

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ[®] № 4

Stroitel'nye Materialy [Construction Materials]

ISSN 0585-430X (Print)

ISSN 2658-6991 (Online)



НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ ИЗДАЕТСЯ С 1955 г. WWW.RIFSM.RU WWW.JOURNAL-CM.RU АПРЕЛЬ 2022 г. (801)

ОТКРЫВАЯ НОВОЕ



КЛИМ КЛИНКЕР

КИРПИЧНЫЙ ЗАВОД
klim-klinker.ru

Учредитель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»,
 Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
 д. 9, корп. 1, кв. 1
 Издатель: ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ»
 Адрес: 125319, г. Москва, ул. Черняховского,
 д. 9, корп. 1, кв. 1
 Свид. о регистрации ПИ № 77–1989
 ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
 Входит в Перечень ВАК, РИНЦ,
 Russian Science Citation Index
 на платформе Web of Science
 Адрес редакции: Россия, 127434, г. Москва,
 Дмитровское ш., д. 9, стр. 3

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ®

№ 4

Основан в 1955 г. (801) Апрель 2022 г.

Тел.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Керамические строительные материалы

А.А. СЕМЁНОВ

Некоторые тенденции в развитии рынка керамических стеновых материалов в России. 4

В.А. ГУРЬЕВА, А.В. ДОРОШИН

Применение золошлаковой керамики для малоэтажного строительства 6

Наука – керамическому производству (Информация) 11

Процесс тонкого помола глины через призму теории (Информация) 14

А.Ю. СТОЛБОВУШКИН, Д.В. АКСТ, О.А. ФОМИНА

**Фазовый состав и свойства керамических матричных композитов
с добавкой феррованадиевого шлака 17**

В.Д. КОТЛЯР, Ю.В. ТЕРЁХИНА

**Классификационные признаки и особенности опал-кristобалитовых опоковидных пород
как сырья для стеновой керамики 25**

А.В. КОТЛЯР

Характеристика камнеподобных глинистых пород как сырья для производства строительной керамики. 31

В.А. ГУРЬЕВА, А.А. ИЛЬИНА

Отходы никелевого производства в технологии строительной керамики 38

И.С. ГРУШКО

Влияние технологических добавок на структуру пеностекла 44

Итоги «Российской строительной недели-2022» (Информация) 50

Результаты научных исследований

В.И. КОНДРАЩЕНКО

Интегрированный подход в бетоноведении 54

М.Д. БАТОВА, Н.С. ЖУКОВА, А.Ф. ГОРДИНА, Г.И. ЯКОВЛЕВ, А.В. ШАЙБАДУЛЛИНА, А.Э.М.М. ЭЛЬРЕФАИ, З. ОРБАН

Гипсовые материалы, модифицированные комплексной добавкой на основе наносилики 64

Н.С. СОКОЛОВ

Опыт устройства ограждения котлована в особо стесненных условиях 72

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений, точность данных по цитируемой литературе и за использование в статьях данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция может опубликовать статьи в порядке обсуждения, не разделяя точку зрения автора. Перепечатка и воспроизведение статей, рекламных и иллюстративных материалов возможны лишь с письменного разрешения главного редактора. Редакция не несет ответственности за содержание рекламы и объявлений.

Founder of the journal: «STROYMATERIALY»
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
 Moscow, 125319, Russian Federation
Publisher: «STROYMATERIALY»
 Advertising-Publishing Firm, OOO
Address: 1, 9 Bldg. 1, Chernyakhovskogo Street,
 Moscow, 125319, Russian Federation
 Registration certificate PI № 77–1989
ISSN 0585-430X (Print) ISSN 2658-6991 (Online)
 Included in the list of journals of the Higher
 Attestation Commission (Russia), Russian Science
 Citation Index on the platform Web of Science
Editorial address: 9/3 Dmitrovskoye Highway,
 127434, Moscow, Russian Federation

Monthly scientific-technical and industrial journal

STROITEL'NYYE MATERIALY®

№ 4
 (801) April 2022

Founded in 1955

Tel.: (499) 976-22-08, (499) 976-20-36 mail@rifsm.ru; www.rifsm.ru; www.journal-cm.ru

Ceramic building materials

A.A. SEMENOV

Some Trends in the Development of the Ceramic Wall Materials Market in Russia. 4

V.A. GURIEVA, A.V. DOROSHIN

Application of Ash-Slag Ceramics for Low-Rise Construction. 6

Science to Ceramic Industry (Information) 11

The Process of Fine Grinding of Clay Through the Prism of Theory (Information). 14

A.Yu. STOLBOUSHKIN, D.V. AKST, O.A. FOMINA

Phase Composition and Properties of Ceramic Matrix Composites with the Addition of Ferrovanadium Slag. 17

V.D. KOTLYAR, Yu.V. TEREKHINA

**Classification Features and Peculiarities of Opal-Cristobalite Opoka-Like Rocks
as Raw Materials for Wall Ceramics 25**

A.V. KOTLYAR

Characteristics of Stone-Like Clay Rocks as Raw Materials for the Production of Building Ceramics 31

V.A. GURYEVA, A.A. ILYINA

Wastes of Nickel Production in the Technology of Building Ceramics 38

I.S. GRUSHKO

The Effect of Technological Additives on the Structure of Foam Glass 44

Results of "Russian Construction Week 2022" (Information) 50

Results of scientific research

V.I. KONDRASHCHENKO

Integrated Approach in Concrete Science 54

M.D. BATOVA, N.S. ZHUKOVA, A.F. GORDINA, G.I. YAKOVLEV, A.V. SHAYBADULLINA, A.E.M.M. ELRAFAI, Z. ORBAN

Gypsum Materials Modified with Complex Additive Based on Nanosilica 64

N.S. SOKOLOV

Experience in the Construction of a Pit Fence in Particularly Cramped Conditions 72

The authors of published materials are responsible for the accuracy of the submitted information, the accuracy of the data from the cited literature and for using in articles data which are not open to the public. The Editorial Staff can publish the articles as a matter for discussion, not sharing the point of view of the author. Reprinting and reproduction of articles, promotional and illustrative materials are possible only with the written permission of the editor-in-chief. The Editorial Staff is not responsible for the content of advertisements and announcements.

