

DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-31-40

<sup>1,\*</sup>Женжур И.А., <sup>2</sup>Морозова Н.Н.<sup>1</sup>Казанский государственный энергетический университет<sup>2</sup>Казанский государственный архитектурно-строительный университет

\*E-mail: ir.jenjur@yandex.ru

## ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ГЛИНИСТОЙ КОМПОЗИЦИИ НА МИКРОВОЛНОВОЕ СПЕКАНИЕ И ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

**Аннотация.** Приведены результаты экспериментальных исследований по обжигу в микроволновом электромагнитном поле образцов из чувствительной к сушке монтмориллонит содержащей глине Калининского и Максимковского месторождений. Представлено описание химического и минералогического составов исследованных глин, а также добавок: мела и отхода содового производства КЕКа. На термограммах глинистых композиций, совмещенных с внешним видом обожженных в микроволновом поле образцов, показано влияние на качество спекания и прочность образцов карбонатных добавок в виде обогащенной  $\text{CaCO}_3$  Максимковской глины, КЕКа и мела.

Установлена зависимость качества обожженных в микроволновом поле образцов от величины энергии эндотермического процесса разложения минеральной составляющей глинистой композиции. Показаны результаты термического и рентгенофазового анализов, обожженных в микроволновом поле образцов. Результаты рентгенофазового анализа обожженных в микроволновом поле образцов, модифицированных КЕКом и мелом, показали присутствие в составе одинаковых, но отличающихся по содержанию, силикатов  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$ . Микроструктура и фазовый состав образцов с карбонатной добавкой, показавших наибольшую прочность, имеют в фазовом составе обожженных образцов силикаты  $\text{Ca}$  и  $\text{Mg}$  ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), а также большой процент аморфной стеклофазы.

**Ключевые слова:** микроволновое спекание, прочность, термоанализ, микрофото, глина, мел, КЕК

**Введение.** Расширение номенклатуры объектов строительства нуждается в керамических материалах с повышенными, иногда особыми эксплуатационными свойствами, не характерными для традиционных керамических материалов. Для многих регионов страны, учитывая дефицит высококачественного глинистого сырья, становится проблемой получение необходимого ассортимента керамических материалов. Предъявляются повышенные требования к технологии по экологическим и энергосберегающим показателям.

В последние годы появились новые виды керамических материалов, такие как самоочищающаяся и озонирующая керамика [1, 2], керамика с повышенной прочностью и вязкостью к разрушению [3, 4], ударопрочная керамика [5], лазерная [6] и др. Для получения новых видов керамики разработаны технологические решения, имеющие принципиальные отличия по проведению основных этапов керамической технологии. Наиболее перспективными разработками стали технологии получения керамики с использованием для термической обработки высокочастотных электромагнитных полей, позволяющих значительно ускорить спекание керамики и повысить эксплуатационные характеристики материала.

При сравнении различных способов скоростного спекания керамических материалов с

традиционной технологией обжига были отмечены преимущества микроволнового спекания [7]. Преимуществом использования высокочастотного электромагнитного поля является высокая скорость процесса нагрева, обеспечивающая снижение скорости прохождения рекристаллизационных процессов, и формирование высокодисперсной структуры материала с повышенными эксплуатационными характеристиками. Проведение сушки и обжига изделий в электромагнитном поле различной частоты позволило осуществить спекание керамической композиции по механизму, обеспечивающему получение материала наноразмерной микроструктуры с высокими показателями прочности и вязкости [8–10]. Появление за пределами упругости пластических характеристик в кристаллических твердых телах связывали с особенностью микроскопической структуры деформироваться за счет перегруппировки частиц в пределах структурных дефектов [8, 10].

Было показано, что микроструктура и свойства материала зависят от мощности поглощающего излучения, наличие дефектов и примесей между зернами материала способствует локальному разогреву, размягчению на границе зерен, ускорению диффузионного переноса массы, уплотнению композиции [11–13]. Введение в состав композиции легкоплавких флюсующих ком-

понентов способствует микроволновому спеканию глинистой керамики, снижению энергии процессов разложения минеральной составляющей глин, получению материала без дефектов повышенной прочности [14].

Технологию микроволнового спекания применяли для спекания оксидных и бескислородных, малокомпонентных композиций. Глинистые смеси, применяемые для производства различных керамических строительных материалов, имеют многокомпонентный состав, состоящий из сложных кристаллических минералов, которые имеют различную реакцию к поглощению электромагнитного излучения. Природные глины являются многокомпонентными смесями, в основе состава которых находятся глинистые минералы, кварцевый песок, карбонатные включения, легкоплавкие компоненты (соли щелочных металлов, полевые шпаты), принимающие основное участие в процессе спекания и формирования твердой фазы обожженного изделия. Все основные компоненты глин будут по-разному реагировать на электромагнитное поле. Кроме этого, такие изделия поступают на термообработку с определенной влажностью, чаще всего неравномерно распределенной по его объему. Это при их термообработке может приводить к деформационным процессам, способным разрушить изделия [11].

В последнее время проводятся исследования по разработке высокоэффективных устройств-источников микроволновой энергии и возможности применения технологии микроволнового спекания для получения керамических материалов из многокомпонентных композиций [14–16]. Обнаружено отличие микроструктуры и свойств образцов, спеченных в микроволновом электромагнитном поле, с качеством образцов, полученных по традиционной керамической технологии [14]. Учитывая энергоэффективность, скорость и экологичность технологии термической обработки в условиях микроволнового нагрева, становится очевидным необходимость проведения исследований использования этой технологии для получения керамических изделий [17].

