

УЛУЧШЕНИЕ ФОРМУЕМОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС НА ОСНОВЕ ПЫЛЕВАТЫХ СУГЛИНКОВ ВВЕДЕНИЕМ КОМПОЗИЦИОННОЙ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ ДОБАВКИ

С. А. Шахов, Н. Ю. Николаев, Сибирский государственный университет путей сообщения, г. Новосибирск

Ключевые слова: суглинок, осадок водоочистки, гранулированный доменный шлак, коагуляционная структура, структурно-механические характеристики, формовочные свойства, пластическое формование

Key words: loam, water purification sediment, granulated blast furnace slag, coagulation structure, structural characteristics, molding properties, plastic molding

Введение

Повышенные требования по ресурсо- и энергосбережению, защите окружающей среды в производстве строительной керамики приводят к необходимости поиска эффективных технологий замещения природного сырья производственными и бытовыми отходами. К числу многотоннажных производственных отходов относятся металлургические шлаки. Только в отвалах металлургических комбинатов Урала и Сибири скопилось более 450 млн. т доменных шлаков. И если в странах Европы утилизация ежегодных отходов достигает 80–90%, то в России данный показатель не превышает 10–15% [1]. Выполненные в последние годы исследования показывают возможность использования гранулированного доменного шлака в качестве сырьевого компонента при получении керамического кирпича методом полусухого прессования [2, 3]. Вместе с тем, разработанные составы шихт не позволяют получать качественный керамический кирпич методом пластического формования, на который ориентированы в России большинство заводов по производству стеновой керамики. С учетом этого, а также в связи с недостатком качественных глин, актуальной задачей в производстве керамического кирпича является улучшение формуемости шихт на основе малопластичного глинистого сырья и гранулированного доменного шлака.

Перспективным приемом регулирования формуемости керамических масс из малопластичного глинистого сырья является введение в состав шихты нетрадиционных природных и техногенных алюмосиликатных материалов, которые по химико-минералогическим составам и структурно-механическим свойствам пригодны в качестве пластифицирующих добавок. К числу таких добавок, апробированных в последнее время, относятся цеолитсодержащая порода, осадки сточных вод, отсев угольного кокса и др. Деформационное поведение керамических масс при пластическом формовании будет меняться в зависимости от образованной коагуляционной структуры, и определяется способностью формовочной массы к пластическим и упругим деформациям [4, 5], [8–10]. Достаточно полная информация, характеризующая деформационное поведение шихт, может быть получена по реологическим кривым, выражающим зависимость степени разрушения структуры от напряжения сдвига. Их можно использовать для определения структурно-механических характеристик глинистого сырья, а также установления статических корреляционных связей между данными характеристиками и основными природными свойствами глин [3].

Цель работы – улучшение формуемости шихт из пылеватых суглинков в композиции с гранулированным доменным шлаком введением ранее не применявшегося в производстве керамического кирпича высокодисперсного осадка водоочистки.

Материалы и методы исследований

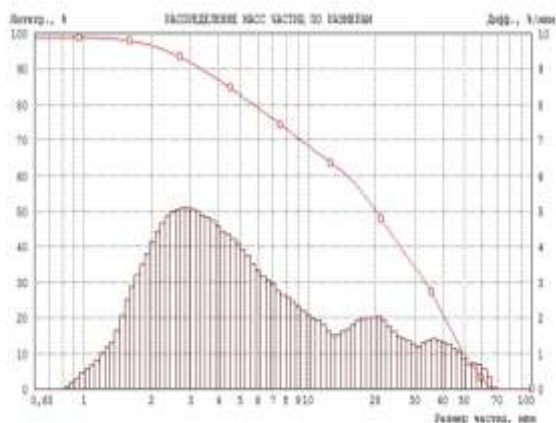
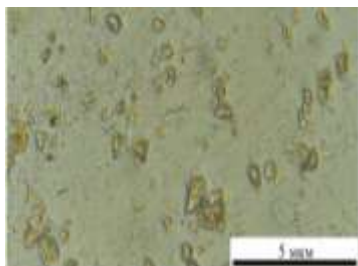
При проведении исследований в качестве глинистого сырья использовался суглинок Каменского месторождения (Новосибирская обл.). Анализ гранулометрического состава показал (рис. 1), что данный суглинок относится к пылеватым, а по содержанию глинистых частиц (менее 20 мас. %) – к грубодисперсному сырью. По числу пластичности суглинок соответствует умереннопластичному классу.