УДК 666.7:[658.567.1:669.1]

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-801-4-17-24>

А.Ю. СТОЛБОУШКИН¹, д-р техн. наук (stanyr@list.ru), Д.В. АКСТ¹, инженер (daniel_axt@mail.ru);
О.А. ФОМИНА², канд. техн. наук (soa2@mail.ru)

¹ Сибирский государственный индустриальный университет (654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, г. Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

² Институт машиноведения им. А.А. Благонравова Российской академии наук (101990, Москва, Малый Харитоньевский пер., 4)

Фазовый состав и свойства керамических матричных композитов с добавкой феррованадиевого шлака

Представлены результаты исследований фазового состава керамических матричных композитов на основе шламистых железорудных отходов с добавками суглинка и феррованадиевого шлака. Приведены химический, гранулометрический и минеральный составы сырьевых материалов. Рассмотрены составы трехкомпонентных шихт и техника приготовления объемно-окрашенных образцов с матричной структурой разработанным способом. С использованием предложенного метода комплексного исследования переходного слоя ядро–оболочка в керамических матричных композитах описаны особенности формирования фаз при обжиге дисперсионной среды и дисперсной фазы керамики. Показано, что добавка пентаоксида ванадия в матрицу приводит к снижению температуры спекания керамического материала и способствует появлению жидкой пиропластичной фазы, это обеспечивает взаимодействие оксидов ядра и оболочки (матрицы) в переходной зоне и кристаллизацию новых минеральных фаз. Установлена зависимость между полной пористостью керамического материала и процентным содержанием феррованадиевого шлака в составе шихты. Увеличение его концентрации в оболочке приводит к окрашиванию образцов в черно-коричневый цвет, увеличению их огневой усадки и средней плотности. Установлено, что сформированная при обжиге дисперсионная среда (матрица) представляет собой перекристаллизованную связку из аморфной и минеральной фаз, образует пространственно организованный каркас и обеспечивает спекание и высокую прочность керамического матричного композита (50–60 МПа).

Ключевые слова: керамические матричные композиты, фазовый состав, матричная структура, феррованадиевый шлак, красящая добавка.

Для цитирования: Столбоушкин А.Ю., Акст Д.В., Фомина О.А. Фазовый состав и свойства керамических матричных композитов с добавкой феррованадиевого шлака // *Строительные материалы*. 2022. № 4. С. 17–24.

DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-801-4-17-24>

A.Yu. STOLBOUSHKIN¹, Doctor of Sciences (Engineering) (stanyr@list.ru), D.V. AKST¹, Engineer (daniel_axt@mail.ru),

O.A. FOMINA², Candidate of Sciences (Engineering) (soa2@mail.ru)

¹ Siberian State Industrial University (42, Kirova Street, Novokuznetsk, 654007, Russian Federation)

² Mechanical Engineering Research Institute of the RAS (4, Maly Kharitonievsky Lane, Moscow, 101990, Russian Federation)

Phase Composition and Properties of Ceramic Matrix Composites with the Addition of Ferrovandium Slag

In the current work there are presented results of studies of the phase composition of ceramic matrix composites based on slimy iron ore waste with additions of loam and ferrovanadium slag. The chemical, granulometric and mineral compositions of raw materials are given. The compositions of three-component batches and the technique for preparing volume-colored samples with a matrix structure by the developed method are considered. It has been described the features of the formation of phases during firing of the dispersion medium and the dispersed phase of ceramics using the developed method for a comprehensive study of the core-shell transition layer in ceramic matrix composites. It has been shown that the addition of vanadium pentoxide to the matrix leads to a decrease in the sintering temperature of the ceramic material and promotes the appearance of a liquid pyroplastic phase, which ensures the interaction of core and shell (matrix) oxides in the transition zone and the crystallization of new mineral phases. It was established the dependence between the total porosity of the ceramic material and the percentage of ferrovanadium slag in the charge. An increase of its concentration in the shell leads to a black-brown staining of the samples, an increase in their fire shrinkage and average density. It has been established that the dispersion medium (matrix) formed during firing is a recrystallized binder of amorphous and mineral phases, forms a spatially organized framework and ensures sintering and high strength of the ceramic matrix composite (50–60 MPa).

Keywords: ceramic matrix composites, phase composition, matrix structure, ferrovanadium slag, coloring additive.

For citation: Stolboushkin A.Yu., Akst D.V., Fomina O.A. Phase composition and properties of ceramic matrix composites with the addition of ferrovanadium slag. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2022. No. 4, pp. 17–24. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-801-4-17-24>

Эксплуатационные свойства керамических изделий, как правило, определяются завершенностью протекания твердо- и жидкофазных реакций и зависят от множества факторов, запускающих процессы спекания при обжиге керамики. Прежде всего это дисперсность сырьевых материалов, их химический, количественный и качественный фазовый составы, технологические параметры обжига [1–8]. Кроме того, большое значение имеет формирование будущей структуры керамических изделий. При обжиге появление эвтектик обуславливает более раннее про-

текание реакций в твердой фазе с нуклеацией новых минералов, спаянных стеклофазой [9–12].

Благодаря новому способу изготовления стеновых материалов, при котором целенаправленно формируется пространственно организованный каркас [13], были получены керамические матричные композиты на основе неспекающегося, малопластичного техногенного и природного сырья [14]. Одним из перспективных направлений в этой технологии является разработка декоративных керамических строительных материалов матричной структуры.

В настоящее время в условиях беспрецедентной санкционной политики западных стран в отношении России импортозамещение во всех сферах жизнедеятельности государства является одной из главных и приоритетных задач. Проведенные исследования показали, что в технологии объемного окрашивания замена импортных красящих пигментов возможна за счет использования отечественных минеральных добавок, в том числе и на основе промышленных отходов, содержащих соли и оксиды металлов.

Авторами разработаны научные принципы структурного окрашивания керамических матричных композитов, при этом интенсивное окрашивание керамики при минимальном количестве добавки достигается за счет ее концентрации в тонком слое по поверхности гранул [15].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании фазового состава и эксплуатационных свойств керамических матричных композитов с добавкой феррованадиевого шлака.