При изучении процесса обжига образцов из огнеупорной и бентонитовой глины в условиях микроволнового нагрева была обнаружена зависимость качества образцов от энергии эндотермического процесса разложения минеральной составляющей глинистой композиции [18]. Также были проведены исследования по влиянию на процесс спекания различных флюсующих добавок [14]. Предложенный механизм спекания композиций в электромагнитном поле, предполагаю-

щий начало процесса нагрева и прохождение химических реакций фазообразования между зернами конгломерата из центра к периферии изделия, позволил объяснить качество спекания с наличием легкоплавких модификаторов, способствующих образованию жидкой фазы [19]. Эти выводы совпадали с последующими исследованиями скоростного спекания различных композиций в микроволновом электромагнитном поле [11–13] и работами по микроволновому спеканию глинистых композиций [14, 18].

Известно влияние на процесс спекания глинистой керамики высокодисперсных карбонатов кальция и магния [20]. Присутствие высокодисперсных карбонатов в глинистых композициях способствует образованию легкоплавких смесей, снижению температуры обжига и повышению прочности материала за счет образования силикатов и алюмосиликатов кальция, волокнистого строения (волластонита) [21].

Так же известна проблема использования глинистого сырья с включениями, особенно крупных зерен карбонатов, для получения качественных изделий строительной керамики. В работах изучали влияние электромагнитного поля на деконтаментацию [22] и энергию образования карбонатов кальция [23], в которых показана принципиальная возможность их разложения. Эффективность использования микроволнового излучения при разложении известняка [22] позволяет предположить эффективность микроволнового спекания глинистых пород с большим содержанием известняков и доломитов, широко распространенных во многих регионах страны, в том числе Татарстане. Метод микроволнового спекания позволяет использовать низкосортное глинистое сырье для получения керамических материалов высокого качества и в определенных случаях решить проблему дефицита глинистого сырья для производства керамических материалов строительного назначения.

Целью работы было исследование ранее не изученное влияние карбонатной составляющей глинистой массы на процесс спекания композиции в условиях микроволнового нагрева.

**Методы, оборудование, материалы.** Исследования проводили на основе чувствительной к сушке и обжигу глины Калининского месторождения Татарстана. В качестве глины с большим содержанием карбонатов в высокодисперсном составе использовали глину Максимковского месторождения Татарстана, которую применяют керамические заводы Татарстана для модификации красножгущихся глин с целью получения изделий светлых тонов. Химический и минеральный составы глин приведены в таблице 1.

Таблица 1

## Химический и минералогический состав глинистого сырья

Месторождение глинистого сырья	Химический состав, масс. %					
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +FeO	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O
Калининское	68,1	12,8	6,4	1,8	1,6	2,6
Максимковское	31,3	10,7	3,6	25,9	0,8	3,5
Минеральный состав, масс. %						
	Монтмориллонит	Гидрослюдя	Каолинит	Кварц, полевой шпат	Кальцит	
Калининское	42	5	4	39–42	2–4	
Максимковское	25	14	11	10–12	38–39	

Основным минералом выбранных глин является монтмориллонит, который повышает чувствительность глин к сушке при традиционном способе нагрева, вызывает необходимость корректировать состав глиномассы, температурный режим сушки и обжига для получения качественно обожженного изделия [21].

В качестве карбонат содержащих модифицирующих добавок использовали КЕК – отход содового производства Башкирской содовой компании, мел природный обогащенный по ГОСТ 120085-8, состав которых представлен в таблице 2.

В состав выбранных сырьевых материалов входят оксиды щелочных, щелочноземельных металлов, оксиды железа, которые, взаимодействуя с алюмосиликатами глинистых минералов, могут образовывать легкоплавкие соединения и жидкую фазу при обжиге [14].

Учитывая возможный механизм спекания керамической композиции в микроволновом электромагнитном поле [19], который начинается между зернами из середины образца, развивается к периферии и сопровождается равномерным уплотнением массы, можно ожидать получение образцов без существенных дефектов при обжиге.

Таблица 2

## Минеральный состав карбонат содержащих модифицирующих добавок

Добавки	Минеральный состав добавок, масс. %							
	CaCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> + MgCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	CaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Прочие оксиды
КЕК ОАО «БСК» № 038/24-455 от 22.09.14	40,8–54,6	–	7,7–10,4	9,5–15,0	10,9–13,2	1,3–2,2	–	2,1–4,0
Мел ГОСТ 12085-88	–	98,2	–	–	–	0,015	0,15–0,4	0,01–0,02

Для изучения поведения сырьевых компонентов глинистых композиций в процессе нагревания использовали комплексный термический анализ (ТГ-ДТА/ДК-анализатор - квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 С). Структуру обожженных образцов анализировали по данным рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000) и микросъемки обожженных образцов (микроскоп электронно-ионный растровый Quanta 200 3D). Исследования проводили на оборудовании материаловедческого центра коллективного пользования Томского государственного университета.

