

На правах рукописи

Королькова Надежда Николаевна

**СТРОИТЕЛЬНАЯ КЕРАМИКА ИЗ ПЛАСТИЧНЫХ МАСС
С ДОБАВКАМИ ГРУБОЗЕРНИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ**

05.23.05 - Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Красноярск 2009

Работа выполнена в Хакасском техническом институте – филиале Федерального государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет»

Научный руководитель: доктор технических наук
Шильцина Антонида Даниловна

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор
Бурученко Александр Егорович

доктор технических наук,
профессор
Плетнев Петр Михайлович

Ведущая организация: **ГОУ ВПО «Новосибирский
государственный архитектурно-
строительный университет»**

Защита состоится 16 октября 2009 г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета ДМ 212.099.08 при Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Сибирский федеральный университет» по адресу: 660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82, корпус К, ауд. 120.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»

Автореферат разослан сентября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета

Е.В. Пересыпкин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований. В современных условиях расширяется применение разнородных и грубозернистых отходов таких видов, как золы, шлаки, отсеы обогащения горных пород, в массах на основе глинистого сырья для изготовления строительной керамики. Рыхлое сложение таких отходов предопределяет возможность их применения в керамических массах без предварительного измельчения или с минимальной технологической подготовкой путем кратковременного дробления или отсева на ситах. В результате обеспечивается снижение энергетических затрат и себестоимости готовой продукции.

Актуальными остаются задачи проектирования составов керамических масс с добавками грубозернистых отходов и выбора допустимых размеров их зерен. П.И. Боженковым с сотрудниками разработан метод рационального зернового состава керамических масс с грубозернистыми компонентами, который имеет большое научное значение и широко используется на практике. Данный метод обеспечивает получение наиболее плотной упаковки объема за счет компоновки зерен разных размеров. При этом сами зерна рассматриваются как инертные составляющие масс. Фазово-минеральный состав и термофизические характеристики (модуль упругости, коэффициент термического расширения) материалов зерен и связи между ними не учитываются. Тогда как при наличии различий в этих характеристиках (зерна, например, кварцевые или полевошпатовые, а связь из продуктов обжига глины) не представляется возможным получение прочной структуры керамики вследствие развития напряжений на границе контакта зерна и связи. При использовании метода пластического формования кирпича, являющегося ведущим в России, отрицательные последствия этого различия дополнительно усилятся усадочными напряжениями при сушке.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с программой «Научные исследования высшей школы по приоритетным направлениям науки и техники» (2002-2004 гг.), подпрограмма «Архитектура и строительство», и в рамках грантов Сибирского федерального университета: «Школа научного резерва» (2007-2008 гг.), «Инновационные экотехнологии в области сооружения и эксплуатации объектов урбанизированной инфраструктуры» (2008-2009 гг.) и «Теплоизоляционные и стеновые керамические материалы на основе композиций глин с техногенным силикатным сырьем» (2008-2009 гг.).

Цель работы – разработка составов и технологии изготовления строительных керамических материалов из пластичных масс с добавками грубозернистых отходов.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

- обобщение накопленного экспериментального материала в области

использования некондиционного глинистого и непластичного грубозернистого сырья в технологии производства строительной керамики пластического формования;

- исследование физико-химических процессов, протекающих в керамике из масс с грубозернистыми компонентами при обжиге;

- определение максимального размера зерен непластичного компонента в зависимости от фазово-минерального состава и термофизических характеристик материалов зерен и связки между ними;

- исследование изменения технологических и керамических свойств пластичного сырья в зависимости от количества и размеров зерен грубозернистых компонентов;

- разработка составов и технологии изготовления керамического кирпича из пластичных масс с грубозернистыми добавками;

- проведение опытно-промышленных испытаний и разработка практических рекомендаций по применению грубозернистых компонентов в технологии производства керамики из пластичных масс.

Научная новизна работы

1. Установлено, что эффект действия зернистых добавок на свойства стеновых керамических материалов на основе некондиционного глинистого сырья обусловлен образованием муллитоподобной фазы, волластонита и анортита в зависимости от состава зерна. Формирование фаз, обеспечивающих повышение прочности керамики, протекает при взаимодействии материалов зерен и связки между ними на границе контакта.

2. Выявлено, что критериями выбора максимального размера зерен добавок для их применения в пластичных массах являются относительная разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов зерен и связки между ними. Прогнозируемая прочность строительной керамики дополнительно к этим факторам определяется разностью значений модулей основности материалов зерен и связки между ними.

3. Определено, что материал зерен может быть моно- и полиминерального состава с объемным расширением при полиморфном превращении или разложении до 2,4%.

Практическая ценность работы

1. Предложены критерии, определяющие формирование структуры стеновых керамических материалов по пластической технологии с повышенным уровнем свойств (прочности, морозостойкости).

2. Разработаны составы композиций из пластичных масс с добавками грубозернистых отходов и технология изготовления стеновой керамики марок 150-200 по прочности и 25-30 по морозостойкости.

3. Предложена диаграмма зависимости максимальных размеров зерен от относительной разности значений модулей упругости и коэффициентов

термического расширения материалов зерен и связи между ними и диаграмма определения прогнозной прочности керамики от относительной разности значений модулей упругости, коэффициентов термического расширения и разности значений модулей основности материалов зерен и связи между ними.

Реализация результатов работы. В цехе производства кирпича ОАО «ЭЛКО» (г. Минусинск) проведены опытно-промышленные испытания композиций двух составов для изготовления строительного кирпича с прочностью при сжатии от 21,4 до 25,1 МПа, при изгибе от 2,9 до 3,6 МПа, с морозостойкостью от 26 до 35 циклов. На технологию изготовления строительного кирпича разработан технологический регламент, который используется на предприятии.

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе на кафедре ПГС Хакасского технического института – филиала Сибирского федерального университета при изучении курсов «Строительное материаловедение» и «Композиционные строительные материалы».

Автор защищает:

- установленные физико-химические процессы при обжиге сырьевых материалов и композиций из смеси непластичных компонентов с глинистыми породами;
- выявленные процессы формирования структуры керамики из пластичных масс с добавками грубозернистых непластичных отходов;
- предложенную диаграмму взаимосвязи максимальных размеров зерен с относительной разностью значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов зерен и связи между ними;
- предложенную диаграмму взаимосвязи прочности керамики с относительной разностью значений модулей упругости, коэффициентов термического расширения и разностью значений модулей основности материалов зерен и связи между ними;
- разработанные составы, технологию изготовления и результаты опытно-промышленных испытаний кирпича строительного с повышенной прочностью (марки 150-200) и морозостойкостью (марки 25-30) из пластичных масс с добавками грубозернистых непластичных отходов.

Апробация работы. Материалы диссертации доложены и обсуждены на научно-технических конференциях регионального, всероссийского и международного уровня в городах: Абакан (2005, 2007, 2008 гг.), Красноярск (2006 г.), Самара (2006 г.), Пенза (2006 г.), Белгород (2005 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 14 статей, одна из которых – в журнале по списку ВАК.