Объекты исследований

В качестве сырьевых материалов использовалось следующее техногенное и природное сырье. Керамическое сырье – шламистая часть отходов обогащения железных руд (ОЖР) Абагурской обогатительно-агломерационной фабрики (Кемеровская обл. –

Кузбасс). Хвосты являются тонкодисперсным, малопластичным материалом с низкой чувствительностью к сушке. Минеральный состав ОЖР представлен полевыми шпатами, кварцем, слюдой, пироксеном, амфиболами, хлоритами железистого типа с небольшим содержанием смешанослойных образований.

Корректирующая добавка – суглинок Бердского месторождения (Новосибирская обл.). Суглинок относится к полукиислому, умереннопластичному, легкоплавкому глинистому сырью монтмориллонитогидрослюдистой группы с низким содержанием крупнозернистых включений. В качестве окрашивающей добавки использовался феррованадиевый шлак (ФВШ) АО «ЕВРАЗ Нижнетагильский металлургический комбинат» (Свердловская обл.). Химический и гранулометрический составы сырьевых материалов приведены в табл. 1, 2.

Результаты и обсуждение

Как уже было отмечено, с целью повышения красящего эффекта от окрашивающей техногенной добавки использовался разработанный авторами способ получения стеновых керамических материалов матричной структуры [13].

Составы шихт. Для получения объемно-окрашенных образцов готовилась трехкомпонентная шихта. Составы сырьевых смесей приведены в табл. 3.

Таблица 1
Table 1

Химический состав сырьевых материалов
Chemical composition of raw materials

Сырьевые материалы	Содержание оксидов на абсолютно сухое вещество, %											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₃	V ₂ O ₅	MnO ₂	ППП
ОЖР	33,62	9,24	19,05	13,81	10,68	0,42	0,93	0,41	0,98	–	0,47	10,25
Суглинок	54,35	13,65	7,97	7,48	3,18	0,46	2,87	0,78	0,21	–	0,17	8,85
ФВШ	11,37	3,54	27,06	2,96	6,38	0,13	0,08	8,87	–	23,69	9,28	–

Таблица 2
Table 2

Гранулометрический состав сырьевых материалов
Granulometric composition of raw materials

Сырьевые материалы	Содержание фракций в мм, %				
	>0,06	0,06–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,001
ОЖР	38,42	31,84	9,93	15,67	4,14
Суглинок	2,73	37,53	22,23	33,38	4,13
ФВШ	0,86	12,1	16,29	54,73	16,02

Таблица 3
Table 3

Состав керамических шихт
Composition of ceramic batches

Сырьевой компонент	Содержание компонента в составе шихты, мас. %			
	1-й состав	2-й состав	3-й состав	4-й состав
ОЖР	80	80	80	80
Суглинок	20	18	15	10
ФВШ	0	2	5	10

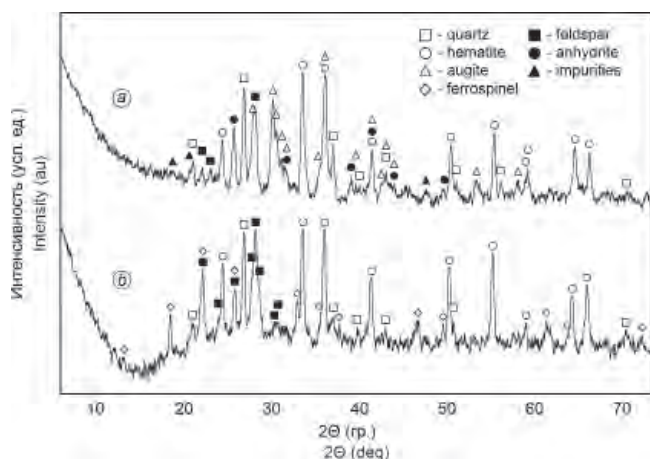


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы дисперсной фазы (а) и дисперсионной среды (б) керамических матричных композитов с добавкой феррованадиевого шлака, обожженных при 1050°C с изотермической выдержкой в течение 1 ч

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the dispersed phase (a) and the dispersion medium (b) of ceramic matrix composites with the addition of ferrovandium slag fired at 1050°C with isothermal exposure for 1 hour

Приготовление образцов. Высушенные до остаточной влажности 1–2% ОЖР гранулировались при одновременном увлажнении в турболопастном смесителе-грануляторе. Угловая скорость вращения лопастной мешалки, обеспечивающая формирование гранул преимущественного диаметра 1–3 мм, состав-

ляла 20–25 с⁻¹. После завершения процесса грануляции для формирования оболочки гранул в смеситель подавалась тонкодисперсная смесь суглинка и ФВШ. При этом фактическая формовочная влажность гранулята составила 11–12%.

Из гранулированных шихт различного состава (табл. 3) формовались образцы-цилиндры при давлении прессования 15–17 МПа. Режим прессования двухступенчатый с односторонним приложением нагрузки. Обжиг производился в лабораторной муфельной печи с четырехчасовой выдержкой при температуре 1050°C.

Исследование фазового состава. Фазовый состав керамических матричных композитов с различным содержанием феррованадиевого шлака определялся комплексом методов, включая рентгеновскую дифрактометрию, петрографию, электронную микроскопию и микрорентгеноспектральный анализ. С учетом выраженного структурного различия пространственно-организованных фаз полученных керамических материалов в работе использовался метод комплексного исследования переходного слоя ядро–оболочка в керамических матричных композитах [16].