Обжиг образцов в микроволновом электромагнитном поле проводили в микроволновой

печи марки Samsung M 1711 NR, мощностью излучения 800 Вт. с рабочей частотой 2.45 ГГц. На образцы воздействует магнитное поле, создаваемое током частотой 50 Гц в системе электропитания печи. Печь СВЧ оборудована муфелем из муллито-кремнеземистых плит и каолиновой ваты. Перед образцами в муфеле установлена термопара с защитным покрытием.

Образцы готовили из глинистых композиций по пластической технологии размером 20x20x20 мм. Компоненты растирали в сухом состоянии, увлажняли и растирали до равномерной суспензии. Формовали образцы и подсушивали до влажности 8–10 %. Подсушенные образцы обжигали в микроволновой печи до температуры

$990 \pm 10$  °C со скоростью нагрева 40 °C/мин и выдержке при максимальной температуре 10 мин. Режим термической обработки соответствовал ранее отработанному режиму на глинистых композициях [14, 18]. После обжига образцы осматривали и испытывали на сжатие. На термический анализ посыпали усредненные пробы глин и композиций с карбонатной добавкой, на РФА и микронализ – изломы обожженных образцов.

**Основная часть.** На рис. 1 приведены результаты термического анализа Калининской, Максимковской глин и композиции Калининской глины с 15 % Максимковской глины, совмещенными с внешним видом образцов из этих глин после обжига в микроволновой печи. Видны

значительные отличия в величине энергии эндо-термического процесса глин в диапазоне температур 400-700 °C (температуру диапазона разрушения минеральной составляющей глин) и качества обожженных образцов. Образец из Максимковской глины, в отличие от образца из Калининской глины, имеет значительные трещины. Для этого образца на ДСК кривой энергия эндо-термического процесса разложения минеральной составляющей глины имеет наибольшее значение по сравнению с образцами из Калининской глины и композиции из Калининской и Максимковской глины. Эти результаты совпадают с ранее полученными данными микроволнового спекания огнеупорной и бентонитовой глин [18].

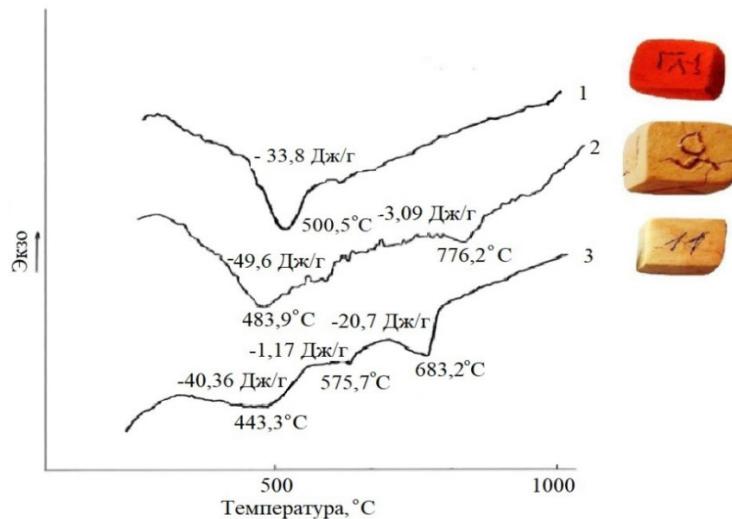


Рис.1. Термограммы ДСК Калининской–1, Максимковской–2, Калининской с 15 % Максимковской глины

Были проверены испытания образцов из Калининской глины с добавкой Максимковской глиной, обожженных в микроволновой печи. Показатели прочности образцов представлены на рис. 2.

Результаты испытания показали увеличение прочности образцов с карбонатной добавкой из Максимковской глины. Добавка Максимковской глины к Калининской до 15% от массы способствовала значительному повышению прочности образцов (рис. 2).

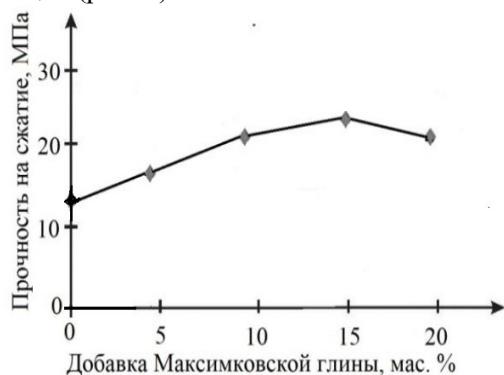


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие образцов из Калининской глины с добавлением Максимковской глины (% от массы)

На рис. 3 показаны результаты подбора композиции из глины Калининского месторождения с добавкой КЕКа и мела. Результаты испытаний показали увеличение прочности образцов при добавлении в Калининскую глину карбонатных добавок. Наибольшее увеличение прочности было получено при добавлении 10 % мела и 15 % КЕКа.

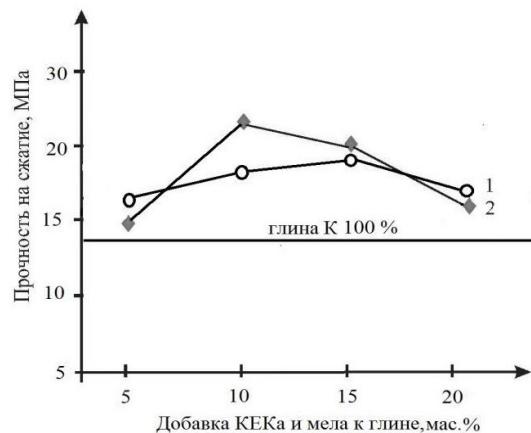


Рис. 3. Зависимость прочности на сжатие обожженных в поле СВЧ образцов от карбонатной добавки КЕКа (1) и мела (2) на уровне прочности образцов из Калининской глины К

Для составов масс образцов, показавших наибольшую прочность, был проведен термический анализ, результаты которого приведены на рис.4.