Структура работы. Диссертация состоит из 4 глав, основных выводов, списка литературы из 139 наименований и приложения. Работа изложена на 161 странице машинописного текста, содержит 38 таблиц и 64 рисунка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность исследований, поставлена цель работы, определены задачи для достижения данной цели, показана научная новизна и практическая ценность полученных результатов.

В первой главе «Составы масс и технологии изготовления строительной керамики из некондиционного глинистого и непластичного сырья» дан анализ состояния, перспектив производства и применения керамических стеновых материалов.

Приведены данные по развитию научных представлений о методах повышения прочности, водо- и морозостойкости стеновых керамических материалов, способах изготовления кирпича из некондиционного глинистого сырья, отраженных в работах П.И. Боженова, И.В. Глибиной, Б.А. Григорьева, П.П. Будникова, И.И. Мороза, Ю.М. Бутта, У.Д. Кингери, Г.И. Стороженко, В.Ф. Завадского и др. Обоснована целесообразность применения в составах пластичных масс для стеновой керамики разнородных и грубозернистых компонентов без предварительного их измельчения или с минимальной технологической подготовкой (кратковременным дроблением и рассевом на ситах). Показана необходимость учета фазово-минерального состава и термофизических характеристик при выборе компонентов пластичных грубозернистых масс.

На основании проведенного анализа научной литературы сформулированы цель и задачи исследования.

Во второй главе «Характеристика исходных сырьевых материалов. Методы исследований и методология работы» представлены результаты исследования химического, минерального, гранулометрического составов и технологических свойств исходных материалов. Изложены методы исследования сырья и стеновой керамики, приведена и обоснована структурно-методологическая схема работы.

Исследованные пробы (6 проб) глины Центральной залежи и суглинка Северной залежи месторождения «Минусинское» (юг Красноярского края) являются кислыми (табл. 1), относятся к группе низко- и среднedisперсных (содержание глинистых частиц менее 30%) со средним содержанием крупнозернистых включений (2-4%). Основные глинистые минералы – монтмориллонит, каолинит и гидрослюда, преобладает монтмориллонит. В качестве примесных в глине и суглинке отмечаются кварц и полевые шпаты, присутствует гематит и кальцит.

Наличие железистых соединений в виде гематита и легкоплавких оксидов натрия и калия обуславливает невысокую температуру огнеупорности (1200-1250°С) глинистого сырья и низкие температуры его вспучиваемости (1150-1200°С). Глина, кроме того, характеризуется большой (5,7%) усадкой при сушке, а суглинок – невысокими пластическими ($\Pi = 11$) и связующими ($\sigma_{сж} = 6$ МПа) свойствами. Указанные особенности глинистых пород обуславливают необходимость улучшения их свойств путем подбора эффективных добавок.

Таблица 1

Химический состав используемых сырьевых компонентов

Наименование компонента	Содержание оксидов, % мас.								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
Глина Центральной залежи	60,79	15,04	0,55	5,17	4,42	2,25	1,61	2,45	7,72
Суглинок Северной залежи	59,47	13,84	0,56	7,16	6,50	2,38	1,45	2,03	6,60
Отсевы ортофира	67,81	14,38	0,28	5,17	1,19	0,71	4,34	5,46	0,70
Песок сорский кварц-полевошпатовый	62,05	15,94	0,58	4,18	4,72	2,01	4,27	3,85	2,39
Золошлаковые отходы котельной	47,38	21,24	1,18	13,83	4,73	3,18	1,67	0,7	6,11
Кварц-серицит-хлоритовые сланцы	45,28	19,04	0,62	8,73	13,3	3,52	0,45	0,34	8,54
Волластонитовая порода	51,7	0,11	-	-	46,48	1,23	0,16	-	0,32

В качестве добавок в непластичных массах опробованы зернистые отходы в виде отсевов ортофира, кварц-полевошпатового сорского песка и золошлаковых отходов от сжигания минусинских каменных углей в котельной (юг Красноярского края).

Установлено, что отсевы ортофира и кварц-полевошпатовый сорский песок содержат альбит, ортоклаз и анортит в качестве полевошпатовых минералов и отличаются незначительными потерями при прокаливании, что определяет возможность их использования как добавок в пластичные массы, позволяющих регулировать технологические и керамические свойства глинистых пород.

Золошлаковые отходы содержат кварц, волластонит, муллитоподобную фазу, анортит, гематит, оксиды кальция и магния. Гематит и оксид кальция интенсифицируют образование расплава при наличии первичного, образующегося за счет легкоплавких глин, например, являющихся одним из основных компонентов строительной керамики. Волластонит, анортит и муллитоподобная фаза являются составляющими обожженных глин. Такой химико-минеральный состав золошлаковых отходов предопределяет возможность замены ими части глинистого сырья.

Общим для приведенных видов сырья является их рыхлое сложение и сыпучесть. Кварц-полевошпатовый сорский песок состоит из зерен размером от 0,16 до 2,5 мм (преимущественный размер зерен от 0,315 до 1,25 мм). В золошлаковых отходах преобладают частицы размером менее 1,25 мм (88%), 12% частиц имеют размеры от 1,25 до 2,5 мм. Поэтому эти виды отходов в качестве грубозернистых добавок в пластичные массы можно использовать как готовые компоненты. Отсевы ортофира легко доводятся до необходимого размера зерен путем домола или отсева на ситах соответствующих размеров.

С целью решения задачи о взаимосвязи максимального размера грубозернистых компонентов с фазово-минеральным составом и

термофизическими характеристиками материалов зерен и связки между ними в качестве дополнительных непластичных видов сырья исследованы сланцы Майнского месторождения (Хакасия) и волластонитовая порода Синюхинского месторождения Алтайского края.

Установлено, что основные минералы сланца – хлорит и серицит представляют собой подобные глинистым слоистые силикаты, но не разбухающие в воде. Основным минералом волластонитовой породы является волластонит, примесным – кальцит. Практически мономинеральная порода имеет игольчатое строение с длиной кристаллов от 20 до 200 мкм, которое сохраняется при температурах обжига 950-1000°C. Свойства сланцев и волластонитовой породы и их минеральный состав определяют возможность их применения в составах пластичных масс для керамического кирпича в качестве остоющих и структурообразующих добавок.

При исследовании свойств сырья и полученных керамических материалов применялись методы химического, рентгенофазового анализа (ДРОН–ЗМ), дифференциально-термический (Du Pont-1000), микроскопический и петрографический анализы. Для определения максимальных размеров зерен непластичных компонентов, с которыми их можно использовать в композициях с глинистыми связками, рассчитывались термические напряжения на границах зерен в керамике из композиций с содержанием грубозернистых компонентов от 10 до 40%, наиболее возможным при использовании пластического формования. Использовали формулу У.Д. Кингери для трехмерных структур:

$$\sigma_{\text{общ}} = \frac{1}{3} \cdot \frac{\left(\frac{V_1 E_1}{1 - \mu_1} \right) \cdot \left(\frac{V_2 E_2}{1 - \mu_2} \right)}{\left(\frac{V_1 E_1}{1 - \mu_1} \right) + \left(\frac{V_2 E_2}{1 - \mu_2} \right)} \cdot \Delta \alpha \cdot \Delta T \cdot d,$$

где $\sigma_{\text{общ}}$ – напряжение в контактном слое, МПа; E_1 и E_2 – модули упругости материалов зерна и связки соответственно, МПа; μ_1 и μ_2 – коэффициенты Пуассона контактирующих фаз; V_1 и V_2 – объемные доли контактирующих фаз; $\Delta \alpha$ – разность коэффициентов термического расширения фаз, °C⁻¹; ΔT – температурный интервал, в котором возникают напряжения, °C; d – размер зерен, см.