Анализ порошковых рентгенограмм (рис. 1) показал, что после обжига твердая фаза ядер, сформированных из ОЖР, представлена следующими минералами: гематит, авгит, кварц, полевой шпат и анги-

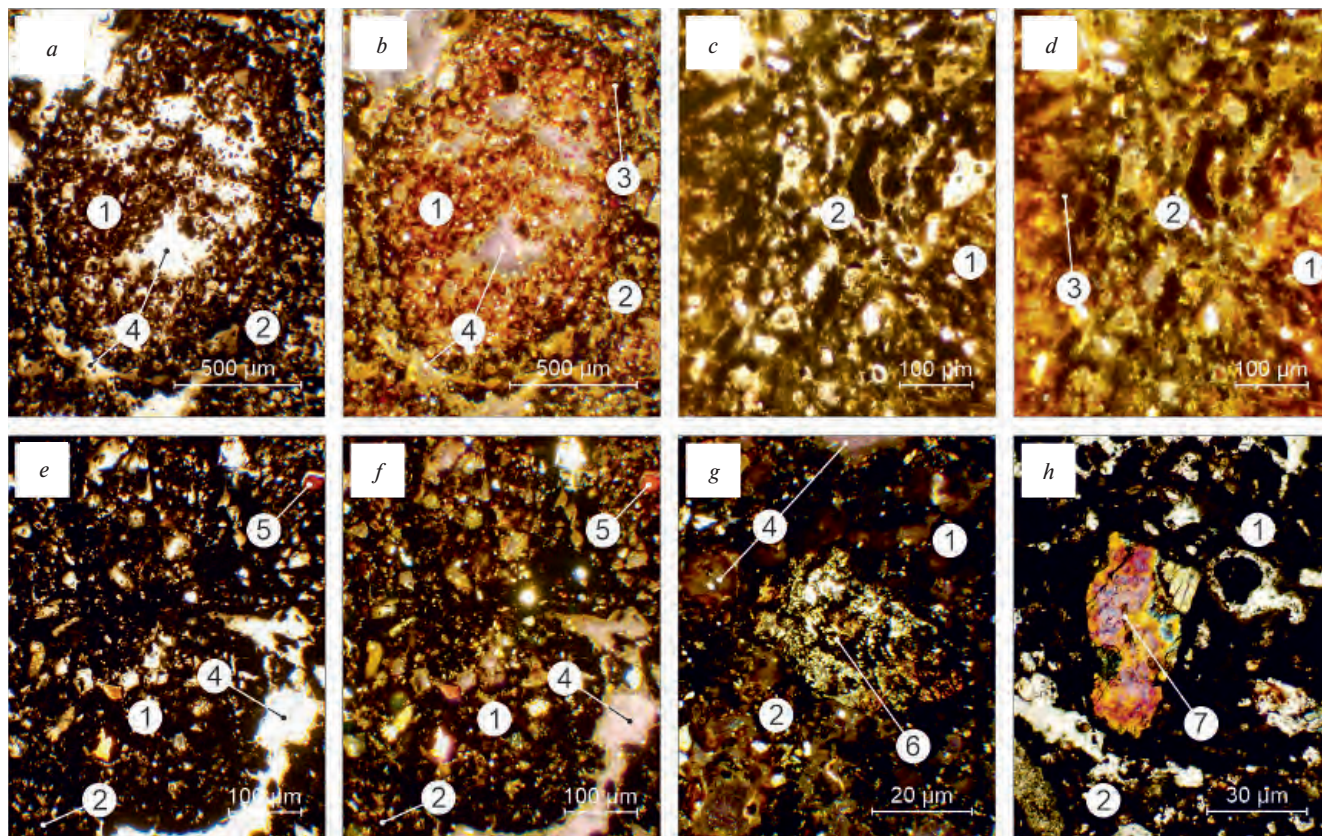


Рис. 2. Петрография керамических матричных композитов с добавкой феррованадиевого шлака в количестве, мас. %: (а–д) – 2; (е, ф) – 5; (г, h) – 10. Шлиф, проходящий свет: николи II (а, с, е); николи + (b, d, f, g, h): 1 – ядро; 2 – матрица; 3 – переходный слой; 4 – пора; 5 – ванадат железа; 6 – кварц; 7 – авгит

Fig. 2. Petrography of ceramic matrix composites with the addition of ferrovandium slag in the amount, wt. %: (a–d) – 2; (e, f) – 5; (g, h) – 10. Thin section, transmitted light: nicols II (a, c, e); nicols + (b, d, f, g, h): 1 – core; 2 – matrix; 3 – transition layer; 4 – pore; 5 – iron vanadate; 6 – quartz; 7 – augite

Таблица 4
Table 4

Межплоскостные расстояния основных минеральных фаз ядра и матрицы
в керамических матричных композитах с добавкой феррованадиевого шлака
Interplanar joints of the main mineral phases of the core and matrix in ceramic matrix composites
with the addition of ferrovanadium slag

d/n, нм	Минерал	d/n, нм	Минерал	d/n, нм	Минерал	d/n, нм	Минерал
Дисперсная фаза (ядро) матричного композита (рис. 1, а)							
0,148	гематит	0,187	ангидрит	0,251	гематит	0,335	кварц
0,167	кварц	0,221	гематит	0,269	гематит	0,351	ангидрит
0,169	гематит	0,228	кварц	0,290	авгит	0,390	полево шпат
0,175	авгит	0,233	ангидрит	0,301	авгит	0,407	полево шпат
0,184	гематит	0,245	кварц	0,320	полево шпат	0,426	кварц
Дисперсионная среда (матрица) матричного композита (рис. 1, б)							
0,145	гематит	0,196	шпинель	0,274	шпинель	0,375	полево шпат
0,154	шпинель	0,212	кварц	0,319	полево шпат	0,405	полево шпат
0,169	гематит	0,220	гематит	0,334	кварц	0,425	кварц
0,182	кварц	0,244	кварц	0,347	полево шпат	0,485	шпинель
0,183	гематит	0,251	гематит	0,368	гематит	0,692	шпинель

дрит. Также весьма вероятно наличие магнетита, мелилита, флогопита и примесей. Основными минеральными фазами матрицы, сформированной из ФВШ и суглинка, являются кварц, гематит и кальциевый полевой шпат, присутствует большое количество примесей со структурой шпинели: магнетит $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$, кульсонит $\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+}_2\text{O}_4$ и магнезиоферрит $\text{Mg}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$. Кроме того, в дисперсионной среде встречаются зародышевые кристаллы ванадата FeVO_4 и метаванадата железа (III) $\text{Fe}(\text{VO}_3)_3$, отмечаются следы ферритов-шпинелей марганца $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$. Расшифровка рентгеновских дифрактограмм приведена в табл. 4.