На кривых, в диапазоне температур 400–700 °C разложения минеральной составляющей

глинистых композиций, отмечены низкие показатели энергии эндотермического процесса (рис. 4). На образцах данных составов дефектов обнаружено не было, что согласуется с ранее полученными результатами по изучению влияния энергии разложения минеральной составляющей глин на качество спекания материала [18].

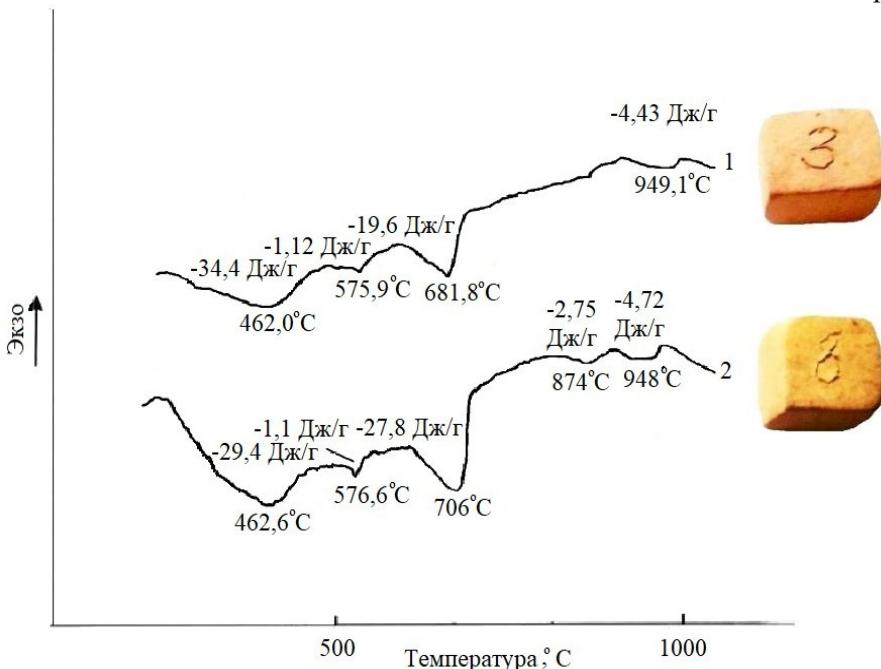


Рис. 4. Термограммы ДСК Калининской глины с добавкой KEKa-1 и мела-2

Для образцов с добавками KEKa и мела, показавших высокую прочность, был проведен рентгенофазовый анализ (таблица 3) и микросъемка структуры излома спеченных образцов (рис. 5).

На микрофотографии излома образца из глины с мелом (рис. 5 а) видна равномерная плотная структура материала. На микрофотографии образца из глины с KECom видна рыхлая пористая структура материала. Данные РФА композиции с мелом показывают повышенное содержание фаз диопсида  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , акерманита

$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  и аморфной стеклофазы. Акерманит  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  является основой биокерамики, костной ткани [24], а диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  – электротехнической керамики [25], которые обладают высокими прочностными характеристиками. В фазовом составе обожженного образца из глины с KECom присутствует фаза  $\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,08}\text{Al}_{1,84}\text{Si}_{1,08}\text{O}_7$ , меньшее количество фаз акерманита, диопсида и аморфной стеклофазы. Этот состав показал пониженную прочность образца по сравнению с образцом на основе глины и мела.

Таблица 3

#### Результаты рентгенофазового анализа обожженных образцов

Состав образцов, масс.%	Обнаруженные фазы, масс.%					
	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	$\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$	$\text{Ca}_2\text{Mg}_{0,08}\text{Al}_{1,84}\text{Si}_{1,08}\text{O}_7$	$\text{SiO}_2$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , $\text{CaCO}_3$ , $\text{CaSiO}_3$	Аморфная фаза
1. Калининская глина – 90, мел – 10	33,9	47,2	–	18,5	Следы	40
2. Калининская глина – 85, KEK – 15	24,6	21,6	36,2	17,6	Следы	29

Результаты рентгенофазового анализа обожженных образцов показали наличие силикатов

Ca, Mg различного состава и стеклофазу, формирующих каркас и обеспечивающих прочность материала.

