анализ керамического черепка (рисунок 3).

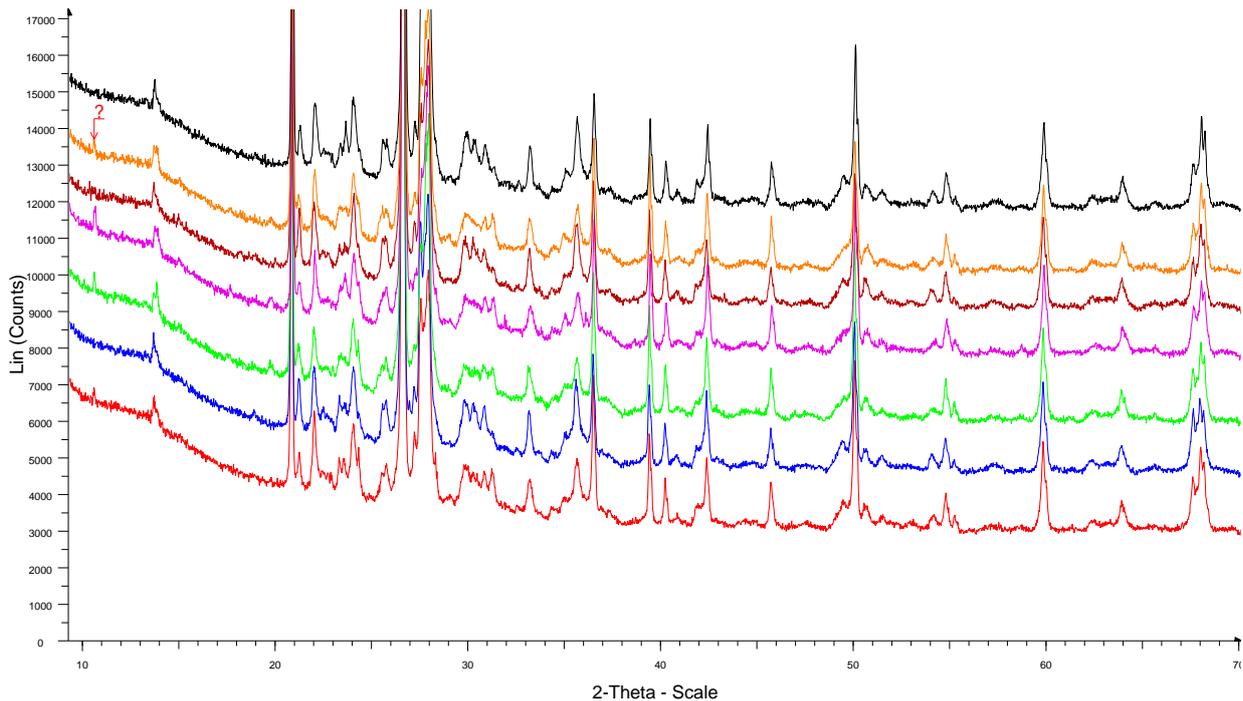


Рисунок 3 – Общий вид рентгенограмм керамического черепка образцов с увеличенной областью
 Обозначение образцов: 0 (обозначен красным цветом), 4 синим цветом, 5 зеленым цветом, 6 цветом фуксии, 8 кирпичным цветом, 9 оранжевым цветом, 10 черным цветом

Известно, что на рентгенограммах глинистых пород рефлексы глинистых минералов обнаруживаются в области углов $2\theta = 5-15^\circ$. Рентгенограммы керамического черепка образцов с добавками геля nano-SiO_2 характеризуются тем, что в этой области наблюдаются множество пиков с межплоскостными расстояниями, несколько большими, чем у обожженной глинистой породы без добавок (рисунок 4). При этом, чем ниже давление прессования (при содержании нанокремнезема 0,005 мас. %), тем больше количество подобных эффектов. Для примера приведены рефлексы в области малых углов для образцов, обожженных при 950 °С, отпрессованных при различных давлениях и образца, отпрессованного при 20 МПа, обожженного при 1000 °С и содержащего 0,0025 % добавки.