Добавка пентаоксида ванадия в матрицу приводит к снижению температуры спекания керамического материала и способствует появлению жидкой пиропластичной фазы при обжиге, наличие которой подтверждается выраженным аморфным гало на дифрак-

тограмме (рис. 1, б). В результате возникновения расплава обеспечивает взаимодействие оксидов ядра и оболочки в переходной зоне и кристаллизацию новых минеральных фаз при температурах свыше 750°C .

На петрографических снимках шлифов матричных композитов с добавкой ФВШ (рис. 2, с) между ядрами выделяется матричный слой более темного цвета, не меняющий окраску в скрещенных николях (рис. 2, d). Оболочка и переходная зона композита не имеют четких границ и более аморфизованы [17].

По объему ядер распределены полупрозрачные, белые микрокристаллы с низким и умеренным оптическим рельефом и показателями преломления $n=1,55-1,59$. Предположительно минералы относятся к реликтовым кварцу и полево шпату. Кроме того, в ядре фиксируются точечные вкрапления темно-коричневого цвета, которые, вероятно, являются новообразованиями гематитовой и магнетитовой природы, поскольку имеют высокий оптический рельеф, различимую анизотропию и абсолютные показатели преломления $n=2,42-3,21$.

Исследование фазового состава и микроструктуры образцов с 5–10 мас. % ФВШ (рис. 2, e–h) показало, что в ядрах и оболочке присутствуют железистые минералы в виде сложных агрегатов, темных кристаллов гематита пластинчатой и сферолитовой формы.

В процессе обжига, вероятно, происходят фазовые превращения оксидов и гидроксидов железа Fe^{2+} , Fe^{3+} , широко представленных в железорудных отходах и феррованадиевом шлаке. В результате протекания реакций образуются дисперсные (менее 1 мкм) включения и аморфные пленки на поверхности кварца, пироксенов и других минералов (рис. 2, g). В свою очередь, авгит фиксируется в скрещенных николях по характерной поляризации и плеохроизму, как полупрозрачные минералы с

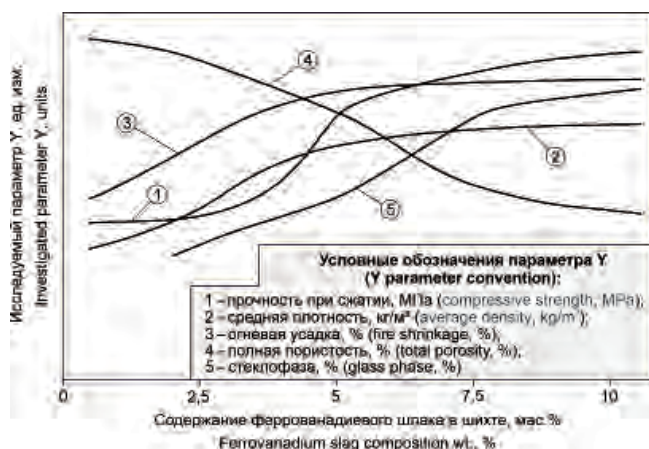


Рис. 3. Зависимость свойств керамических матричных композитов от количества добавки феррованадиевого шлака в составе шихты
Fig. 3. Dependence of the properties of ceramic matrix composites on the amount of addition of ferrovanadium slag in the composition of the charge

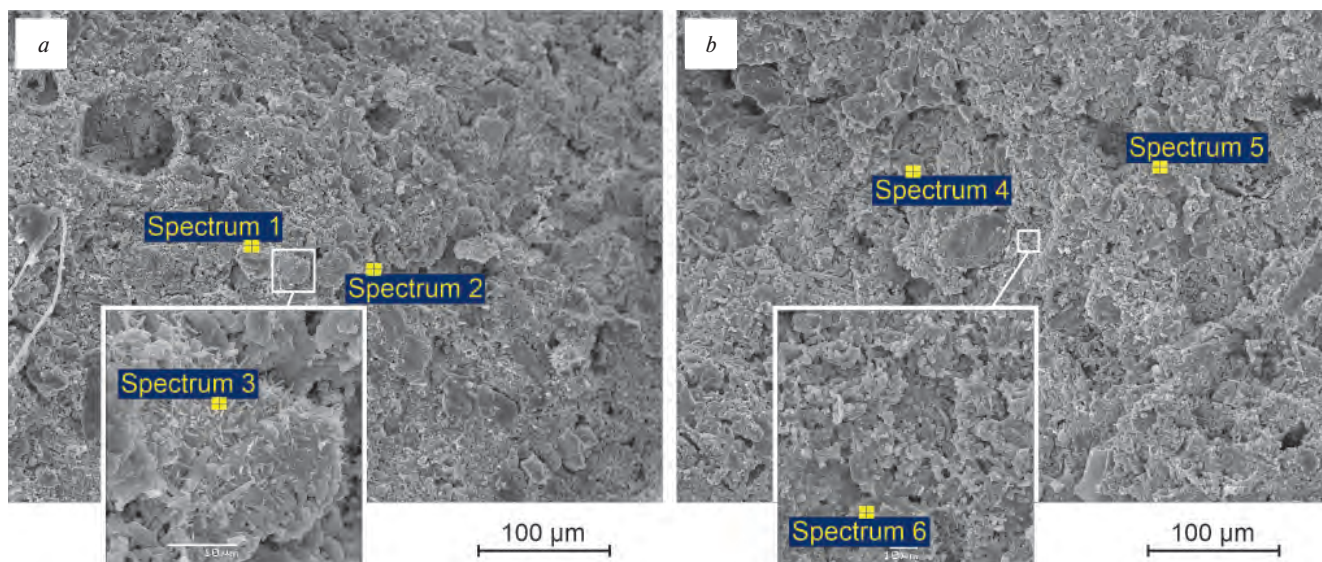


Рис. 4. Микрофотографии дисперсной фазы (а) и дисперсионной среды (б) керамического матричного композита с добавкой феррованадиевого шлака, сканирующий электронный микроскоп

Fig. 4. Micrographs of the dispersed phase (a) and the dispersion medium (b) of the ceramic matrix composite with the addition of ferrovanadium slag, scanning electron microscope