В качестве модифицирующих добавок использовались порошки разного генезиса и морфологии: гранулированный доменный шлак Кузнецкого металлургического комбината (КМК) и осадок, образующийся при очистке речной воды. Анализ макроструктуры и фазового состава доменного гранулированного шлака показал, что его частицы в естественном виде пронизаны микро- и макропорами. Содержание стеклофазы в них составляет 65–97%. Закристаллизованная часть шлака (не более 5–10%) в основном представлена псевдоволластонитом $\alpha\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ($d = 4,162, 2,921 \text{ \AA}$) и микролитами мелилита $\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Mg})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$ с ($d = 3,105, 2,876, 2,738, 2,522 \text{ \AA}$). Для использования в качестве добавки шлак был измельчен до удельной поверхности $4500 \text{ см}^2/\text{г}$.

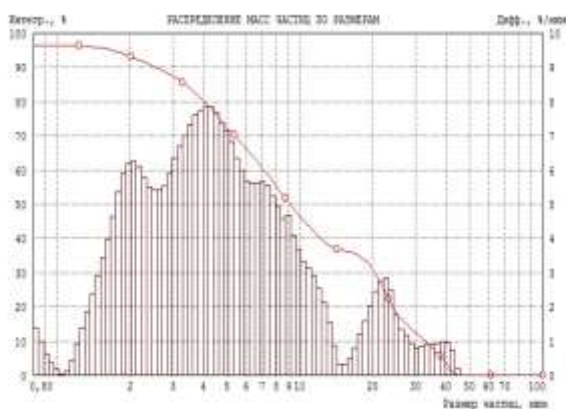
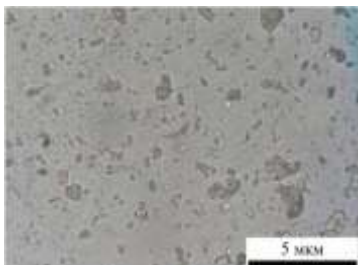
Осадок водоочистки представляет собой смесь минеральных и органических веществ, формирующуюся в виде коллоидного раствора (влажность 95–97%) в процессе отстаивания на водоочистной станции № 5 МУП Горводоканал (г. Новосибирск). По составу минеральной части осадок близок к

суглинка (см. таблицу) и, как показано ранее [6], добавление его к суглинку не ухудшает структурно-механические свойства керамики.

а)



б)



в)

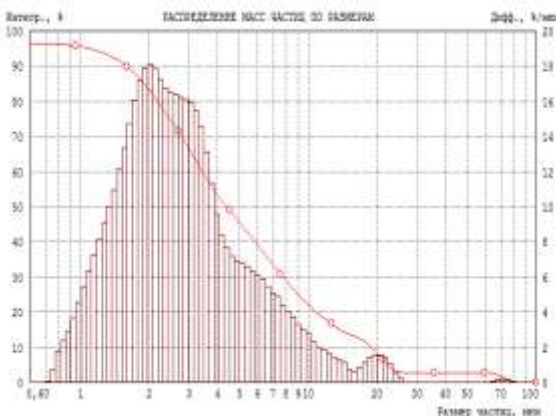
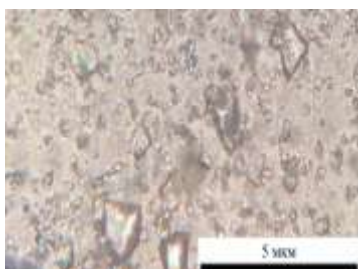


Рис. 1. Гранулометрический состав и микрофотографии частиц:
а – суглинка; б – осадка водоочистки; в – доменного шлака

Состав минеральной части суглинка и осадка водоочистки

Компонент шихты	Содержание оксидов, %						Потери при прокаливании сверх 100%, %
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	
Каменный суглинок	68,70	11,78	4,10	4,76	1,68	3,60	5,62
Осадок водоочистки	53,7	13,2	5,4	4,58	4,7	–	44,7

Гранулометрический состав и морфологические особенности частиц анализировали на фотометрическом седиментометре ФСХ-6К. Электронные микрофотографии и элементный анализ были получены на электронном микроскопе Hitachi TM-1000, оснащённом энергодисперсионным детектором TM1000 EDS.