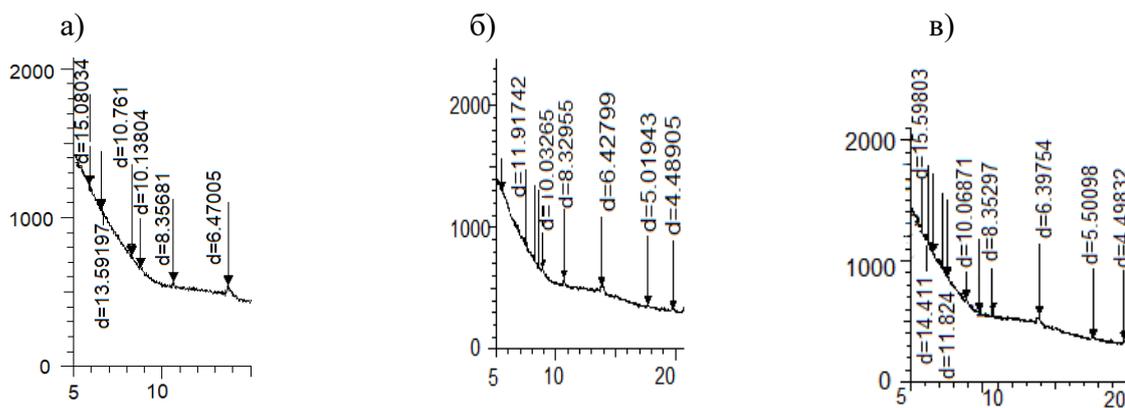


Рисунок 4 - Рефлексы в области малых углов

а – образца, содержащего 0,0025 % добавки, изготовленного при давлении 20 МПа, обожженного при температуре 1000 °С; б – образца, содержащего 0,005 % добавки, изготовленного при давлении 15 МПа, обожженного при температуре 950 °С; в – образца, содержащего 0,005 % добавки, изготовленного при давлении 25 МПа, обожженного при температуре 950 °С

Единственная рентгенограмма, на которой отсутствуют рефлексы в области малых углов, является образец №8, полученный при давлении прессования 25 МПа, обожженный при 1050 °С, с добавкой нанокремнезема 0,005 мас. % (рисунок 5). Этот же образец имеет максимальную прочность при сжатии 46,3 МПа.

