

Ивлева И.А., канд. техн. наук, доц.,
Беликова М.Е., магистрант

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова

МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЛИН КАК ОДИН ИЗ ОСНОВОПОЛАГАЮЩИХ ФАКТОРОВ МОРОЗОСТОЙКОСТИ ТЕПЛОЭФФЕКТИВНОЙ КЕРАМИКИ

iviran1964@mail.ru

Исследовано влияние минералогического состава поли- и мономинеральных глин на морозостойкость пористых керамических материалов. Методом ртутной и визуально оптической порометрии, установлен объем «опасных», резервных и «безопасных» пор, которые значительно влияют на морозостойкость материалов. На основании полученных данных определена взаимосвязь структурной характеристики C с количеством циклов попеременного замораживания и оттаивания. Наиболее высокую морозостойкость показали образцы на основе гидрослюда и монтмориллонита. Напротив, повышенное содержание каолинита в глинистом сырье снижает морозостойкость изделий обожженных в интервале температур 950-1150 °С. Приведенный метод позволяет прогнозировать долговечность материалов, полученных на основе глин, отличающихся по минералогическому составу и оптимизировать шихту в реальных условиях производства пористых керамических материалов для обеспечения стабильного выпуска высококачественной продукции.

Ключевые слова: пористость, порометрия, морозостойкость, водопоглощение, структурная характеристика, каолинит, гидрослюда, монтмориллонит, стеклопористый компонент.

Одним из эффективных методов создания теплоэффективных керамических материалов является поризация их структуры. Для повышения пористости керамических материалов в массы вводят высокопористые гранулы – природный диатомит, трепел, вспученный перлит, вермикуллит [1–5], зольные микросферы [6]. Введение пористых заполнителей в керамические массы значительно повышает физико-механические свойства изделий в отличие от других методов поризации [7–10].

Морозостойкость является одним из основополагающих факторов долговечности пористых строительных материалов. На морозостойкость влияют более 35 факторов, а именно: химический, минералогический, гранулометрические составы исходного сырья, композиционное соотношение сырьевых материалов [11], условия производства, структура и текстура изделия и др. На получение изделия с заданными свойствами по морозостойкости влияет не только каждый фактор в отдельности, но и их соотношение. Так, зависимость водопоглощения и коэффициентов насыщения S (отношение водопоглощения при погружении образца в воду к полному водопоглощению при кипячении его в воде) косвенно указывает на морозостойкость изделия. При $S > 0,9$ – изделие не морозостойко, при $S = 0,8-0,9$ – возможно частичное разрушение, при $S < 0,9$ – изделие морозостойкое. На морозостойкость изделий оказывают большое влияние пористость и размер пор [12]. Морозостойкими являются изделия с размером пор в материале $> 0,5$ мм, содержание которых не менее 60 % с преобладанием доли закрытых пор.

Преобладание в структуре материала пор с размером более 200 мкм повышает морозостойкость. Крупные поры в меньшей мере заполняются водой, что способствует компенсации возникающих напряжений в материале при одностороннем давлении кристаллов льда, а также гидростатическим давлением, вызванным увеличением объема воды (около 9%) при замерзании.

Морозостойкими являются материалы с коэффициентом морозостойкости менее 0,80, т.е. объем пор заполняется водой не более чем на 80 %.

Структурной характеристикой материала C , определяющей влияние объема резервных пор (размером более 200 мкм) – V_p , «безопасных» пор, менее 0,1 мкм, превышающим нижний предел «опасных» пор – $V_{оп}$, представлена формулой:

$$C = \frac{V_p}{V_{оп} - V_p} \times 100\%$$

где ($V_{оп} - V_p$) - объем «опасных» пор размером 0,1–200 мкм [13].

Экспериментально морозостойкость определялась в соответствии с требованиями нормативных документов методом попеременного замораживания и оттаивания на низкотемпературном лабораторном термостате ТЭК – 50/60, интервал контролируемых температур – (–50)°С...(+60) °С.

Первоначально было установлено влияние фракционного и количественного состава стеклопористого компонента (СПК) на физико-механические характеристики обожженных керамических материалов. Частицы пеностекла

размером менее 0,1 мм не способствовали созданию пористой структуры керамики, повышая плотность и коэффициент теплопроводности материалов. Частицы СПК размером более 2,5 мм образовывали системы крупных пор, выплавы, снижали прочность изделий и ухудшали внешний вид образцов керамики. Для дальнейших исследований применяли СПК фракций 0,1-2,5 мм, [14] насыпной плотностью 260 кг/м³ в количестве 40 мас. %.