В третьей главе «Физико-химические процессы формирования фазового состава и структуры строительной керамики из пластичных грубозернистых масс» приведены результаты исследования процессов формирования фазового состава и структуры керамики из масс, отличающихся видом непластичного компонента.

Выявлено, что при обжиге в глине и суглинке протекают процессы удаления межслойной воды монтмориллонита и гидрослюды, обнаруживаемых рентгенофазовым анализом в них (эндоэффекты на кривых

ДТА глины и суглинка при температурах 127 и 113°С соответственно). Протекают процессы потери гидроксильных групп кристаллическими решетками монтмориллонита и гидрослюды и разложения каолинита, обнаруживаемого также рентгенофазовым анализом (эндоэффекты на кривых ДТА глины и суглинка при температурах 506 и 576°С соответственно). Происходят процессы разрушения кристаллических решеток монтмориллонита (эндоэффекты при температурах 751 и 800°С) и гидрослюды (эндоэффект при температуре 840°С на кривой ДТА глины). Идут процессы разложения карбонатов кальция (эндоэффекты на кривых ДТА глины и суглинка при температурах 927 и 931°С соответственно). Приведенные данные показывают, что температура дегидратации и разложения глинистых минералов в глине на 50°С ниже, чем в суглинке, что предполагает различие в процессах их взаимодействия с непластичными компонентами.

Установлено, что образование новых фаз в глине также происходит при более низкой, чем в суглинке, температуре (экзоэффект на кривой ДТА глины при температуре 1060°С, на кривой ДТА суглинка – 1083°С). Следовательно, жидкофазные реакции в глине и кристаллизация аморфизированных продуктов в них протекают при более низких (на 20-25°С), чем в суглинках, температурах. Основными кристаллическими фазами глинистых пород после обжига при температуре 1100°С являются кварц, анортит, муллитоподобная фаза и волластонит, обеспечивающие повышение свойств керамики.

В зернах отсевов ортофира и кварц-полевошпатового сорского песка протекают процессы полиморфного превращения полевошпатовых минералов и кварца с расширением образцов после обжига при температурах 1000-1100°С на 0,6-0,8%, не вызывающим, однако, трещинообразования. Плавнеобразующий эффект отсевов ортофира проявляется при температуре 1000°С, песка – 1050°С за счет плавления наиболее легкоплавких полевошпатовых минералов альбита и ортоклаза, о чем свидетельствует уменьшение относительных интенсивностей линий этих фаз на рентгенограммах обожженных образцов из них.

В золошлаковых отходах при обжиге протекают процессы, связанные с удалением гигроскопической воды (эндоэффект на кривой ДТА при температуре 117 °С) и разложением карбоната кальция сложного состава, в котором часть ионов кальция замещена ионами железа и магния (эндоэффекты при температурах 750, 850 и 923°С) или магния (эндоэффект при температуре 970°С). Обоснованием для такого заключения является совпадение эндоэффектов (750 и 850°С) на кривой ДТА золошлаковых отходов с эндоэффектами на кривых ДТА карбонатов состава $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{CO}_3)_2$ и $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_2$, приведенными в монографии В.С. Горшкова и В.В. Тимашева. Кроме того, образование карбонатов сложного состава вполне возможно за счет наличия в золошлаковых отходах значительного количества оксидов железа (13,83%) и сравнимых количеств оксидов кальция и магния (4-5%) в них (табл. 1). Вместе с тем температурный интервал фазовых превращений при обжиге золошлаковых отходов, уже прошедших термическую обработку,

совпадает с температурным интервалом фазовых превращений в глинистых породах и происходит до момента образования жидкой фазы в них, а значит, и до момента спекания с ее участием. Это является важным обстоятельством с точки зрения спекания и формирования бездефектных изделий из смеси золошлаковых отходов с глинами.

Выявлено, что кварц-серицит-хлоритовые сланцы так же, как и глины, при обжиге претерпевают процессы разложения основных минералов – хлорита (эндоэффекты при температурах 600 и 800°C) и серицита (эндоэффект при температуре 850°C) и примесного – карбоната кальция (эндоэффект при температуре 830°C). Однако фазовые превращения в сланцах, в отличие от глин, сдвинуты в сторону более высоких температур примерно на 50°C. Предполагается, что это смещение температурных интервалов фазовых превращений в глинах и сланцах будет способствовать активизации их взаимодействия при изготовлении керамических изделий из их смесей. В волластонитовой породе при обжиге до температур 1100°C происходит только разложение примесного кальцита.

Установлено, что во всех исследованных непластичных компонентах после обжига при температуре 1100°C отмечается образование анортита, волластонита, муллитоподобной фазы в зависимости от их вида (табл. 2), упрочняющих керамический черепок.

Таблица 2

Расчетный и экспериментальный фазовый состав используемых сырьевых компонентов после обжига

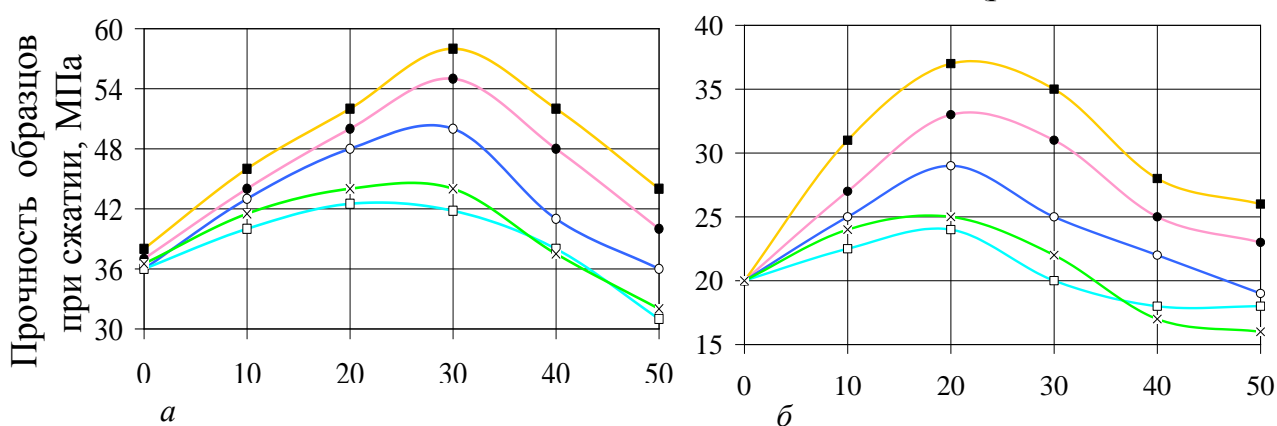
Компонент	Расчетное содержание твердых фаз, % мас., до начала кристаллизации тройной эвтектики							Диаграмма состояния ($T_{пл}$ компонента, °C)	Экспериментальный фазовый состав компонента по данным РФА ($T_{обж}$ компонента, °C)
	НФ	АЛ	ОР	АН	ВЛ	МЛ	КВ		
Глина Центральной залежи				94			6	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1345)	КВ, АН, МЛ, ВЛ (1100)
Суглинок Северной залежи				69			31	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1345)	КВ, АН, МЛ, ВЛ (1100)
Отсевы ортофира	2	98						Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (732)	АЛ, ОР, АН, КВ, МЛ, Л (1100)
			76,2			23,8		K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1140)	
Песок сорский кварц-полевошпатовый	20	80						Na ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (732)	АН, ОР, АЛ, КВ (1100)
			93,7			6,3		K ₂ O-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1140)	
				60,8			39,2	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1165)	
Золошлаковые отходы котельной				68		32		CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1345)	КВ, ВЛ, МЛ, АН, ГМ, CaO, MgO (1100)
Кварц-серицит-хлоритовые сланцы				89			11	CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1165)	МЛ, КВ, АН, ВЛ (1050)
Волластонитовая порода	CaO·2SiO ₂ – 21,4				78,6			CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (1316)	ВЛ (1000)