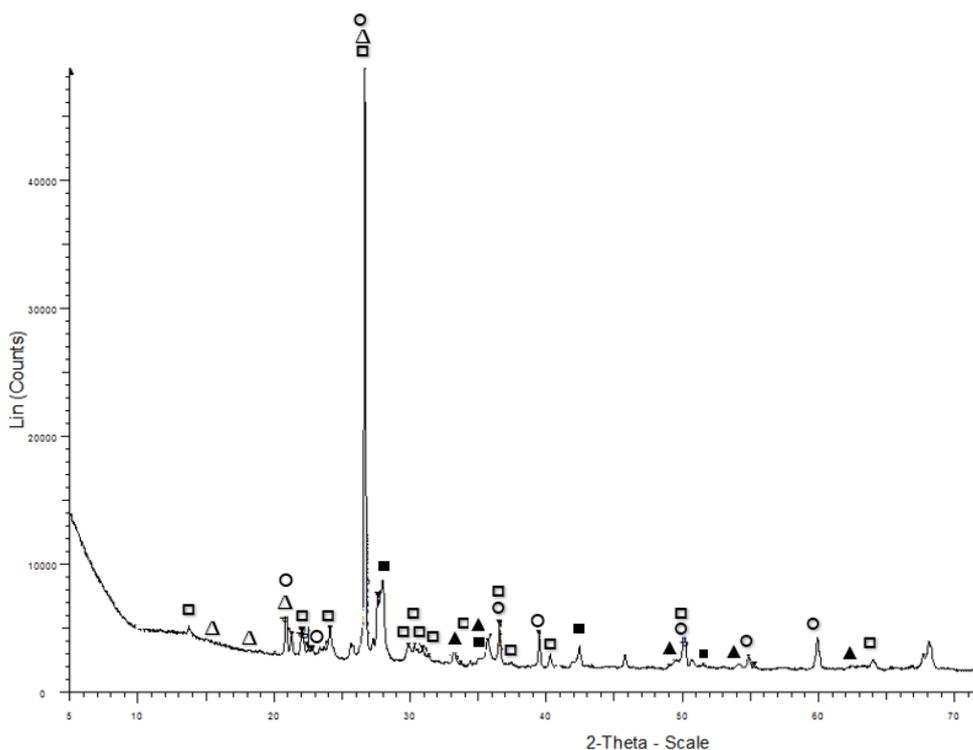


Рисунок 5 – Рентгенограмма керамического черепка образца №8

*Δ - слюда, ■ - полевой шпат, ○ - кварц, * - альбит, ▲ – гематит, □ – полевой шпат.*

Количественный фазовый состав (мас. %) обожженного черепка представлен в таблице 6.

Таблица 6 - Количественный фазовый состав керамического черепка

№ образца	SiO ₂ кварц	K. 5 Na. 5 AlSi ₃ O ₈ полевой шпат	Ca{Al ₂ Si ₂ O ₈ } анортит	Fe ₂ O ₃ гематит	Na _{6,8} (Al _{6,3} Si _{9,7} · O ₃₂) Нефелин
0	45	20	32	3	+
4	42	21	33	4	-
5	47	17	32	4	+
6	47	19	31	3	+
8	43	21	32	4	-
9	46	19	31	4	+
10	43	20	34	3	-

Образцы имеют схожий фазовый состав. Основными фазами являются кварц, полевой шпат, анортит, гематит. В образцах 0, 5, 6 и 9 присутствует незначительное количество примесной фазы, возможно нефелина. Обращает на себя внимание высокое содержание во всех образцах анортита, который повышает прочность керамического черепка [31]. Однако, учитывая, что содержание анортита во всех образцах примерно одинаково, а прочность при сжатии керамического черепка образца 8 самая высокая (таблица 3), причиной этого следует считать влияние нанокремнезема.

Выводы

1. По данным литературного обзора выявлено, что керамический кирпич остается одним из важнейших стеновых материалов, доля которого в жилищном строительстве Сибирского Федерального округа более 50 %.

2. Отсутствие в регионе высококачественного глинистого сырья для производства кирпича пластического формования, вынуждает производство ориентироваться на выпуск изделий полусухого прессования с использованием мероприятий, повышающих прочность керамического черепка.

3. При разработке технологической схемы производства стеновой керамики из низкокачественного сырья необходимо учитывать рекомендации, изложенные во введении:

- осуществлять индивидуальный подход к каждой глинистой породе;
- необходимость предусмотрения мероприятий по снижению чувствительности сырья к сушке;
- при получении лицевого кирпича для расширения цветовой палитры изделий использовать добавки, желательны отходы производства;
- для повышения прочности керамического черепка использовать добавку водного раствора геля нанокремнезема.

4. Эксперименты выполнялись на глинистом сырье Верх-Тулинского месторождения, являющегося типичным представителем пылеватых суглинков. По химическому составу порода представляет собой кислые закорбанизованные сырье с высоким содержанием красящего оксида Fe₂O₃. По минеральному составу порода полиминеральная. Основным глинистым минералом является гидромусковит, второстепенными – каолинит, хлорит и монтмориллонит. В качестве примесей присутствуют кварц, слюда, полевой шпат, альбит, кальцит, гидроксид железа.

5. Одним из современных способов повышения предела прочности при сжатии обожженных изделий является модифицирование сырьевых смесей нанодобавками, например, гелем нано-SiO₂ «Лэйксил-30».

6. Установлены следующие оптимальные технологические параметры: содержание в водном растворе геля «Лэйксил-30» 0,005 мас. %, давление прессования 25 МПа, температура обжига 1050 °С. При этих условиях повышение прочности по сравнению с бездобавочным составом составляет 32,8 %.

7. Установлено, что использование геля нанокремнезема практически не влияет на среднюю плотность, водопоглощение керамического черепка за 48 часов водонасыщения и коэффициент структурности, который для всех составов больше 1.

8. Для обеспечения максимальной прочности керамического черепка необходимо, чтобы при обжиге были завершены процессы взаимодействия водного раствора модифицирующей добавки с глинистым компонентом.