Влияние добавок на структурно-механические характеристики коагуляционных структур оценивалось с использованием методов физико-химической механики. Значения упругой, эластической и пластической деформации определялись на установке, работающей по принципу параллельно-сдвигающейся пластинки (прибор Д. М. Толстого).

Результаты измерений на данной установке дают возможность получить семейство реологических кривых в системе деформация (ϵ , мкм) – время сдвига (τ , сек) [3]. На основании кривых расчетно-графическим методом определяют значения трех видов деформаций (упругих, эластических и пластических) и рассчитывают модули упругости E_1 , эластичности E_2 , равновесный модуль упругости E , эластичность A , и другие структурно-механические константы.

Одним из критериев оптимальной пригодности формовочных масс к пластическому формированию служит соотношение быстрых и медленных эластических и пластических деформаций [3, 7]. Учитывая рекомендации авторов работ [3, 7] и ориентируясь на структурно-механические характеристики масс, используемых на заводах по производству стеновой керамики, в качестве критерия оптимальной пригодности формовочных масс к пластическому формированию было принято условие:

$$\epsilon_{уп} = 33,3\% \pm 20\%; \quad \epsilon_{пл} = 33,3\% \pm 20\%; \quad \epsilon_{уп} + \epsilon_{эл} + \epsilon_{пл} = 100\%, \quad (1)$$

где $\epsilon_{уп}$; $\epsilon_{эл}$; $\epsilon_{пл}$ – соответственно доли упругих, эластических и пластических деформаций.

С целью изучения совместного влияния концентрации и соотношения компонентов добавки на структурно-механические свойства формовочной массы использовали математическое планирование эксперимента. Построение матрицы полнофакторного эксперимента и статистическая обработка полученных данных осуществлялась в соответствии с методикой [9].

Результаты экспериментальных исследований

Для оценки реологических свойств формовочных масс с добавками разного генезиса и морфологии были определены их расчетные структурно-механические и деформативные характеристики. Применяемый в работе суглинок относится к четвертому структурно-механическому типу (рис. 2).

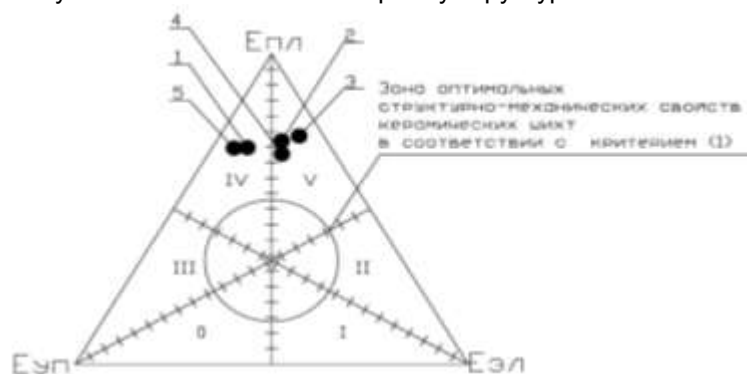


Рис. 2. Тройная диаграмма приведенных деформаций для шихт состава:

Номер состава	Добавки в состав шихты, %			Структурно-механические характеристики			
	суглинок	осадок	шлак	$\epsilon_{уп}$, %	$\epsilon_{эл}$, %	$\epsilon_{пл}$, %	τ , сек
1	100	–	–	23,0	9,0	68,0	283
2	–	20	–	12,7	15,6	71,7	93,4
3	–	40	–	10,9	19,6	69,5	131
4	85	–	15	15,1	17,6	67,3	216
5	70	–	30	24,5	7,2	68,3	349

Раздельное введение в состав шихты осадка водоочистки и гранулированного доменного шлака приводит к незначительному изменению соотношения между различными видами деформаций, принципиально не изменяя свойства формовочной массы. При этом, поскольку для таких масс не требуется значительных усилий для деформации, происходит достаточная компенсация возникающих внутренних напряжений, что повышает вероятность сохранения сплошности формовки без дефектов. Однако подобные массы (IV-й и V-й структурно-механические типы) проявляют склонность к пластическому разрушению, в частности, свилеобразованию [8].