Примечание. КВ – кварц, АН – анортит, МЛ – муллитоподобная фаза, ВЛ – волластонит, ГМ – гематит, ОР – ортоклаз, НФ – нефелин, АЛ – альбит, Л – лейцит

С целью выявления возможности формирования прочных контактов

зерен (непластичных компонентов) со связками (глинистыми породами) проведены исследования по влиянию непластичных компонентов на спекание и процессы фазообразования глинистых пород при обжиге. При проведении исследований использовались образцы – цилиндры диаметром и высотой 25 мм, изготовленные из композиций пластическим формованием. При изготовлении масс для образцов глинистые компоненты измельчались до прохождения через сито с размером ячейки менее 0,16 мм, непластичные компоненты – до остатка не более 5% на сите с размером ячейки 0,063 мм. Тонкая дисперсность непластичных компонентов принималась исходя из предположения, что реакции фазообразования на границе зерна и связки происходят в его лишь поверхностном слое, составляющем сотые, максимум десятые доли миллиметра.

Установлено, что добавки непластичных компонентов к глине или суглинку по-разному влияют на характер их спекания и фазообразования. Полевошпатсодержащие компоненты и волластонитовая порода с размером частиц менее 0,063 мм интенсифицируют спекание глины и суглинка при введении их в количествах до 30 и 20% соответственно. Прочность образцов из композиций глин или суглинка с этими добавками в оптимальных количествах составляет 52-58 и 27-37 МПа соответственно (рис. 1).



Количество добавки непластичного компонента в смеси с глинистой породой, % мас.

Рис. 1. Кривые изменения прочности образцов из смеси глинистых пород с добавками непластичных компонентов после обжига при температуре 1100°C: а – образцы из смеси глины с добавками; б – образцы из смеси суглинка с добавками (добавки: ● – отсеvy ортофира; ○ – кварц-полевошпатовый сорский песок; × – золошлаковые отходы; ■ – волластонит; □ – кварц-серицит-хлоритовый сланец)

Кварц-серицит-хлоритовые сланцы и золошлаковые отходы в этих количествах незначительно улучшают спекание глины и суглинка. Тем не менее, прочность образцов с этими добавками высокая по сравнению с прочностью образцов без них и составляет 42 и 45 МПа при использовании золошлаковых отходов и кварц-серицит-хлоритовых сланцев в количестве 30% в композициях на основе глины, 23 и 25 МПа при использовании этих же добавок в количестве 20% в композициях на основе суглинка (рис. 1).

Рентгенофазовым анализом обнаружено, что с повышением температуры обжига образцов на их рентгенограммах уменьшаются относительные интенсивности линий одних фаз и увеличиваются – других (табл. 3).

Снижение относительных интенсивностей линий альбита, ортоклаза, гематита и кварца на рентгенограммах образцов из композиций с полевошпатсодержащими породами (табл. 3), снижение относительных интенсивностей отражений кварца и оксида кальция на рентгенограммах образцов из композиций с волластонитовой породой можно объяснить активным участием этих минералов и оксидов в интенсификации образования жидкой фазы. В результате усиливается спекающее действие полевошпатсодержащих компонентов и волластонитовой породы на глинистое сырье. Возможность же ограниченного количества легкоплавких минералов растворяться в жидкой фазе обуславливает наличие оптимума положительного действия этих непластичных компонентов на спекание глинистых пород. Кристаллизация муллитоподобной фазы, волластонита и анортита (в зависимости от вида этих добавок), о чем свидетельствует увеличение относительных интенсивностей соответствующих отражений на рентгенограммах (табл. 3), обеспечивает высокую прочность керамики из композиций с добавками полевошпатсодержащих пород и волластонита (рис. 1).

Таблица 3

Относительные интенсивности отражений максимальных рефлексов фаз на рентгенограммах обожженных образцов из композиций с непластичными компонентами

Состав композиций, % мас.	Относительные интенсивности отражений							
	кварц 4,25/2,27 ^x	альбит 4,01/3,23 ^x	ортоклаз 3,18 ^x	анортит 4,04/3,20 ^x	гематит 2,69 ^x	волластонит 2,56 ^x	СаО 2,38 ^x	муллит 3,42 ^x
Глина (60)+ ортофир (40)	$\frac{4}{1,5} / \frac{2}{0,5}$	$\frac{1,5}{0,7} / \frac{2}{-}$	$\frac{8}{4}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{1,5}{0,2}$			$\frac{-}{1}$
Глина (60)+ песок (40)	$\frac{4}{3} / \frac{2,5}{1}$	$\frac{0,5}{-} / \frac{6}{2}$	$\frac{6}{4}$	$\frac{0,5}{3} / \frac{-}{4}$	$\frac{0,3}{0,2}$			$\frac{-}{1}$
Глина (65)+ ЗШО (35)	$\frac{2}{2} / \frac{0,3}{0,3}$			$\frac{0,3}{0,3} / \frac{2}{2}$	$\frac{0,4}{-}$	$\frac{0,5}{0,8}$		$\frac{1,0}{1,5}$
Глина (60)+ волластонит (40)	$\frac{3}{2} / \frac{1,5}{0,5}$			$\frac{1,5}{2,5} / \frac{10}{10}$		$\frac{5}{6}$	$\frac{1,5}{-}$	
Глина (60)+ сланец (40)	$\frac{2}{2} / \frac{1}{1}$			$\frac{0,8}{1} / \frac{3}{4}$		$\frac{0,4}{0,6}$	$\frac{0,2}{-}$	$\frac{0,8}{1,3}$

Примечания. Над чертой значение отражений после обжига образцов при температуре 1050°С, под чертой – 1100°С; ЗШО – золошлаковые отходы котельной.