9. Количественный фазовый состав черепка всех образцов мало чем отличается друг от друга. Основными фазами являются кварц, полевой шпат, анортит, гематит. В некоторых образцах обнаружено присутствие примесной фазы, возможно нефелина. Во всех образцах выявлено высокое содержание анортита, повышающего прочность. Однако, поскольку его содержание во всех образцах примерно одинаково, а прочность только у образца №8 имеет максимальное значение, причиной этого следует считать влияние добавки геля нанокремнезема.

10. При продолжении исследований необходимо провести испытания образцов на морозостойкость.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семёнов А.А. Российский рынок керамического кирпича. Тенденции и перспективы развития // Строительные материалы. 2020. № 12. С. 4–5. DOI: 10.31659/0585-430X-2020-787-12-4-5.
2. Гуров Н.Г. Заводы керамических стеновых материалов III поколения как современная база жилищного строительства в Российской провинции // Строительные материалы. 2011. №. 4. С. 6-8. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16692026>.
3. Stolboushkin A.Y., Fomina O.A., Vereshchagin V.I. Phase composition of the core-shell transition layer in a construction ceramic matrix structure made from non-plastic raw material with clay additives // Glass and Ceramics. 2019. Т. 76. № 1-2. С.16-21. DOI: 10.1007/s10717-019-00124-3.
4. Fomina O.A., Stolboushkin A.Yu. Firing of ceramics from granulated foam-glass // Materials Science Forum. 2020. Т. 992 MSF. С. 265-270. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.992.265.
5. Тацки Л.Н., Ильина Л.В., Барышок Л.А. Керамический кирпич на основе низкокачественного глинистого сырья с добавкой отходов ферросиликомарганца // Строительство и реконструкция. 2021 № 2 (94). С. 96-104. DOI: 10.33979/2073-7416-2021-94-2-96-104.
6. Столбоушкин А.Ю., Фомина О.А., Актс Д.В., Захарченко Л.Е. Особенности глинистого сырья Западной Сибири как сырьевой базы строительной керамики // Вестник Тувинского государственного университета. Технические и физ-математические науки. 2019. №3. С. 27-36. <https://elibrary.ru/item.asp?id=41105270>.
7. Иванов А.И., Столбоушкин А.Ю., Стороженко Г.И. Принципы создания оптимальной структуры керамического кирпича полусухого прессования // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 65 - 69.
8. Завадский В.Ф., Путро Н.Б. Поризованная строительная керамика. Новосибирск: НГАСУ. 2005. 100 с.
9. Нанопорошки. Назначение, свойства, производства // Нанотехнологии [Электронный ресурс]. URL: <https://www.nano-info.ru/post/439> (дата обращения 10.09.2021).
10. Кузьмина В.П. Нанодиоксид кремния. Применение в строительстве // Сухие строительные смеси. 2016. № 5. С. 8-11.
11. Ильина Л. В., Туляганов А. К., Литвинов М. Е. Влияние кремнезоля на прочность цементных растворов // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации». Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). 2021. С. 81-85.
12. Демьяненко О.В., Копаница Н.О., Саркисов Ю.С. Исследование свойств наноразмерного диоксида кремния и его влияние на свойства цементного камня // Ресурсы и ресурсосберегающие технологии в строительном материаловедении. Международный сборник научных трудов. Стройсиб – 2016. Новосибирск. НГАУ. 2016. С. 121-124.
13. Куликова А.А., Демьяненко О.В., Копаница Н.О. Введение нанодиоксида кремния на свойства цементного камня // Материалы III Международной научно-практической конференции «Качество. Технологии. Инновации». Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин). 2020. С. 23 - 28.
14. Evstigneev A., Smirnov V., Korolev E. Design of nanomodified intumescent polymer matrix coatings: theory, modeling, experiments // Matec Web of Conferences. electronic collection. Editors: A. Volkov, A. Pustovgar and A. Adamtsevich. 2018. С. 01033. DOI: 10.1051/mateconf/201825101033.