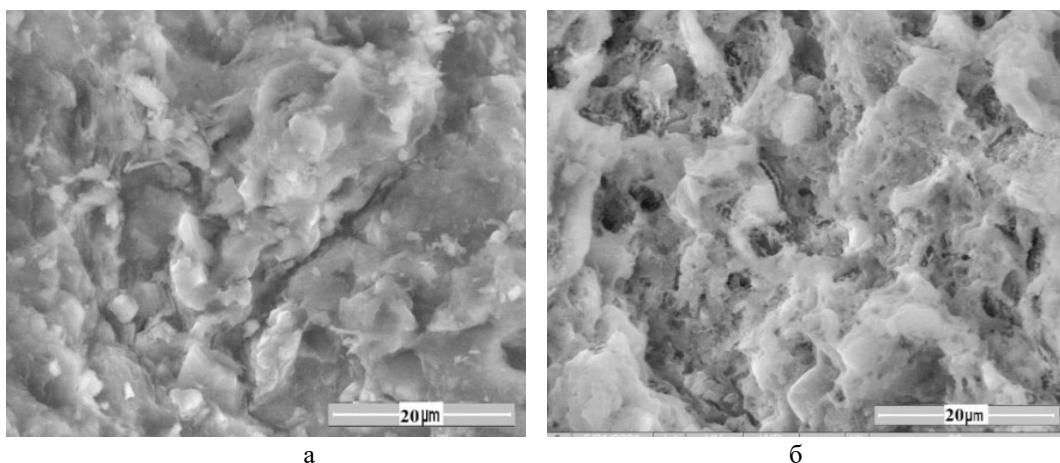


Рис. 5. Микрофотографии изломов образцов Калининской глины с добавкой: а – мела и б – КЕК

### Выводы.

1. На примере композиций из монтмориллонит содержащей Калининской глины с карбонатными добавками (Максимковской глины, КЕКом и мелом) подтверждено установленное ранее влияние на качество спекания в условиях микроволнового нагрева величины энергии эндотермического процесса разложения минеральной составляющей глинистой композиции.

2. Для условий микроволнового нагрева установлено влияние карбонат содержащих добавок на прочность керамического материала.

3. Изученные карбонатные добавки к глине Калининского месторождения по эффективности улучшения свойств образцов после СВЧ – обработки можно поставить в следующий ряд: мел (10 %), глина Максимковского месторождения (15 %) и КЕК (15 %).

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нигматов У.Ж. Фотокаталитическая эффективность керамических строительных материалов // Экономика и социум. 2022. №. 11(102). С. 879–882.

2. Ducman V., Petrovic V., Skapin S.D., Photocatalytic efficiency of laboratory made and commercially available ceramic building products // Ceramics International. 2013. Vol. 39(3) Pp. 2981–2987. DOI: 10.1016/j.ceramint.2012.09.075.

3. Fan X., Yang F., Rong Z., Cai X., Li G. Characterization and thermoelectric properties of Bi0.4Sb1.6Te3 nanostructured bulk prepared by mechanical alloying and microwave activate. d hot pressing // Ceramics international. 2015. Vol. 41. No. 5. Pp. 6817–6823. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.01.130

4. Cho J. Qiang Li Q. , Han Wang H., Fan Z., Li J., Xue S., K.S.N. Vikrant K.S.N., Wang H., Holland T.B., Mukherjee A.K., García R.E , Zhang X. High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics via in-situ compression // Nat Commun.

2018. Vol. 9. No. 1. 2063. DOI: 10.1038/s41467-018-04333-2.

5. Гаршин А.П., Кулик В.И., Нилов А.С. Ударопрочные материалы на основе технической керамики: достижения и перспективы повышения их баллистической эффективности // Новые огнепоры. 2016. № 4. С. 53–67.

6. Балабанов С.С., Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г., Гаврищук Е.М., Хазанов Е.А., Мухин И.Б., Палашов О.В., Пермин Д.А., Зеленогорский В.В. Лазерная керамика Yb: (YLa)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная методом микроволнового спекания // Квантовая электроника. 2013. Т. 43. № 4. С. 396–400.

7. Бабенко А.А., Константинов И.С., Бабенко А.А. Преимущества СВЧ спекания керамики перед существующими видами спекания // Университетская наука. 2022. № 2 (14). С. 9–12.

8. Cubuc E.D., Ivancic R.J.S., Schoenholz S.S., Strickland D.J., Liu A.J. and 31 autor. Structure-property relationships from universal signatures of plasticity in disordered solids. Materials. 2017. Vol. 358. No. 6366. Pp. 1033–1037. DOI: 10.1126/science.aai8830.

9. Wang C., Ping W., Bai Q., Cui H., Hu L. and 17 autors. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds // Home Sciense. 2020. Vol. 368. Issue 6490. Pp. 521–526. DOI: 10.1126/science.aaz7681.

10. Быков Ю.В., Егоров С.В., Еремеев А.Г., Плотников И.В., Рыбаков К.И., Сорокин А.А., Холопцев В.В. Сверхбыстрое спекание оксидных керамических материалов при микроволновом нагреве // Журнал технической физики. 2018. Т.88. №. 3. С. 402–408. DOI:10.21883/JTF.2018.03.45598.2398.