Таким образом, проанализировав характер воздействия добавок на структурно-механические характеристики формовочных масс на основе суглинка можно заключить, что, хотя введение добавок позволяет изменять соотношение между различными видами деформаций, тем не менее, ни одна из добавок не позволяет получить формовочную массу с равномерным развитием всех видов деформаций, обеспечивающих соответствие выбранному критерию. С учетом этого, на следующем этапе работы оценивалась эффективность управления реологическим поведением формовочных масс на основе суглинка с помощью композиционной добавки, включающей оба изучаемых компонента.

Эксперименты для оценки совместного влияния вида, концентрации и соотношения компонентов на структурно-механические свойства формовочной массы проводили в соответствии с ортогональным планом второго порядка ПФЭ 3^2 , в роли факторов воздействия были приняты:

X_1 – содержание шлака, %;

X_2 – содержание осадка, %.

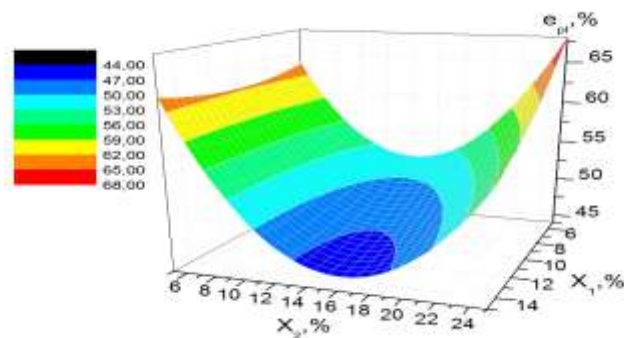
В качестве параметров оптимизации рассматривались:

Y_1 – процент приведенных пластических деформаций дисперсной системы, %;

Y_2 – время релаксации системы, сек.

В соответствии с планом, подготовлены и изучены девять серий образцов различных составов. На основании экспериментальных данных получены уравнения регрессии и построены поверхности отклика (рис. 3), показывающие экстремальное влияние количества и соотношения между компонентами добавки на реологические характеристики формовочной массы.

а)



б)

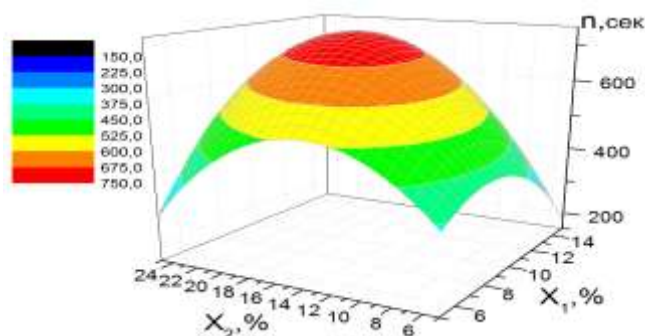


Рис. 3. Влияние соотношения компонентов в добавке на значение:

а – процента приведенных пластических деформаций системы суглинок – осадок (X_2) – шлак (X_1), %;

б – периода релаксации системы суглинок – осадок (X_2) – шлак (X_1), сек

Анализ полученных результатов позволил подобрать составы шихт, обеспечивающие развитие всех видов деформаций в процессе пластического формования в соответствии с выбранным критерием (1). При этом нормальная влажность составов составляет 19–21%, что является приемлемым значением с точки зрения существующих технологических процессов, так как на производстве для пластического формования используются массы с влажностью 18–20%.

Используя выбранные составы, возможно изготовление керамического кирпича с требуемыми физико-механическими характеристиками [6].

Обсуждение результатов

В процессе формования изделий керамическая масса подвергается механическим воздействиям различного рода. Анализ полученных поверхностей отклика (см. рис. 3) свидетельствует, что совместное введение осадка и гранулированного доменного шлака приводит к более значительному перераспределению деформаций от пластических к упруго-эластическим, чем при раздельном использовании этих добавок.

Таким образом, получены формовочные массы со значениями деформаций, находящимися на диаграмме развития деформаций (рис. 4) в оптимальной зоне. Изменения в деформационном поведении формовочных масс, по-видимому, связаны с образованием, более прочной коагуляционной структуры, в которой коллоидные частицы осадка обволакивают частицы отощающего компонента, обеспечивая связь между частицами посредством молекулярных (ван-дер-ваальсовых) и ионных сил.

При этом взаимодействие частиц ограничено либо их непосредственным соприкосновением, либо протекает через слой дисперсионной среды.