В композициях из смесей глинистых пород с кварц-серицит-хлоритовыми сланцами или золошлаковыми отходами образование расплава обеспечивается преимущественно глинистым компонентом, что вытекает и из кривых плавкости этих смесей (рис. 2). Некоторое увеличение количества

расплава, возможное за счет оксида кальция кварц-серицит-хлоритового сланца или гематита золошлаковых отходов, способствует незначительному улучшению спекания глины и суглинка с этими добавками в количествах 30 и 20 % соответственно. Вместе с тем, аморфизация продуктов разложения минералов глинистых пород при температурах 500-840°C, минералов сланцев при температурах 550-850°C и карбонатов кальция золошлаковых отходов при температурах 750-850°C обеспечивает активизацию процессов взаимодействия глинистых пород со сланцами или с золошлаковыми отходами еще на стадии твердофазового спекания с образованием упрочняющих керамический черепок муллитоподобной фазы и волластонита (табл. 3).

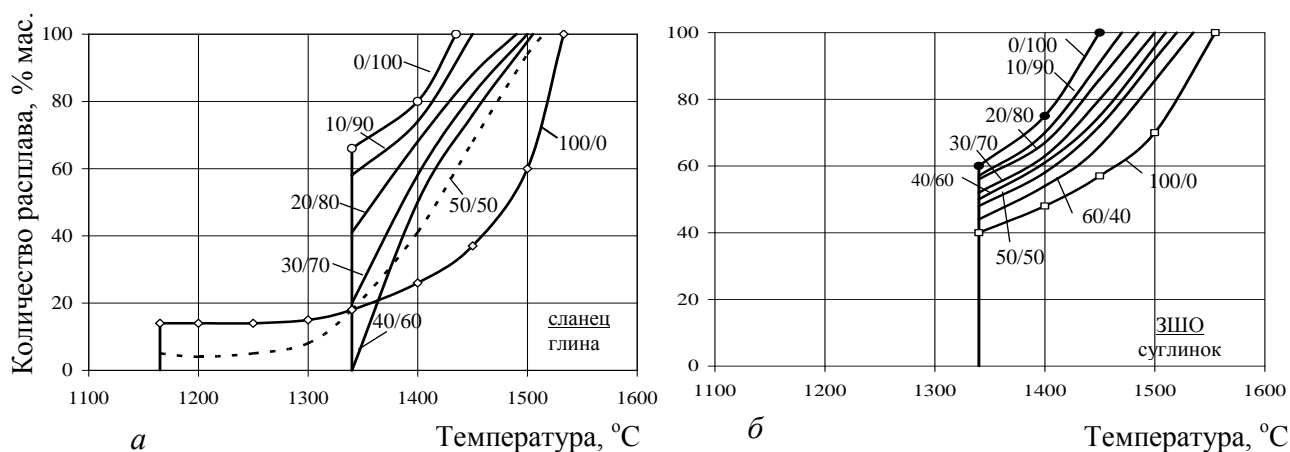


Рис. 2. Кривые плавкости смесей глинистых пород с добавками в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$:
а – смесь глины с кварц-серицит-хлоритовыми сланцами; *б* – смесь суглинка с золошлаковыми отходами

Для выявления характера взаимосвязи зерен непластичных компонентов со связками из глинистых пород проведены исследования структуры керамики из пластичных масс с добавками грубозернистых компонентов.

Установлено, что структура керамики из композиций глинистых пород с грубозернистыми компонентами представлена зернами, связанными цементирующим веществом (рис. 3). Цементирующее вещество (связка) имеет сложный фазовый состав, а зерна имеют измененное состояние поверхности, что свидетельствует о взаимодействии материалов зерна и связки в зоне контакта.

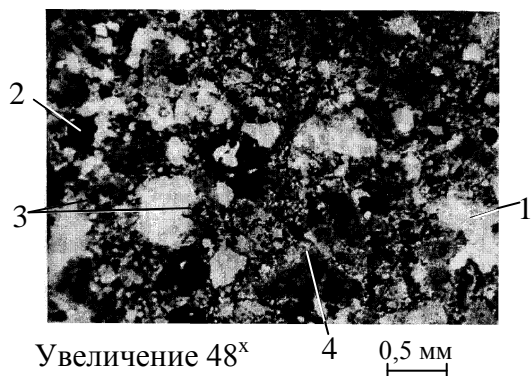


Рис. 3. Микрофотография структуры керамики из композиции глины (70 %) с кварц-полевошпатовым сорским песком (30%) после обжига при температуре 1000°C:
 1 – кварц; 2 – полевоый шпат;
 3 – зигзагообразная каемка;
 4 – переходная зона

По данным петрографического анализа связка, кроме видоизмененного

температурой глинистого вещества и стеклофазы, содержит муллитоподобную фазу и анортит (вокруг зерен полевошпатсодержащих компонентов и зерен кварц-серицит-хлоритового сланца), волластонит и муллитоподобную фазу (вокруг частиц золы и шлака) и анортит (вокруг зерен волластонита).

Таким образом, высокая прочность керамики из композиций глин с добавками грубозернистых компонентов обеспечивается за счет образования муллитоподобной фазы, волластонита и анортита в зависимости от состава зерна. При этом формирование упрочняющих керамику фаз протекает не только в материалах зерна и связки, но и на границе их контакта.

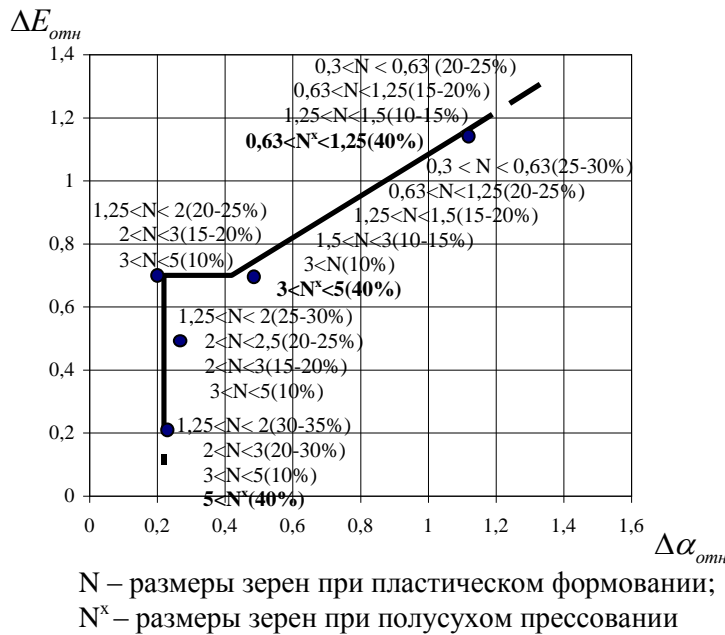
В четвертой главе «Разработка составов и технологий изготовления строительной керамики из пластичных масс с добавками грубозернистых компонентов» приведены результаты исследования по разработке составов и технологий изготовления строительной керамики из пластичных масс с грубозернистыми добавками отсевов ортофира, кварц-полевошпатового сорского песка, золошлаковых отходов, кварц-серицит-хлоритовых сланцев и волластонита.