11. Балабанов С.С., Егоров С.В., Еремеев А.Г., Плотников И.В., Ростокина Е.Е., Рыбаков К.И., Сорокин А.А., Холопцев В.В. Получение керамики гидроксиапатита методом высокоскоростного микроволнового послойного спекания

- // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 792–800. DOI:10.31857/S0002337X2206001X.
12. Egorov S.V., Eremeev A.G., Kholoptsev V.V., Plotnikov I.V., Rybakov K.I., Sorokin A.A., Rostokina E.Ye., Balabanov S.S. Effect of absorbed power and dopant content on densification during rapid microwave sintering of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZnO}$  // Journal of the American Ceramic Society. 2022. Vol. 106(2). Pp. 878–887. DOI:10.1111/jace.18817.
13. Egorov S.V., Eremeev A.G., Kholoptsev V.V., Plotnikov I.V., Rybakov K.I., Sorokin A.A., Balabanov S.S., Rostokina E.Ye. Rapid microwave sintering of functional electroceramic materials // Ceramics International. 2023. Vol. 49. Pp. 24222–24228. DOI:10.1016/j.ceramint.2022.11.203.
14. Zhenzhurist I., Morozova N. The use of a microwave electromagnetic field for sintering poly-mineral compositions from clay raw materials // AIP Conference Proceedings. 2023. Vol. 2911.P. 020013. DOI.org/10.1063/5.0163274
15. Baikov A.Yu., Baikova O.A. New high-efficiency resonant O-type devices as the promising sources of microwave power // Energies. 2020, Vol. 13. № 10, 2514; doi.org/10.3390/en13102514.
16. Давлетбаков Р.Р. Влияние дисперсности частиц и СВЧ-излучения на прочность кремнеземистой керамики. // Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры. 2014. С. 1331–1335.
17. Бошкова И.Л., Волгушева И.В., Колесниченко Н.А. Энергетическая эффективность спекания технической керамики в микроволновом поле. // Холодильная техника и технология. 2017. Т. 53. №.1. С. 40–43. DOI:10.15673/ret.v53i1.538
18. Женжурист И.А. Влияние минерального состава глины на процесс спекания алюмосиликата в поле СВЧ // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. № 8. С. 923–928. DOI:10.31857/S0002337X20080163.
19. Аненков Ю.М., Иващенко А.С. Физическая модель спекания и модификации керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях // Известия Томского политехнического университета. 2005. Т. 308. №7. С. 30–35.
20. Саяхов Р.Н., Салахов А.М., Корнилов А.В., Циплаков Д.С. Влияние механической активации глины Хлыстовского месторождения на минеральный состав и свойства керамики // Вестник технологического университета. 2016. Т.19. № 1. С. 92–95.
21. Салахов Р.А., Ласточкин В.Г., Садахов А.М., Лыгина Т.З., Нефедьев Е.С. Производство керамических материалов: опыт предшествующих поколений и современные разработки. // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2010. № 1(13). С. 336–341.
22. Бикбулатов И.Х., Дамичев Р.Р. Экологические и технологические проблемы обжига известняка в шахтных печах и их устранение при использовании для разложения карбоната кальция СВЧ-излучения // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 6. С. 49–54.
23. Yuan K., Rampal N., Starck A.G., Ishai P.B., Anovitz L.M., Xu P. Impact of magnetic and electric fields on the free energy to form a calcium carbonate ion-pair // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26(44). Pp. 27891–27901. DOI: 10.1039/D4CP02041C.
24. Mohammadi H., Ismail Y.M.B., Shariff K.A., Noor A.F.M. Microstructure evolution, grain growth kinetics and mechanical properties of  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  bioceramics sintered at various temperatures // Processing and Application of Ceramics. 2021. Vol. 15(4). Pp. 357–365. doi.org/10.2298/PAC2104357M.
25. Xingtao W., T. Xiaokun T., Xiaojin P., Chuanxiang S., Ya Q., Yunlong Y., Junfeng K. Crystallization behavior and mechanical properties of mica-diopside based glass-ceramics from granite wastes with different  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  ratio // Journal of Non-Crystalline Solids. 2023. Vol. 605. 122185. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122185.

#### Информация об авторах

**Женжурист Ирина Александровна**, кандидат технических наук, доцент кафедры материаловедения и технологии материалов. E-mail: ir.jenjur@yandex.ru. Казанский государственный энергетический университет. Россия, 420066, г. Казань, ул. Красносельская 51.

**Морозова Нина Николаевна**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций. E-mail: ninamor@mail.ru. Казанский государственный архитектурно-строительный университет. 420043, г. Казань, ул. Зеленая 1.

Поступила 26.05.2025 г.

© Женжурист И.А., Морозова Н.Н., 2025

<sup>1,\*</sup>Zhenzhurist I. A. , <sup>2</sup>Morozova N. N.

<sup>1</sup>Kazan State Power Engineering University

<sup>2</sup>Kazan State University of Architecture and Civil Engineering

\*E-mail:ir.jenjur@yandex.ru

## INFLUENCE OF CARBONATE COMPONENT OF CLAY COMPOSITION ON MICROWAVE SINTERING AND STRENGTH OF CERAMIC MATERIAL

**Abstract.** The results of experimental studies on firing in microwave electromagnetic field of samples from montmorillonite containing clay of Kalininsky and Maksimkovsky deposits sensitive to drying are presented. The description of chemical and mineralogical compositions of the studied clays, as well as additives: chalk and waste of soda production of KEKa is presented. The thermograms of clay compositions combined with the appearance of samples fired in the microwave field show the influence of carbonate additives in the form of  $CaCO_3$ -enriched Maksimkovsk clay, KEK and chalk on the sintering quality and strength of samples.

The dependence of the quality of the samples fired in the microwave field on the energy value of the endothermic decomposition process of the mineral component of the clay composition has been established. The results of thermal and X-ray phase analyses of microwave-fired samples are shown. The results of X-ray phase analysis of microwave-fired samples modified with KEK and chalk showed the presence of the same, but different in content, silicates Ca and Mg. Microstructure and phase composition of samples with carbonate additive, which showed the highest strength, have in the phase composition of annealed samples silicates Ca and Mg ( $CaMgSi_2O_6$ ,  $Ca_2MgSi_2O_7$ ), as well as a large percentage of amorphous glass phase.