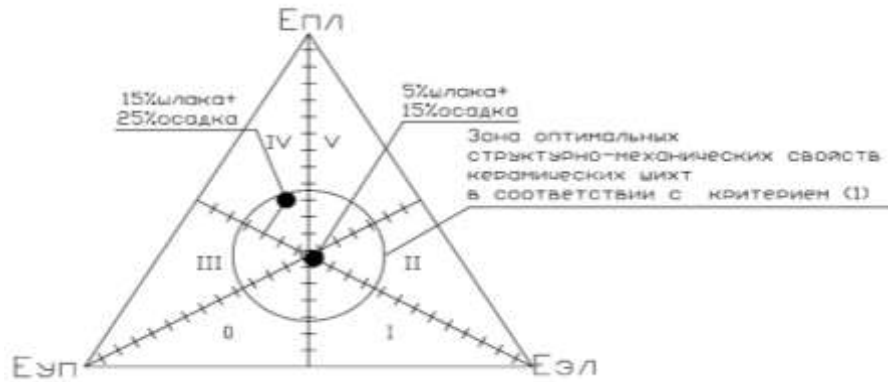
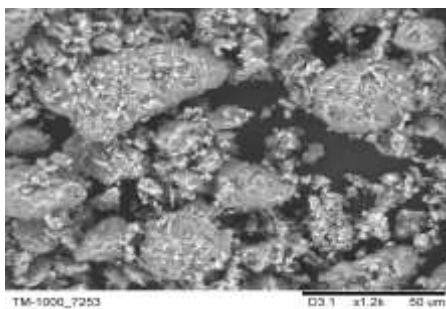


Рис. 4. Тройная диаграмма приведенных деформаций для шихт состава:

Структурно-механические константы	Оптимальные составы формовочных масс	
	суглинок (80%) : шлак (5%) : осадок (15%)	суглинок (60%) : шлак (15%) : осадок (25%)
Оптимальная формовочная влажность W_f , %	19,5	21,3
Модуль быстрой эластической деформации E_1 , МПа	15,313	15,313
Модуль медленной эластической деформации E_2 , МПа	15,025	15,025
Условный предел текучести P_k , МПа	4	3,5

Хотя основную массу осадка составляет аморфоминеральное вещество органогенного происхождения (см. таблицу), изменения в деформационном поведении формовочных масс, по нашему мнению, связаны не только с присутствием органических соединений, но и с наличием пылеватых частиц, которые не относятся к глинистым, а являются активированным высокодисперсным кварцем (рис. 5).

а)



б)

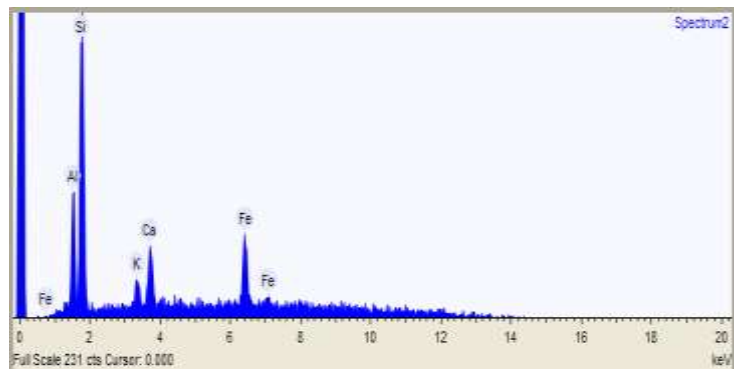


Рис. 5. Микрофотография частиц осадка (а) и результаты элементного анализа по всей видимой области (б)

Мелкокристаллический кварц нельзя рассматривать как отошающее вещество, так как по своим физическим свойствам (обладает адсорбционной способностью, но не имеет пластичности) он приближается к глине, не обладая ее способностью к формованию [10]. Частицы кварца при осаждении образуют связь с другими твердыми частицами и между собой, вероятно, за счет пленки геля кремнезема. На структурно-механические свойства осадка, возможно, оказывают влияние и водородные ионы, образующиеся путем расщепления после растворения мельчайших частиц кремнезема в растворимую кремнекислоту.

Для подтверждения присутствия в исследуемой пробе кварца в мелкодисперсном состоянии был проведен эксперимент по определению адсорбционной способности основных компонентов сырьевой смеси для кирпича: глины, кварцевого песка, осадка, а также глины и осадка, взятых при соотношении 1:1. В качестве основного красителя был использован метиловый красный (рис. 6).