15. Ларичкин В.В., Немущенко Д. А., Кальнеус В. А. Исследование влияние добавки нанопорошка SiO₂ на физико-механические свойства золокерамики // Перспективные материалы. 2014. № 11. С. 56-62. <https://www.j-rtm.ru/corrua-2014-10>.
16. Наумов А.А., Трищенко И.В., Гуров Н.Г. К вопросу улучшения качества и расширения ассортимента керамического кирпича для действующих заводов полусухого прессования // Строительные материалы. 2014. № 4. С. 11-17.
17. Мавлюбердинов А.Р. Изучение механизма повышения прочности пористого черепка на основе среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины с химической добавкой // Известия КазГАСУ. 2010. № 2 (14) С. 234-238.
18. Филиппов В.А., Филиппов Б.В. Перспективные технологии обработки материалов сверхвысокочастотными электромагнитными колебаниями // Вестник ЧГПУ им. И.Я. Яковлева. 2012. № 4. С 181-184.
19. Женжурист И.А. Микроволновая обработка силикатов полем СВЧ с модификаторами на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 2015. № 7. С. 39-43.
20. Женжурист И.А. Перспективные направления наномодифицирования в строительной керамике // Строительные материалы. 2014. № 4. С. 36-39.
21. Женжурист И.А. Перспективы микроволнового спекания алюмосиликатной композиции в технологии керамики // Строительные материалы. 2017. № 4. С. 28-30. DOI: 10.31659/0585-430X-2017-747-4-28-30.
22. Гинчинская Ю.Н., Яковлев Г.И., Дрохитка Р.И др. Исследование структуры и свойств наномодифицированной строительной керамики // Строительные материалы. 2018. № 1–2. С. 27–32. DOI: 10.31659/0585-430X-2018-756-1-2-27-32.
23. Богданов А.Н. Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация кирпичных суглинков многослойными углеродными нанотрубками для выпуска стеновой керамики // Материалы юбилейной Международной научно-практической конференции, посвященной 60-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород. 2014. С. 46-49.
24. Королев Е.В. Основные принципы практической нанотехнологии в строительном материаловедении // Нанотехнологии в строительстве. 2009. Т.1. № 1. С. 66-79.
25. Тацки Л.Н., Ильина Л.В. Влияние состава шихты из низкокачественного сырья на свойства осветленного керамического черепка // Строительство и реконструкция. 2020. № 2 (88). С. 114-122. DOI: 10.33979/2073-7416-2020-88-2-114-122.
26. Пина L. Tatski L. Baryshok. Quality improvement of semi-dry pressing ceramic bricks from low-quality raw materials bu the directional additives // IOP Conference series: Materials science and Engineering. Vol. 962 (2020) 022007. DOI: 10.1088/1757-899X/962/2/022007.
27. Тацки Л.Н., Ильина Л.В. Разработка составов шихт из низкокачественного глинистого сырья в технологии стеновой керамики объемного окрашивания // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2020. № 1 (733). С. 87-101. DOI: <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2020-733-1-87-101>.
28. Михеев В.И. Рентгенометрический определить минералов. Государственное научно-технитческое издательство литекратуры по геологии и охране недр, Москва, 1958. 862 с.
29. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. М.: «Недра», 1974. 399 с.
30. Красникова Н.М., Хозин В.Г., Иксанова З.Ф. [и др.]. Влияние pH среды кремнезоля на прочность цементных систем // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. № 12. С. 72-74.
31. Химическая технология керамики / под. ред. И.Я. Гузмана. М.: ОООРИФ «Стройматериалф», 2003. с. 34.

REFERENCES

1. Semyonov A.A. Russian market of ceramic bricks. Trends and development prospects // Building materials. 2020. No. 12. Pp. 4–5. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2020-787-12-4-5>. (rus)
2. Gurov NG Plants of ceramic wall materials of the third generation as a modern base of housing construction in the Russian province. Stroitelnye materialy. 2011. no. 4. Pp. 6-8. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16692026>. (rus)
3. Stolboushkin A.Y., Fomina O.A., Vereshchagin V.I. Phase composition of the core–shell transition layer in a construction ceramic matrix structure made from non-plastic raw material with clay additives // Glass and Ceramics. 2019. T. 76. № 1-2. Pp. 16 - 21. DOI: 10.1007/s10717-019-00124-3.
4. Fomina O.A., Stolboushkin A.Yu. Firing of ceramics from granulated foam-glass // Materials Science Forum. 2020. T. 992 MSF. Pp. 265 - 270. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.992.265.
5. Пина L.V., Tatski L.N., Baryshok L.A. Ceramic brick based on low-quality clay raw materials with the addition of ferrosilicomanganese waste. Construction and reconstruction. 2021. No. 2 (94). Pp. 96-104. DOI: 10.33979 / 2073-7416-2021-94-2-96-104. (rus)