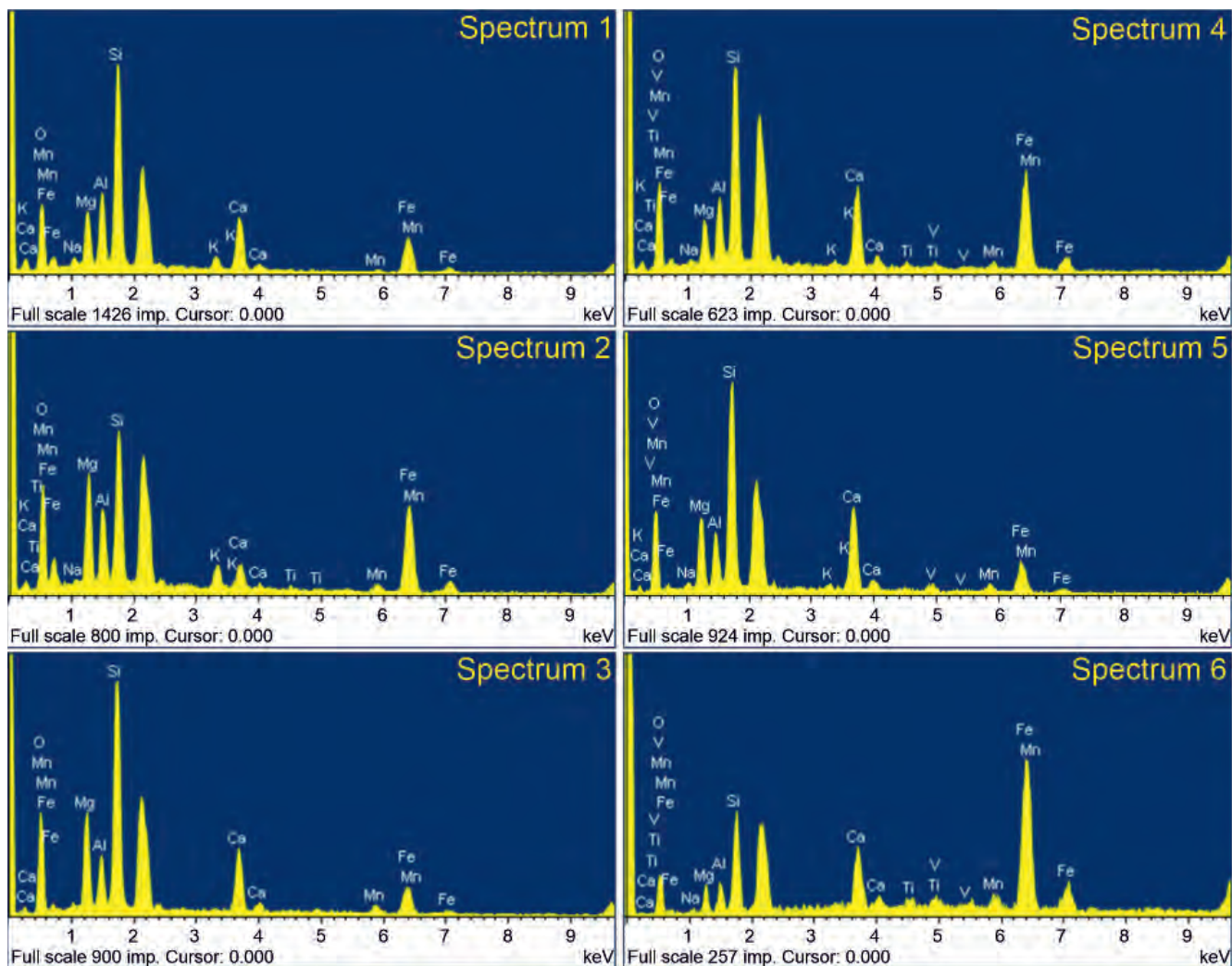


Рис. 5. Результаты микрорентгеноспектрального анализа дисперсной фазы (спектры 1–3) и дисперсионной среды (спектры 4–6) керамического матричного композита с добавкой феррованадиевого шлака (№ спектров согласно рис. 4)

Fig. 5. Results of X-ray microspectral analysis of the dispersed phase (spectra 1–3) and the dispersion medium (spectra 4–6) of the ceramic matrix composite with the addition of ferrovanadium slag (spectra No. according to Fig. 4)

Таблица 5
Table 5

Атомная концентрация элементов в ядре и матрице керамического матричного композита с добавкой феррованадиевого шлака (№ спектров согласно рис. 5)
Atomic concentration of elements in the core and matrix of the ceramic matrix composite with the addition of ferrovanadium slag (No. of spectra according to Fig. 5)

№ спектра	Содержание химических элементов, ат. %											
	O	Mg	Al	Si	Ti	K	Na	Ca	Fe	Mn	V	Σ
Дисперсная фаза (ядро) матричного композита (рис. 4, а)												
1	46,13	7,41	7,77	22,47	–	1,44	1,36	5,65	7,39	0,38	–	100
2	45,49	13,42	7,57	14,68	0,26	1,74	0,49	1,94	13,34	1,07	–	100
3	51,22	10,71	4,59	21,84	–	–	–	5,64	4,79	1,21	–	100
Среднее	47,61	10,51	6,64	19,66	0,09	1,06	0,62	4,41	8,51	0,89	–	100
Дисперсионная среда (матрица) матричного композита (рис. 4, б)												
4	45,66	5,61	6,05	18,11	0,46	0,18	0,87	6,6	15,29	0,80	0,37	100
5	52,42	8,17	4,71	18,94	–	0,34	0,69	7,67	5,21	1	0,85	100
6	28,11	5,36	4,18	13,25	1,07	–	1,46	7,07	36,11	2,37	1,02	100
Среднее	42,06	6,38	4,98	16,77	0,51	0,17	1,01	7,11	18,87	1,39	0,75	100

раковистым изломом и показателями преломления 1,68–1,73 (рис. 2, *h*).

Наряду с реликтовым кварцем, пироксеном и железистыми включениями в застывшей темной стеклофазе фиксируются частицы образованных при обжиге микрокристаллов размером 5–25 мкм. Новые минеральные фазы имеют сходные оптические свойства: высокий оптический рельеф, различимый плеохроизм, красно-коричневые внутренние рефлексии в скрещенных николях – и, вероятно, относятся к сложным соединениям (группа шпинелидов, ферриты-шпинели и ванадаты железа).