Для определения максимальных размеров зерен компонентов, с которыми их можно использовать в композициях с глинистыми связками, рассчитывали термические напряжения на границах зерен в керамике и отношение величин термических напряжений к прочности материалов зерен и связки между ними. Использовали формулу У.Д. Кингери, приведенную на стр. 8. Проанализировав полученные результаты, разработали диаграмму по выбору предпочтительных максимальных размеров зерен непластичных компонентов и их количеств для керамических масс в зависимости от относительной разности значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов зерен и связки между ними (рис. 4).

С целью экспериментальной проверки разработанной диаграммы провели исследования по влиянию размера зерен и количества непластичных компонентов на изменение технологических и керамических свойств глинистого сырья. При изготовлении образцов для исследования спекания и свойств получение компонентов с зернами максимальных размеров, установленными расчетом (рис. 4), достигали технологическими приемами. Кварц-серицит-хлоритовые сланцы и волластонит измельчали дроблением до прохождения через сито, а отсеvy ортофира просеивали через сито, с определенным размером. Золошлаковые отходы использовали после кратковременного дробления (0,5 часа), кварц-полевошпатовый сорский песок применяли как готовый компонент. Связкой служили глина или ее смесь с суглинком в количестве 75%, установленная в качестве перспективной с точки зрения вовлечения суглинка как некондиционного вида сырья в производство строительной керамики.

Экспериментально определенные предельно-возможные количества и размеры зерен добавок отсевов ортофира, кварц-полевошпатового сорского песка, золошлаковых отходов, кварц-серицит-хлоритового сланца и волластонита (табл. 4), отличающиеся термофизическими характеристиками

материалов их зерен, находятся в соответствии с предельно-возможными количествами и размерами зерен, установленными теоретически и приведенными на рис. 4.



$$\Delta E_{отн} = \frac{E_z - E_{св}}{E_{св}},$$

$$\Delta \alpha_{отн} = \frac{\alpha_z - \alpha_{св}}{\alpha_{св}},$$

где $\Delta E_{отн}, \Delta \alpha_{отн}$ – относительная разность значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения;
 $E_z, E_{св}, \alpha_z, \alpha_{св}$ – модули упругости, МПа, и коэффициенты термического расширения, $^{\circ}\text{C}^{-1}$, материалов зерна и связки

Рис. 4. Диаграмма изменения максимального размера зерен и их количества в зависимости от относительной разности значений модулей упругости ($\Delta E_{отн}$) и коэффициентов термического расширения ($\Delta \alpha_{отн}$) материалов зерна и связки

Таблица 4

Предельно-возможные количества и размеры зерен непластичных компонентов для обеспечения свойств керамики

Размер зерен компонента, мм	Компонент ($\Delta E_{отн} / \Delta \alpha_{отн}$ материалов его зерен и глинистой связки)									
	отсев ортофиракварц (0,68/0,43)		кварц-пш.песок (0,81/0,63)		ЗШО (0,46/0,3)		сланец (0,219/0,22)		волластонит (0,7/0,189)	
	кол-во, % мас.	$R_{сж}$, МПа	кол-во, % мас.	$R_{сж}$, МПа	кол-во, % мас.	$R_{сж}$, МПа	кол-во, % мас.	$R_{сж}$, МПа	кол-во, % мас.	$R_{сж}$, МПа
Массы на основе высокопластичной глины										
>3	10	24								
1,25-1,5	15-20	24-27	10-15	23-26						
0,63-1,25	20-25	23-26	15-20	22-24						
0,315-0,63	25-30	22-24	20-25	23-26						
<2							30-35	22-25	20-25	35-36
<3					15-20	15-17				
Массы на основе умеренно-пластичной смеси глины (25%) и суглинка (75%)										
>3	10	21								
1,25-3	15-20	19-22	10-15	18-20						
0,63-1,25	20-25	20-22	15-20	19-20						
0,315-0,63	25-30	21-22	20-25	20-21						
<2							30-35	17-18	20-25	25-26
<3					15-20	11-13				

Из анализа сравнимых значений прочности керамики, изготовленной из композиций с одинаковыми количествами (15 %) и размерами зерен непластичных компонентов (1,25-1,5 мм для полевошпатсодержащих, менее 3 мм для золошлаковых отходов и менее 2 мм для других), разработали диаграмму их зависимости от относительной разности значений модулей упругости, коэффициентов термического расширения и разности значений модулей основности материалов зерен и связки между ними (рис. 5а). Установленная зависимость является характерной для керамики из композиций грубозернистых компонентов с глинами и ее смесью с суглинком, изготовленной как методами пластического формования, так и полусухого прессования, в том числе и при использовании связки разной тонкости помола (рис. 5б). Вместе с тем, при переходе от пластического формования к полусухому прессованию прочность керамики из масс с теми же компонентами возрастает в 1,7-2,2 раза. При переходе от связки с размером зерен менее 2 мм к связке с размером зерен менее 1,25 мм прочность керамики возрастает в 1,3-1,5 раза. Дополнительное упрочнение керамики возможно за счет усиления процессов взаимодействия и спекания в самих связках и за счет активизации процессов взаимодействия и спекания связок с поверхностью зерен. В первом случае это обеспечивается за счет лучшего уплотнения масс при прессовании, во втором – за счет изменения дисперсности связок.