6. Stolbushkin A.Yu., Fomina O.A., Akst D.V., Zakharchenko L.Ye. Features of clay raw materials of Western Siberia as a raw material base for building ceramics // *Bulletin of Tuva State University. Technical and physical and mathematical sciences*. 2019. No. 3. Pp. 27-36. <https://elibrary.ru/item.asp?id=41105270>. (rus)
7. Ivanov A.I., Stolbushkin A.Yu., Storozhenko G.I. Principles of creating an optimal structure of semi-dry pressing ceramic bricks. *Stroitelnye materialy*. 2015. No. 4. Pp. 65-69. (rus)
8. Zavadsky V.F., Putro N.B. Porized building ceramics. Novosibirsk: NGASU. 2005. 100 p. (rus)
9. Nanopowders. Purpose, properties, production // *Nanotechnology [Electronic resource]*. URL: <https://www.nano-info.ru/post/439> (date of treatment 09/10/2021). (rus)
10. Kuzmina V.P. Silicon nanodioxide. Application in construction // *Dry construction mixtures*. 2016. No. 5. Pp. 8-11. (rus)
11. Ilyina L.V., Tulyaganov A.K., Litvinov M.E. Effect of silica ash on the strength of cement mortars // *Materials of the IV International Scientific and Practical Conference "Quality. Technologies. Innovation"*. Novosibirsk: NGASU (Sibstrin). 2021. Pp. 81-85. (rus)
12. Demyanenko O.V., Kopanitsa N.O., Sarkisov Yu.S. Investigation of the properties of nanosized silicon dioxide and its influence on the properties of cement stone // *Resources and resource-saving technologies in construction materials science. International collection of scientific papers. Stroisib - 2016. Novosibirsk. NSAU*. 2016. Pp. 121-124. (rus)
13. Kulikova A.A., Demyanenko O.V., Kopanitsa N.O. Introduction of silicon nanodioxide on the properties of cement stone // *Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Quality. Technologies. Innovation"*. Novosibirsk: NGASU (Sibstrin). 2020. Pp. 23-28. (rus)
14. Evstigneev A., Smirnov V., Korolev E. Design of nanomodified intumescent polymer matrix coatings: theory, modeling, experiments // *Matec Web of Conferences. Electronic collection*. Editors: A. Volkov, A. Pustovgar and A. Adamtsevich. 2018. P. 01033. DOI: 10.1051/mateconf/201825101033.
15. Larichkin V.V., Nemushchenko D.A., Kalneus V.A. Investigation of the effect of addition of SiO₂ nanopowder on the physical and mechanical properties of ash ceramics // *Perspective materials*. 2014. No. 11. Pp. 56-62. <https://www.j-pm.ru/kopiya-2014-10>. (rus)
16. Naumov A.A., Trishchenko I.V., Gurov N.G. On the issue of improving the quality and expanding the range of ceramic bricks for operating semi-dry pressing plants. *Stroitelnye materialy*. 2014. No. 4. Pp. 11-17. (rus)
17. Mavlyuberdinov A.R. Study of the mechanism of increasing the strength of a porous shard based on medium-plastic Saray-Chekurchinskaya clay with a chemical additive // *Izvestiya KazGASU*. 2010. No. 2 (14). Pp. 234-238. (rus)
18. Filippov V.A., Filippov B.V. Promising technologies for processing materials by ultrahigh-frequency electromagnetic oscillations. *Vestnik ChGPU im. AND I. Yakovleva*. 2012. No. 4. Pp. 181-184. (rus)
19. Zhenzhurist I.A. Microwave treatment of silicates in a microwave field with modifiers based on aluminum oxide // *Glass and ceramics*. 2015. No. 7. Pp. 39-43. (rus)
20. Zhenzhurist I.A. Promising directions of nanomodification in building ceramics // *Building materials*. 2014. No. 4. Pp. 36-39. (rus)
21. Zhenzhurist IA Prospects for microwave sintering of aluminosilicate composition in ceramics technology // *Building materials*. 2017. No. 4. Pp. 28-30. DOI: 10.31659 / 0585-430X-2017-747-4-28-30. (rus)
22. Gincinskaya Yu.N., Yakovlev GI, Drokhitka R. et al. Investigation of the structure and properties of nanomodified building ceramics // *Building materials*. 2018. No. 1–2. Pp. 27–32. DOI: 10.31659 / 0585-430X-2018-756-1-2-27-32. (rus)
23. Bogdanov A.N. Abdrakhmanova L.A., Khozin V.G. Modification of brick loam with multilayer carbon nanotubes for the production of wall ceramics // *Materials of the Jubilee International Scientific and Practical Conference dedicated to the 60th anniversary of BSTU named after V.G. Shukhov. Belgorod*. 2014. Pp. 46-49. (rus)
24. Korolev E.V. Basic principles of practical nanotechnology in building materials science // *Nanotechnology in construction*. 2009. Vol. 1. No. 1. Pp. 66-79. (rus)
25. Tatski LN, Ilyina L.V. Influence of the composition of the charge from low-quality raw materials on the properties of the clarified ceramic shard // *Construction and reconstruction*. 2020. No. 2 (88). Pp. 114-122. DOI: 10.33979 / 2073-7416-2020-88-2-114-122. (rus)
26. L. Ilina, L. Tatski, L. Baryshok. Quality improvement of semi-dry pressing ceramic bricks from low-quality raw materials by the directional additives // *IOP Conference series: Materials science and Engineering*. Vol. 962 (2020) 022007. DOI: 10.1088/1757-899X/962/2/022007.
27. Tatski L.N., Ilyina L.V. Development of charge compositions from low-quality clay raw materials in the technology of bulk-colored wall ceramics. *Izvestiya of higher educational institutions. Construction*. 2020. No. 1 (733). Pp. 87-101. DOI: <https://doi.org/10.32683/0536-1052-2020-733-1-87-101>. (rus)
28. Mikheev V.I. Radiometric determine minerals. State Scientific and Technological Publishing House of Literature on Geology and Subsoil Protection, Moscow, 1958. 862 p. (rus)
29. Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. Thermal analysis of minerals and rocks. Moscow: Nedra, 1974. 399 p. (rus)