Газовая фаза ядер керамического композита в основном представлена замкнутыми микропорами размером до 150 мкм (рис. 2, *a, b*). Их распределение и локализация зависят в основном от размера и взаимного расположения реликтовых минералов и частиц, образованных при обжиге ОЖР.

В керамических матричных композитах с содержанием ванадиевого шлака в оболочке более 5 мас. % граница между ядрами менее выражена и иногда диагностируется только по кольцевым макропорам толщиной 30–70 мкм (рис. 2, *e, f*). Их обилие на границе раздела фаз связано с запрессовкой воздуха при формовании керамики и процессами газообразования, сопровождающими химические реакции в переходной зоне. Отмечается характерное заполнение порового пространства спекшимся криптокристаллическим веществом. Стенки пор покрыты зародышевыми кристаллами, сцементированными между собой стеклофазой, в связи с чем практически все поры в матрице и переходном слое являются замкнутыми и по большей части морозобезопасными.

Исследование зависимости свойств образцов. На рис. 3 приведены графические зависимости полной пористости керамических матричных композитов и количества образовавшейся при обжиге пиропластичной фазы от процентного содержания ферро-

ванадиевого шлака в составе шихты. Можно отметить, что с увеличением концентрации V_2O_5 в составе опудривающей добавки количество расплава при обжиге значительно возрастает, а пористость, напротив, снижается. При дальнейшем увеличении концентрации хромофора (5–10 мас. %) в оболочке происходит обильное нарастание стеклофазы, которая проникает в структуру ядер, связывает частицы матричного композита между собой и катализирует процессы образования новых минеральных фаз. При этом образцы окрашиваются в черно-коричневый цвет, увеличиваются их огневая усадка, средняя плотность и прочность, что свидетельствует о спекании керамического материала (рис. 3).

Исследование особенностей микроструктуры и фазового состава образцов. Результаты электронно-микроскопических исследований микроструктуры и фазового состава керамических матричных композитов в зависимости от количества пентаоксида ванадия показаны на рис. 4. При добавке 2–5 мас. % ФВШ в ядра зафиксированы минералы выраженной огранки размером 10–40 мкм, имеющие острые или оплавленные углы (рис. 4, *a*). В образцах с содержанием 10 мас. % ФВШ преобладают монолитные участки структуры с ограниченными, скелетными кристаллами и затвердевшим расплавом в виде стекла, имеющего развитую поровую текстуру неправильной формы.

При большом увеличении в приповерхностной зоне ядер затвердевший агрегат имеет порфировидную структуру, обусловленную формированием новых минеральных фаз (рис. 4, *b*). Образующийся в результате взаимодействия оксидов железа и ванадия расплав после кристаллизации связывает зерна реликтовых минералов и новообразованные кристаллы в единое целое, что обеспечивает высокие прочностные показатели керамического материала (более 50 МПа), см. рис. 3.

Результаты спектрального анализа ядра и оболочечки матричного композита приведены на рис. 5, а; атомная концентрация химических элементов для каждого спектра представлена в табл. 5. При этом номера спектров соответствуют точкам на поверхности композиционного материала, отмеченным на рис. 4.

Исследование элементного состава керамических образцов каркасно-окрашенной структуры показало наличие в дисперсной фазе большого количества железа (8,51 ат. %), магния (10,51 ат. %) и кремния (21,84 ат. %), что объясняется их преобладанием в гранулах из шламистых железорудных отходов и косвенно подтверждается формированием при обжиге кристалликов ферроавгита, присутствующих на шлифах. В отличие от ядер в матрице фиксируется ванадий (0,75 ат. %), сравнительно большее количество железа (18,87 ат. %), кальция (7,11 ат. %), титана (0,51 ат. %) и марганца (1,39 ат. %). В совокупности соединения этих металлов с кислородом обеспечивают интенсивное протекание процессов спекания керамического композита с образованием жидкой пиропластичной фазы и формированием сложных соединений шпинелевой структуры, ферритов и ванадатов.

Таким образом, установленный механизм фазообразования и спекания керамических матричных композитов с добавкой феррованадиевого шлака согласуется с результатами проведения оптической и электронной микроскопии.

Список литературы

1. Будников П.П., Бережной А.С. Реакции в твердых фазах. М.: Промстройиздат, 1949. 192 с.
2. Яценко Н.Д., Зубехин А.П., Голованова С.П., Вильбицкая Н.А. Особенности формирования кристаллических фаз высококальциевой керамики // *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Сер.: Технические науки*. 2001. № 4. С. 87–89.
3. Гальперина М.К., Тарантул Н.П. Фазовые изменения при скоростном обжиге волластонитсодержащих плиток // *Стекло и керамика*. 1985. № 11. С. 20–21.
4. Бурученко А.Е., Верещагин В.И., Мушарапова С.И., Меньшикова В.К. Влияние дисперсности непластичных компонентов керамических масс на спекание и свойства строительной керамики // *Строительные материалы*. 2015. № 8. С. 64–67.
5. Matteucci F., Cruciani G., Dondi M., Raimondo M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. Part 1. Crystal structure and phase transformations // *Ceramics International*. 2006. Vol. 31, pp. 385–392. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.014>
6. Li Y., Jiang J., Zhao J. X-ray diffraction and Mössbauer studies of phase transformation in manganese ferrite prepared by combustion synthesis

Заключение

По результатам комплексного дифференцированного исследования дисперсионной среды и дисперсной фазы керамических образцов с использованием разработанного метода [16] и на основании данных рентгенофазового анализа, петрографии, растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа установлены фазовый состав и свойства керамических матричных композитов с добавкой феррованадиевого шлака:

– дисперсная фаза (ядро), сформированная при обжиге из шламистой части отходов обогащения железных руд, представлена сложным пироксеном типа авгита, гематитом, кварцем и анортитом. Зерна кристаллических фаз спаяны между собой аморфизованным веществом, образующимся за счет легкоплавких примесей;

– дисперсионная среда (матрица), сформированная при обжиге из смеси суглинка и феррованадиевого шлака, представляет собой перекристаллизованную в процессе обжига связку из аморфной и минеральной фаз. Матрица, в свою очередь, имеет внутреннее армирование из реликтового кварца и анортита, спаянных между собой темной железистой стеклофазой, которая в процессе остывания образует пространственно организованный каркас, обеспечивающий выраженную черно-коричневую окраску и высокую прочность керамического матричного композита (50–60 МПа).