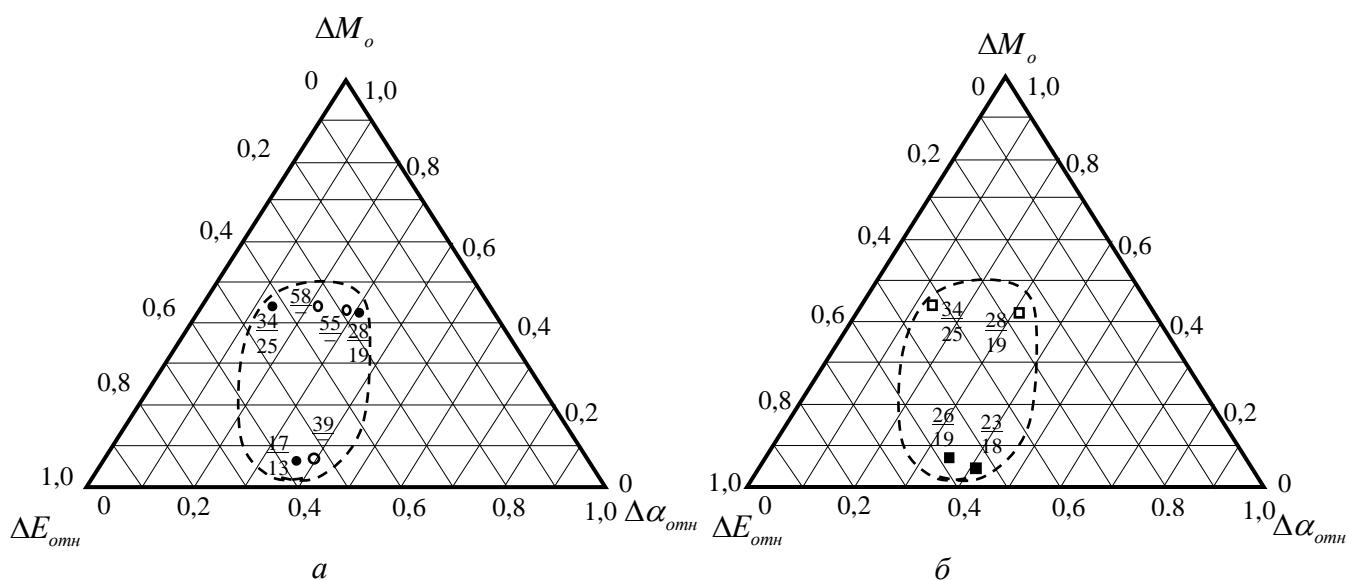


Рис. 5. Диаграмма зависимости прочности при сжатии (17-58 МПа) керамики из грубозернистых масс от относительной разности значений модулей упругости, коэффициентов термического расширения и разности значений модулей основности материалов зерен и связки между ними: а – метод изготовления керамики (● – пластическое формование, ○ – полусухое прессование); б – размер зерен материала связки при пластическом формовании керамики (□ – менее 2 мм, ■ – менее 1,25 мм) (над чертой материал связки – глина, под чертой материал связки – смесь глины с суглинком)

Для опытно-промышленных испытаний были выбраны смеси двух составов из масс с кварц-полевошпатовым сорским песком и отсевами ортофира в количествах 20% с размером зерен менее 1,25 мм, установленными как оптимальные (табл. 5). В качестве пластичной связки использовали смесь высокопластичной глины с суглинком с целью проверки возможности его вовлечения в производство как некондиционного вида сырья. Изготовление кирпича проводили в цехе производства кирпича ОАО «ЭЛКО» (г. Минусинск).

Таблица 5

Составы масс для опытно-промышленных испытаний

Компонент	Содержание компонента в составе, % мас.	
	1	2
Глина Центральной залежи	25	25
Суглинок Северной залежи	55	55
Кварц-полевошпатовый сорский песок (размер зерен 0,63-1,25 мм)	20	-
Отсев ортофира (размер зерен 0,63-1,25 мм)	-	20

Таблица 6

Свойства керамики из пластичных грубозернистых масс

Показатель	Состав 1		Состав 2	
	партия 1	партия 2	партия 1	партия 2
Температура обжига, °С	950-970	950-970	950-970	950-970
Усадка, %	2,1	2,2	2,4	2,3
Плотность, кг/м ³	1770	1790	1780	1790
Водопоглощение, % мас.	12,7	11,4	11,2	10,8
Прочность при сжатии, МПа	22,1	21,4	24,3	25,1
Прочность при изгибе, МПа	3,1	2,9	3,4	3,6
Морозостойкость, циклы	28	26	32	35

После обжига при температуре 950-970°С марка кирпича из масс с кварц-полевошпатовым сорским песком по прочности составляет 150, из масс с отсевами ортофира – 200, по морозостойкости – 25, 30 соответственно (табл. 6). Соответствие свойств кирпича двух партий каждого состава и их согласованность с результатами лабораторных исследований свидетельствуют о стабильности разработанной технологии применения грубозернистых добавок в пластичных массах.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Характеристики гранулометрического, химического и минерального составов и технологические свойства высокопластичной глины и умеренно-пластичного суглинка не обеспечивают получение высокомарочного кирпича.

2. При смешивании высокопластичной глины в количестве 25% с умеренно-пластичным суглинком в количестве 75% достигается сочетание свойств сырья, обеспечивающее возможность вовлечения суглинка как некондиционного вида сырья в производство строительной керамики.

3. Регулирование основных технологических свойств глины и ее смеси с суглинком и повышение эксплуатационных свойств строительной керамики на их основе обеспечивается за счет применения зернистых отходов промышленности в виде кварц-полевошпатового сорского песка, отсеков ортофира, золошлаковых отходов котельных в виде готовых компонентов или после их кратковременного дробления или отсева. Эффект действия зернистых добавок обуславливается образованием муллитоподобной фазы, волластонита и кристаллизацией анортита в зависимости от состава зерна. Формирование фаз, улучшающих свойства керамики, протекает как в материалах зерен и связи между ними, так и при их взаимодействии на границе контакта.

4. Размер зерен и частиц непластичных компонентов и их количество для введения в пластичные массы при получении керамики определяются относительной разностью значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов зерен и связи между ними. При относительной разности значений их модулей упругости 1,12 и коэффициентов термического расширения 1,075 размер зерен компонента может изменяться от 0,3 до 1,5 мм, количество – от 20-25 до 10-15%. При снижении относительной разности значений модулей упругости до 0,7 и коэффициентов термического расширения до 0,43 размер зерен компонента может изменяться от 0,63 до 3 мм, их количество – от 20-25 до 10-15%. При такой же относительной разности значений модулей упругости, но более низкой относительной разнице коэффициентов термического расширения (0,189) размер зерен компонента может изменяться от 1,25 до 3 мм, а их количество – от 20-25 до 10%. При снижении относительной разности значений модулей упругости материалов зерен и связи между ними до 0,46-0,22, а коэффициентов термического расширения до 0,22-0,3 размер зерен компонента изменяется от 1,25 до 3-5 мм, а количество – от 30-35% до 10%.

5. Для получения керамики с высокими эксплуатационными свойствами материал связи должен состоять из вещества, обладающего пластической деформацией (глина, смесь глины с суглинком) для достижения связности массы на стадии формования и обеспечения прочности керамики при обжиге. Материал зерна может быть мономинерального (кварц, полевой шпат, волластонит) или полиминерального состава (кварц-серицит хлоритовый сланец, золошлаковые отходы) со стабильной структурой, величина объемного расширения материала зерна при полиморфных превращениях или при разложении не должна превышать 2,4 %.

6. Прочность строительной керамики из пластичных грубозернистых масс определяется относительной разностью значений модулей упругости и

коэффициентов термического расширения материалов зерен и связки между ними и разностью значений их модулей основности. При сравнимых значениях относительной разности значений модулей упругости и коэффициентов термического расширения материалов зерен и связки между ними прочность керамики увеличивается тем больше (от 17 до 28 МПа), чем выше разность значений их модулей основности (от 0,05 до 0,25). Интенсификация процессов взаимодействия и спекания в самих связках и активизация процессов взаимодействия и спекания связок с поверхностью зерен за счет лучшего уплотнения масс и снижения дисперсности материала связок усиливает эти зависимости.

7. Для получения строительной керамики марки 150-200 по прочности из пластичных грубозернистых масс некритическими напряжениями на границах зерен являются напряжения, величина которых составляет 5-15% от прочности материалов зерен и связки между ними.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Выбор компонентов керамических масс с учетом фазово-минерального состава и термофизических характеристик [Текст] / А.Д. Шильцина, В.И. Верещагин, Ю.В. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Строительные материалы. – 2007. – № 9. – С. 7-10.