**Keywords:** microwave sintering, strength, thermal analysis, microphotos, clays, chalk, KEK

### REFERENCES

1. Nigmatov U.J. Photocatalytic efficiency of ceramic building materials [Fotokataliticheskaya effektivnost keramicheskikh stroitelnyh materialov] Economy and society. 2022. Vol. 102. No.11. Pp. 879–882. (rus)
2. Ducman V., Petrovic V., Skapin S.D., Photocatalytic efficiency of laboratory made and commercially available ceramic building products. Ceramics International. 2013. Vol. 39. Pp. 2981–2987.
3. Fan X., Yang F., Rong Z., Cai X., Li G.: Characterization and thermoelectric properties of  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  nanostructured bulk prepared by mechanical alloying and microwave activate. d hot pressing. Ceramics international. 2015. Vol. 41. No.5. Pp. 6817–6823. DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.01.130
4. Cho J., Qiang Li Q., Han Wang H., Fan Z., Li J., Xue S., K.S.N. Vikrant K.S.N., Wang H., Holland T.B., Mukherjee A.K., García R.E , Zhang X. High temperature deformability of ductile flash-sintered ceramics via in-situ compression. Nat Commun. 2018. Vol. 9. No. 1. 2063. DOI: 10.1038/s41467-018-04333-2.
5. Garshin A.P., Kulik V.I., Nilov A.S. Impact-resistant materials based on technical ceramics: achievements and prospects for improving their ballistic efficiency [Udaroprovchnye materialy na osnove tekhnicheskoy keramiki dostizheniya i perspektivy povysheniya ih ballisticheskoy effektivnosti]. New Refractories. 2016. No. 4. Pp. 53–67. (rus)
6. Balabanov S.S., Bykov Y.V., Egorov S.V., Eremeyev A.G., Gavrilchuk E.M., Khazanov E.A., Mukhin I.B., Palashov O.V., Permin D.A., Zelenogorsky V.V. Laser ceramics Yb :  $(YLa)_2O_3$  obtained by microwave sintering [Lazernaya keramika Yb :  $(YLa)_2O_3$  poluchennaya metodom mikrovolnovogo spekaniya]. Quantum Electronics. 2013. Vol. 43. No. 4. Pp. 396–400. DOI: 10.1070/QE2013v04n04ABEH015137. (rus)
7. Babenko A.A.; Konstantinov I.S., Babenko A.A. Advantages of microwave sintering of ceramics before the existing types of sintering [Preimushchestva svch spekaniya keramiki pered sushchestvuyushchimi vidami spekaniya]. Universiteteskaya nauka. 2022. No. 2 (14). Pp. 9–12. (rus)
8. Cubuc E.D., Ivancic R.J.S., Schoenholz S.S., Strickland D.J., Liu A.J. and 31 autor. Structure-property relationships from universal signatures of plasticity in disordered solids. Materials. 2017. Vol. 358. No. 6366. Pp. 1033–1037.
9. Wang C., Ping W., Bai Q., Cui H., Hu L. and 17 autors. A general method to synthesize and sinter bulk ceramics in seconds. Home Sciense. 2020. Vol. 368. No. 6490. Pp. 521–526. DOI: 10.1126/science.aaz7681.
10. Bykov Yu.V., Egorov S.V., Eremeyev A.G., Plotnikov I.V., Rybakov K.I., Sorokin A.A., Kholoptsev V.V. Ultrafast sintering of oxide ceramic materials under microwave heating [Sverhbystroe spekanie oksidnyh keramicheskikh materialov pri mikrovolnovom nagreve]. Journal of Technical Physics. 2018. Vol. 88. No. 3. Pp. 402–408. DOI: 10.1134/S1063784218030052 (rus)
11. Balabanov S.S., Egorov S.V., Eremeyev A.G., Plotnikov I.V., Rostokina E.E., Rybakov K.I., Sorokin A.A., Kholoptsev V.V. Preparation of hydroxyapatite ceramics by high-speed microwave layer-by-layer sintering [Poluchenie keramiki hidroksiappatita metodom vysokoskorostnogo