Рис. 6. Интенсивность адсорбции метилового красителя:
 1 – метиленовый красный; 2 – песок кварцевый; 3 – глина; 4 – 50% глины, 50% осадок;
 5 – осадок (в сухом состоянии)

Полученные результаты свидетельствуют о том что, адсорбция метилового красителя осадком выше, чем, если бы осадок имел в своем составе преобладающее большинство кварца в крупнокристаллическом виде. Данный факт является следствием природы его образования, поскольку появление пылевидных кварцевых частиц в осадке обусловлено сложными механическими, физико-химическими и биологическими процессами, которые претерпевает первоначально имеющийся в речной воде песок. Твердая фаза осадков систематически подвергалась совместному действию воды и механических воздействий, что позволяет считать воду активным компонентом, вносящим деформационные, структурные и агрегатные изменения в твердую фазу. Активность в большей мере принадлежит адсорбционно-связанной воде, которая входит в структуру гидроксидов металлов. В тоже время свободная вода осадка представляет собою отдельную фазу, которая частично удерживается за счет сил, обусловленных капиллярными явлениями.

Выводы

1. С применением метода математического планирования проведены комплексные экспериментальные исследования структурно-механических характеристик формовочных масс на основе суглинистого сырья и модифицирующих добавок разного генезиса и морфологии.

2. Установлено, что на деформационное поведение формовочных масс можно оказывать эффективное воздействие путем выбора соотношения отличающихся генезисом и морфологией частиц, компонентов добавки. Совместное введение коллоидных частиц (осадок) и более крупных частиц отощителя (шлак) при их соотношении, равном 1:1,5–2 позволяет существенным образом снизить долю пластических деформаций, получить массу с оптимальным соотношением всех видов деформаций, и тем самым, улучшить ее формуемость.

3. По результатам экспериментальных исследований выбраны оптимальные составы шихты, включающие наряду с суглинком комплексную добавку на основе доменного гранулированного металлургического шлака и осадка водоочистки.

4. Подход к управлению структурно-механическими свойствами керамических мало пластичных масс за счет использования добавки, представляющей композицию компонентов разного генезиса и с различной морфологией частиц, может быть использован в производстве не только кирпича, но и других изделий, например, керамических блоков сложных геометрических форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусь В. А., Высоцкий Е. В., Жарко В. И. Шлаки и их использование в строительной отрасли // Цемент и его применение. – 2009, вып. 4. – С. 41–45.
2. Черняк Л. П., Трубачев В. И., Пышной В. С. Использование доменного шлака в керамических массах // Стекло и керамика. – 1981, № 10. – С. 17–19.
3. Ильин А. П., Прокофьев В. Ю. Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: Монография. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т, 2004. – 316 с.
4. Danforth S. C., Talo I. K., Kwark S. Rheological Behavior of Injection Molding Ceramic-ceramic Composite Formulations // CIM Bull. – 1989. – D2, № 926. – P. 88.
5. Ozkan N., Oysu C., Briscoe B. J. [et al.] Rheological analysis of ceramic pastes // J. European Ceramic Society. – 1999. – Vol. 19, № 16. – P. 2883–2891.
6. Шахов С. А., Рудая Т. Л., Кожемяченко А. С. Изучение возможности применения осадка водоочистки в производстве строительной керамики // Известие Вузов. Строительство. – 2013. – № 1. – С. 54–61.
7. Briscoe B. J., Ozkan N. Characterization of Ceramic Pastes by an Indentation Hardness Test // J. European Ceramic Society. – 1997. – Vol. 17. – № 14. – P. 1675–1683.
8. Doraiswamy D., Tsao I. K., Danforth S. C. Analysis of the Rheological Behavior of Concentrated Ceramic Suspensions // Ceram. Mater. and Compon. Engines. – 1989. – P. 380–398.

9. Методология планирования эксперимента: методические указания к лабораторным работам / сост. Т. П. Абомелик. – Ульяновск: УлГТУ, 2011 – 38 с.
10. Зальмай Г. Физико-химические основы керамики. – М.: Госстройиздат, 1959. – 310 с.