2. Определение максимального размера зерен керамических композиций глина - непластичный компонент [Текст] / А.Д. Шильцина, Ю. В. Селиванов, **Н.Н. Королькова**, В.М. Селиванов // Вестник Хакасского техн. ин-та – филиала КГТУ. – Абакан: ХТИ – филиал КГТУ, 2005. – №20. – С. 101-111.

3. Спекание, структура и свойства строительной керамики из композиций глин с кварц-полевошпатовым сорским песком [Текст] / А.Д. Шильцина, Ю. В. Селиванов, В.М. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Вестник Хакасского техн. ин-та – филиала КГТУ. – Абакан: ХТИ – филиал КГТУ, 2005. – №20. – С. 112 - 118.

4. Исследование физико-химических процессов получения пористой керамики из смесей, содержащих глину и высококальциевую золу [Текст] / Ю. В. Селиванов, А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Проблемы и достижения строительного материаловедения: сб. докл. международ. научно-практ. конф. – Белгород: БГТУ, 2005. – С. 207-210 .

5. Особенности глинистого и каолинового сырья Хакасии и юга Красноярского края [Текст] / Ю.В. Селиванов, А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Проблемы и достижения строительного материаловедения: сб. докл. международ. научно-практ. конф. – Белгород: БГТУ, 2005. – С. 211- 213.

6. Селиванов, Ю. В. Исследование физико-химических процессов формирования свойств керамического сырца [Текст] / Ю. В. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Интеллектуальные ресурсы ХТИ – филиала КГТУ – Хакасии – 2005: докл. и тез. докл. 5-й регион. научно-практ. конф. – Абакан: ХТИ – филиал КГТУ, 2005. – С. 69-70.

7. Шильцина, А.Д. Зависимость свойств строительной керамики от размеров зерен компонентов в массах [Текст] / А.Д. Шильцина, В.М. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Интеллектуальные ресурсы ХТИ – филиала КГТУ – Хакасии – 2005: докл. и тез. докл. 5-й регион. научно-практ. конф. – Абакан: ХТИ – филиал КГТУ, 2005. – С. 68-69.

8. Составы, свойства и область применения строительной керамики из композиций глин с разнородным и грубозернистым техногенным сырьем [Текст] / А.Д. Шильцина, Ю. В. Селиванов, В.М. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Промышленные и бытовые отходы: проблемы хранения, захоронения, утилизации, контроля: сб. ст. X международ. научно-практ. конф. – Пенза: Приволжский дом знаний, 2006. – С. 84-86 .

9. Регулирование свойств керамических масс и строительных изделий на их основе [Текст] / **Н.Н. Королькова**, Ю.В. Селиванов, А.Д. Шильцина, Е. В. Логинова // Вестник Хакасского техн. ин-та – филиала КГТУ.– Абакан: ХТИ – филиал КГТУ, 2006. – № 21. – С. 149-157.

10. Селиванов, Ю.В. Влияние химического состава компонентов масс на прочность строительной керамики [Текст] / А.Д. Шильцина, Ю.В. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Актуальные проблемы в строительстве и архитектуре. Образование. Наука. Практика: материалы 63-й Всерос. научно-техн. конф. – Самара: СГАСУ, 2006. – С. 129-130.

11. Новый подход к формированию повышенных свойств строительной керамики [Текст] / А.Д. Шильцина, Ю.В. Селиванов, В.М. Селиванов, **Н.Н. Королькова** // Инновационное развитие регионов Сибири: материалы Межрегион. научно-практ. конф. – Красноярск: КГТУ, 2006. – С. 369-371.

12. **Королькова, Н.Н.** Применение грубозернистого сырья в технологии изготовления строительной керамики пластическим формованием [Текст] / **Н.Н. Королькова**, А.Д. Шильцина, Е.В. Логинова // Вестник Хакасского техн. ин-та – Филиала СФУ. – Абакан: ХТИ – Филиал СФУ, 2007.– № 23. – С. 136 -141.

13. Шильцина, А.Д. Влияние размеров зерен непластичных компонентов на свойства керамических строительных материалов [Текст] / А.Д. Шильцина, **Н.Н. Королькова**, Ю. В. Селиванов // Вестник Хакасского техн. ин-та – Филиала СФУ. – Абакан: ХТИ – Филиал СФУ, 2007. – № 24.– С. 177-184.

14. Шильцина, А.Д. Изменение свойств керамических строительных материалов в зависимости от зернового состава и термофизических характеристик компонентов масс [Текст] /А.Д. Шильцина, **Н.Н. Королькова**, В.В. Максимчук // Интеллектуальные ресурсы ХТИ – Филиала СФУ – Хакасии – 2007: докл. и тез. докл. 6-й регион. научно-практ. конф. – Красноярск: СФУ, 2007. – С. 117-118.

15. Свойства строительной керамики из композиций с сорским песком разной зернистости [Текст] / И.Н. Скачкова, В.В. Максимчук, **Н.Н. Королькова**, А.Д. Шильцина // Экология южной Сибири и сопредельных территорий: материалы XI международ. науч. школы-конф. студентов и молодых ученых. – Абакан: ХГУ им. Н.Ф. Катанова, 2007. – Вып.11. – Т.2. – С. 74.

16. Выбор составов масс с грубозернистыми отсевами ортофира и кварц-полевошатового сорского песка [Текст] /А.Д. Шильцина, **Н.Н. Королькова**, Ю. В. Селиванов, И.Н. Скачкова // Вестник Хакасского техн. ин-та – Филиала СФУ.– Абакан: ХТИ – филиал СФУ, 2008. – №25. – С. 96-101.

17. Изменение технологических свойств пластичного сырья в зависимости от размера зерен отсевов ортофира и кварц-полевошпатового сорского песка [Текст] / А.Д. Шильцина, **Н.Н. Королькова**, Ю. В. Селиванов, Т.В. Иванова // Вестник Хакасского техн. ин-та – Филиала СФУ.– Абакан: ХТИ – филиал СФУ, 2008. – №25. – С.102-107.

18. Скачкова, И.Н. Исследование составов и свойств строительной керамики из композиций с кварц-полевошпатовым сорским песком разной зернистости [Текст] / И.Н. Скачкова, **Н.Н. Королькова**, А.Д. Шильцина // сб. докл. и тез. докл. научно-практ. конф. молодых ученых ХТИ - Филиала СФУ.– Абакан: ХТИ – филиал СФУ, 2008. – №8. – С. 90-93.

19. **Королькова, Н.Н.** Исследование свойств золошлаковых смесей отопительных котельных Хакасии [Текст] / **Н.Н. Королькова**, И.Н. Скачкова, А.Д. Шильцина // Экология южной Сибири и сопредельных территорий: материалы XII международ. науч. школы-конф. студентов и молодых ученых. – Абакан: ХГУ им. Н.Ф. Катанова, 2008. – Вып.12. – С. 8-9.

20. **Королькова, Н.Н.** Влияние добавок кварц-серицит-хлоритовых сланцев на спекание и свойства керамики [Текст] / **Н.Н. Королькова** // Вестник Хакасского техн. ин-та – филиала СФУ.– Абакан: ХТИ – филиал СФУ, 2009. – №27. – С.172-175.