References

1. Budnikov P.P., Berezhnoi A.S. Reaktsii v tverdykh fazakh [Reactions in solid phases]. Moscow: Promstroizdat. 1949. 192 p.
2. Yatsenko N.D., Zubekhin A.P., Golovanova S.P., Vil'bitskaya N.A. Features of the formation of crystalline phases of high-calcium ceramics. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Severo-Kavkazskii region. Seriya: Tekhnicheskie nauki*. 2001. No. 4, pp. 87–89. (In Russian).
3. Gal'perina M.K., Tarantul N.P. Phase changes during high-speed firing of wollastonite-containing tiles. *Steklo i keramika*. 1985. No. 11, pp. 20–21. (In Russian).
4. Buruchenko A.E., Vereshchagin V.I., Musharapova S.I., Men'shikova V.K. Influence of dispersity of non-plastic components of ceramic masses on sintering and properties of building ceramics. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 8, pp. 64–67.
5. Matteucci F., Cruciani G., Dondi M., Raimondo M. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments. Part 1. Crystal structure and phase transformations. *Ceramics International*. 2006. Vol. 31, pp. 385–392. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.03.014>
6. Li Y., Jiang J., Zhao J. X-ray diffraction and Mössbauer studies of phase transformation in manganese ferrite prepared by combustion synthesis

- method // *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 87, pp. 91–95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.007>
7. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984. 312 с.
8. Будников П.П. Химия и технология строительных материалов. М.: Госстройиздат, 1965. 248 с.
9. Явруян Х.С., Котляр В.Д., Гайшун Е.С., Охотная А.С. Фазовые преобразования при обжиге отсевов от переработки терриконики Восточного Донбасса // *Строительные материалы*. 2019. № 4. С. 3–7. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-769-4-3-7>
10. Лотов В.А. Взаимосвязь изменений линейных размеров и объемного фазового состава керамики при спекании // *Стекло и керамика*. 2005. № 1. С. 19–23.
11. Rathossi C., Pontikes Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. No. 30, pp. 1841–1851. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.002>
12. Салахов А.М., Тагиров Л.Р. Структурообразование керамики из глин, формирующих при обжиге различные минеральные фазы // *Строительные материалы*. 2015. № 8. С. 68–74.
13. Патент РФ 2500647. Сырьевая смесь для изготовления стеновой керамики и способ ее получения / Столбоушкин А.Ю., Стороженко Г.И., Иванов А.И., Бердов Г.И., Столбоушкина О.А. Заявл. 20.04.2012. Оpubл. 10.12.2013. Бюл. № 34.
14. Столбоушкин А.Ю. Перспективное направление развития строительных керамических материалов из низкокачественного сырья // *Строительные материалы*. 2018. № 4. С. 24–28. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-758-4-24-28>
15. Акст Д.В., Столбоушкин А.Ю., Фомина О.А. Стеновые керамические материалы объемного окрашивания с матричной структурой // *Строительные материалы*. 2021. № 12. С. 9–16. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-798-12-9-16>
16. Столбоушкин А.Ю. Метод комплексного исследования переходного слоя ядро–оболочка в керамических матричных композитах полусухого прессования // *Строительные материалы*. 2019. № 9. С. 28–35. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-774-9-28-35>
17. Stolboushkin A.Yu., Akst D.V. Investigation of the decorative ceramics of matrix structure from iron-ore waste with vanadium component addition // *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931, pp. 520–525. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.931.520>
- method. *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 87, pp. 91–95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2004.05.007>
7. Geguzin Ya.E. Fizika spekaniya [Physics of sintering]. Moscow: Nauka. 1984. 312 p.
8. Budnikov P.P. Khimiya i tekhnologiya stroitel'nykh materialov [Chemistry and technology of building materials]. Moscow: Gosstroizdat. 1965. 248 p.
9. Yavruyan Kh.S., Kotlyar V.D., Gaishun E.S., Okhotnaya A.S. Phase transformations happening at roasting of screenings from the processing waste heaps of Eastern Donbass. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 4, pp. 3–7. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-769-4-3-7>
10. Lotov V.A. Interrelation of changes in linear dimensions and volumetric phase composition of ceramics during sintering. *Steklo i keramika*. 2005. No. 1, pp. 19–23. (In Russian).
11. Rathossi C., Pontikes Y. Effect of firing temperature and atmosphere on ceramics made of NW Peloponnese clay sediments. Part I: Reaction paths, crystalline phases, microstructure and colour. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. No. 30, pp. 1841–1851. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.002>
12. Salakhov A.M., Tagirov L.R. Structure formation of ceramic with clays which form various phases at burning. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2015. No. 8, pp. 68–74. (In Russian).
13. Patent RF 2500647. Syr'evaya smes' dlya izgotovleniya stenovoi keramiki i sposob ee polucheniya [Raw mixture for the production of wall ceramics and method for its obtaining]. Stolboushkin A.Yu., Storozhenko G.I., Ivanov A.I., Berdov G.I., Stolboushkina O.A. Declared 20.04.2012. Published 10.12.2013. Bulletin No. 34. (In Russian).
14. Stolboushkin A.Yu. Perspective direction of development of building ceramic materials from low-grade stock. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2018. No. 4, pp. 24–28. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2018-758-4-24-28>
15. Akst D.V., Stolboushkin A.Yu., Fomina O.A. Wall ceramic materials of volume coloring with matrix structure. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2021. No. 12, pp. 9–16. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-798-12-9-16>
16. Stolboushkin A.Yu. Method for an integrated study of the transition layer of the core – shell in ceramic matrix composites of semi-dry pressing. *Stroitel'nye Materialy* [Construction Materials]. 2019. No. 9, pp. 28–35. (In Russian). DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-774-9-28-35>
17. Stolboushkin A.Yu., Akst D.V. Investigation of the decorative ceramics of matrix structure from iron-ore waste with vanadium component addition. *Materials Science Forum*. 2018. Vol. 931, pp. 520–525. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.931.520>