REFERENCES

1. Gus V. A., Vysoczkiy E. V., Zharko V. I. Shlaki i ikh ispol'zovanie v stroitel'noy otrasli [Slags and their use in the construction industry]. *Cement i ego primenie*, 2009, vol. 4, pp. 41–45 (in Russian).
2. Chernyak L. P., Trubachev V. I., Pyshnoy B.C. Ispol'zovanie domennogo shlaka v keramicheskikh massakh [Using of blast furnace slag in ceramic charges]. *Steklo i keramika*, 1981, no. 10, pp. 17–19 (in Russian).
3. Ilin A. P., Prokofev V. Yu. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika v tekhnologii katalizatorov i sorbentov: Monografiya* [Physico-chemical mechanics in technologies catalysts and adsorbents]. Ivanovo: Ivan. gos. khim.-tekhno. un-t, 2004, 316 p (in Russian).
4. Danforth S. C., Talo I. K., Kwarq S. Rheological Behavior of Injection Molding Ceramic-ceramic Composite Formulations. *CIM Bull.*, 1989, D2, no. 926. 88 p.
5. Ozkan N., Oysu C., Briscoe B. J., et al. Rheological analysis of ceramic pastes. *J. European Ceramic Society*, 1999, vol. 19, № 16, pp. 2883–2891.
6. Shakhov S. A., Rudaya T. L., Kozhemyachenko A. S. Izuchenie vozmozhnosti primeneniya osadka vodoochistki v proizvodstve stroitel'noy keramiki [Studying the possibility of using water treatment sludge in the production of building ceramics]. *Izvestie Vuzov. Stroitel'stvo*, 2013, no. 1, pp. 54–61 (in Russian).
7. Briscoe B. J., Ozkan N. Characterization of Ceramic Pastes by an Indentation Hardness Test. *J. European Ceramic Society*, 1997, vol. 17, no. 14, pp. 1675–1683.
8. Doraiswamy D., Tsao I. K., Danforth S. C. Analysis of the Rheological Behavior of Concentrated Ceramic Suspensions. *Ceram. Mater. and Compon. Engines*, 1989, pp. 380–398.
9. *Metodologiya planirovaniya eksperimenta: metodicheskie ukazaniya k laboratornym rabotam* [The methodology of experimental design: guidelines for laboratory work]. Sost. T. P. Abomelik. Ul'yanovsk: UIGTU, 2011, 38 p (in Russian).
10. Zalmay G. *Fiziko-khimicheskie osnovy keramiki* [Physical and chemical bases of ceramics]. M.: Gosstroyizdat, 1959, 310 p (in Russian).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ

**Ю. С. Лукина, П. А. Осипова, Н. В. Свентская,
РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва;**

А. Е. Зайцев, ООО Фирма «ЦЕМИСКОН», г. Подольск, Московская обл.

Ключевые слова: кальцийфосфатный цемент, брушит, костная пластика

Key words: calcium phosphate cement, brushite, bone grafting

Развитие стоматологии в последние десятилетия нашло отражение, в частности, в применении костно-реконструктивных операций с целью стимулирования направленной регенерации костной ткани [1–5]. Такой подход представляет собой комбинирование заполняющего материала с резорбируемой или нерезорбируемой мембраной. Наполнитель служит стабилизатором окружающих костных структур, в то время как предполагается, что мембрана препятствует прорастанию внутрь материала нежелательных тканей, например, таких, как эпителиальная или соединительная ткани, образуя изолированное пространство для формирования кости [6] Цементы являются альтернативой для заполнения костных дефектов и не требуют использования мембраны, поскольку после твердения представляют собой кальцийфосфатный конгломерат, препятствующий прорастанию соединительной ткани внутрь дефекта.

Динамика резорбции остеозамещающих материалов в условиях *in vivo* определяется их химическим составом, их микро- и макроструктурой, а также факторами организма. Очевидно, что полное рассасывание остеозамещающего материала во время регенерации кости хозяина является предпочтительным свойством материала. Вновь образованная костная ткань может реконструироваться беспрепятственно с помощью интегрированных остатков остеозамещающего материала, чтобы она соответствовала биомеханическим стимулам опорно-двигательного аппарата или стоматологических и ортопедических имплантатов. Тем не менее, резорбция и формирование новой кости необязательно могут проходить параллельно, что может привести к неполной регенерации костной ткани в участках, где регенерация кости не успевает за скоростью резорбции материала [7–9].

Наиболее распространенные фосфаты кальция, такие как бета-трикальцийфосфат (β -TCP) и гидроксипатит (HAP) широко применяются в виде блоков, цементов, паст, порошков и гранул, на-