- mikrovolnovogo poslojnogo spekaniya]. Inorganic Materials. 2022. Vol. 58. No.7. Pp. 792–800. (rus)
12. Egorov S.V., Eremeev A.G., Khlopsev V.V., Plotnikov I.V., Rybakov K.I., Sorokin A.A., Rostokina E.Ye, Balabanov S.S. Effect of absorbed power and dopant content on densification during rapid microwave sintering of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{ZnO}$ . Journal of the American Ceramic Society. 2023. Vol. 106. Pp. 878–887. DOI: 10.1111/jace.18817
13. Egorov S.V., Eremeev A.G., Khlopsev V.V., Plotnikov I.V., Rybakov K.I., Sorokin A.A., Balabanov S.S., Rostokina E.Ye. Rapid microwave sintering of functional electroceramic materials. Ceramics International. 2023. Vol. 49(14). Pp. 24222–24228. DOI: 10.1016/j.ceramint.2022.11.203.
14. Zhenzhurist I., Morozova N. The use of a microwave electromagnetic field for sintering poly-mineral compositions from clay raw materials. AIP Conference Proceedings. 2023. Vol. 2911. 020013. DOI: 10.1063/5.0163274
15. Baikov A.Yu., Baikova O.A. New high-efficiency resonant O-type devices as the promising sources of microwave power. Energies. 2020. Vol. 13. No. 10. 2514. DOI: 10.3390/en13102514.
16. Davletbakov R.R. Influence of particle dispersity and microwave radiation on the strength of silica ceramics [Vliyanie dispersnosti chastic i svch-izlucheniya na prochnost kremnezemistoj-keramiki]. University complex as a regional center of education, science and culture. 2014. Pp. 1331–1335. (rus)
17. Boshkova I.L., Volgusheva I.V., Kolesnichenko N.A. Energy efficiency of sintering of technical ceramics in a microwave field [Ehnergeticheskaya effektivnost spekaniyatehnicheskoy keramiki v mikrovolnovom-pol]. Refrigeration engineering and technology. 2017. Vol. 53. No. 1. Pp. 40–43. DOI: 10.15673/ret.v53i1.538 (rus)
18. Zhenzhurist, I.A. Influence of the mineral composition of clay on the sintering process of aluminosilicate in the microwave field [Vliyanie mineralnogo sostava gliny na process spekaniya-alumosilikata v pole SVCH]. Inorganic Materials. 2020. Vol. 56. No. 8. Pp. 923–928. DOI:10.31857/S0002337X20080163. (rus)
19. Anenkov Y.M., Ivashutenko A.S. Physical model of ceramics speciation and modification in high-frequency and ultrahigh-frequency fields [Fizicheskaya modelspekaniya i modifitsirovaniya keramiki v vysokochastotnyh i sverhvysokochastotnyh polyah]. Proceedings of Tomsk Polytechnic University. 2005. Vol. 308. No. 7. Pp. 30–35. (rus)
20. Sayakhov R.N., Salakhov A.M., Kornilov A.V., Tsiplakov D.S. Influence of mechanical activation of clay of Khlystovskoye deposit on the mineral composition and properties of ceramics [Vliyanie mekhanicheskoy aktivacii gliny-hlystovskogo mestorozhdeniya na mineralnyj sostav i svojstva keramiki]. Vestnik of Technological University. 2016. Vol.19. No.1. Pp. 92–95. (rus)
21. Salakhov R.A., Lastochkin V.G., Sadakhov A.M., Lygina T.Z., Nefediev E.S. Production of ceramic materials: the experience of previous generations and modern developments [Proizvodstvo keramicheskikh materialov opyt-predshestvuyushchih pokolenij i sovremennye-razrabotki]. Izvestiya Kazan State University of Architecture and Civil Engineering. 2010. No. 1(13). Pp. 336–341. (rus)
22. Bikbulatov I.H., Damichev R.R. Ecological and technological problems of limestone roasting in shaft furnaces and their elimination when using microwave radiation for calcium carbonate decomposition [Ehkologicheskie i tekhnologicheskie problemy obzhiga izvestnyaka v shahnyh pechah i ih ustranenie pri ispolzovanii dlya razlozheniya karbonata kalcija SVCH-izlucheniya]. Chemical industry today. 2005. No. 6. Pp. 49–54. (rus)
23. Yuan K., Rampal N., Starck A.G., Ishai P.B., Anovitz L.M., Xu P. Impact of magnetic and electric fields on the free energy to form a calcium carbonate ion-pair. Phys.Chem. Chem. Phys. 2024. Vol. 26 (44). Pp. 27891–27901. DOI: 10.1039/D4CP02041C.
24. Mohammadi H, Ismail Y.M.B., Shariff K.A., Noor A.F.M. Microstructure evolution, grain growth kinetics and mechanical properties of  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$  bioceramics sintered at various temperatures. Processing and Application of Ceramics. 2021. Vol. 15(4). Pp. 357–365. DOI: 10.2298/PAC2104357M.
25. Xingtao W., T. Xiaokun T., Xiaojin P., Chuanxiang S., Ya Q., Yunlong Y., Junfeng K. Crystallization behavior and mechanical properties of mica-diopside based glass-ceramics from granite wastes with different  $\text{SiO}_2/\text{MgO}$  ratio. Journal of Non-Crystalline Solids. 2023. Vol. 605. 122185. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2023.122185

*Information about the authors*

**Zhenzhurist, Irina A.** PhD. E-mail: ir.jenjur@yandex.ru. Kazan State Power Engineering University. Russia, 420066, Kazan, st. Krasnoselskaya, 51.

**Morozova, Nina N.** PhD. E-mail: ninamor@mail.ru. Kazan State University of Architecture and Civil Engineering, 420043, Kazan, , st. Zelenaya 1.

Received 26.05.2025

**Для цитирования:**

Женжурест И.А., Морозова Н.Н. Влияние карбонатной составляющей глинистой композиции на микроволновое спекание и прочность керамического материала // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2025. № 12. С. 31–40. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-31-40

**For citation:**

Nazirov R.A., Zhzhonykh A.M., Novikov N.S., Vede P.Yu., Aliev S.A. Modification of neutralized fluorogypsum using heat treatment and a gypsum converter additive. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2025. No. 12. Pp. 31–40. DOI: 10.34031/2071-7318-2025-10-12-31-40