30. Krasnikova N.M., Khozin V.G., Iksanova Z.F. [and others]. The influence of the pH of the silica ash environment on the strength of cement systems. Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta. 2018. Vol. 21.No. 12. Pp. 72-74. (rus)
31. Chemical technology of ceramics / under. ed. I. Ya. Guzman. M.: OORIF "Stroimaterialf", 2003. p. 34. (rus)

Информация об авторах:

Ильина Лилия Владимировна

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск, Россия, доктор технических наук, профессор, декан факультета инженерных и информационных технологий. E-mail: l.ilina@sibstrin.ru

Тацки Людмила Николаевна

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск, Россия, кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры строительных материалов, стандартизации и сертификации. E-mail: l.ilina@sibstrin.ru

Ульянова Ольга Владимировна

ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин)», г. Новосибирск, Россия, студент группы 161 маг. E-mail: o.ulyanova@edu.sibstrin.ru

Information about authors:

Iilina Liliia V.

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia, doctor in technical sciences, professor, Dean of the Faculty of Engineering and Information Technology. E-mail: l.ilina@sibstrin.ru

Tacky Lyudmila N.

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia, candidate in technical sciences, docent, professor of the department of Building Materials, Standardization and Certification. E-mail: l.ilina@sibstrin.ru

Ulyanova Olga V.

Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering (Sibstrin), Novosibirsk, Russia, student group 161 mag. E-mail: o.ulyanova@edu.sibstrin.ru