В качестве исходных материалов для моделирования композиций со стеклопористым компонентом (СПК) использовались: каолин Просяновский (4к), греческий бентонит (монтмориллонит) (4м), гидрослюда (4гс.) (КМА г. Губкин), Шебекинская (4ш), Чибисовская (4ч), Белгородского региона, и Городищенская (4г) (Липецкая область) глины. Глинообразующие минералы для исследований выделяли методом отмучивания глин, а наличие примесей контролировалось рентгенографическим и дифференциально-термическим методами.

По существующей классификации (ГОСТ 9169-75) бентонит, Городищенская и Шебекинская глины относятся к кислому глинистому сырью (содержание Al₂O₃ 11–14 %), гидрослюда, Чибисовская глины представляют собой полукислое глинистое сырье (содержание Al₂O₃ 20–22 %). Исключение составляет Просяновский каолин – основное сырье, содержащее более 37 % Al₂O₃. В работе был использован каолин, обогащенный мокрым способом. Чистота отмученного каолина подтверждалась рентгенофазовым и дифференциально-термическим анализами. Основным порообразующим минералом гидрослюда является иллит, в подчиненном каолинит. Глинистая субстанция фрагментарно пропитана оксидами железа, гематитом и гидрогематитом. Рентгенограммы фракций <0,001 мм, выделенных из греческого бентонита методом отмучивания (ГОСТ 3594.9-77) показали, что в нем преобладает кальциево-железистый монтмориллонит, идентифицируемый широкими от-

ражениями пиков (14.85 Å) на дифрактограммах воздушно-сухих фракций и (17.00 Å) на дифрактограммах, насыщенных глицерином, где эти пики наиболее интенсивны. Наряду с монтмориллонитом фиксируется незначительное количество каолинита.

Шебекинская глины представлена монтмориллонитом, мусковитом, кварцем, кальцитом, реликтовыми зёрнами полевого шпата, рутилом и гидрослюдами железа. Под микроскопом наблюдаются иглы кремниевых губок из опала, каналы которых заполнены глауконитом. Городищенская глина по минералогическому составу относится к монтмориллонито-гидрослюдистым с небольшим содержанием минерала каолинита. Глинистые минералы представлены: монтмориллонитом, гидрослюдой и каолинитом. Значительные количества минералов примесей в глине представлены: кварцем, кальцитом, гематитом, лимонитом. Чибисовская глина по содержанию глинистых минералов является полиминеральной с преобладанием каолинита и примесью гидрослюда. Кварц присутствует в виде обломочных зёрен. Карбонаты представлены бесцветными тонкодисперсными зёрнами кальцита. Слюда присутствует в виде редких единичных зёрен. Оксиды и гидроксиды железа представлены гематитом, лимонитом и гетитом. Таким образом, каолин, бентонит и гидрослюда относятся к мономинеральному глинистому сырью, Чибисовская, Городищенская, Шебекинская к полиминеральному: каолинит-гидрослюдистому, монтмориллонит-гидрослюдистому сырью соответственно

Экспериментально морозостойкость определялась в соответствии с требованиями нормативных документов методом попеременного замораживания и оттаивания на низкотемпературном лабораторном термостате ТЭК – 50/60, интервал контролируемых температур – (–50) °С...(+60) °С.

Результаты проведенных исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты испытаний образцов на морозостойкость (T_{обж} 1150 °С)

Шифр смеси	Колич. резервных пор >200 мкм, %	Колич. «опасных» пор 0,1-200 мкм, %	Колич. «безопасных» пор <0,1 мкм, %	Структурная характер. материала, С, %	Колич. циклов замораживания и оттаивания	Потеря массы, %	Потеря прочности, %	Марка по морозостойкости
4к	0,067	36,7 (17,9*)	5,20	0,180	25	4,1	29,1	F25
4м	0,260	38,3 (3,0*)	9,24	0,670	65	1,5	12,5	F50
4гс	0,030	34,5 (1,6*)	17,55	0,075	75	0,0	17,2	F50
4ш	0,030	36,2 (7,4*)	12,75	0,110	66	2,1	19,2	F50
4ч	0,020	31,9 (14,3*)	–	0,060	37	3,9	20,8	F35
4г	0,050	33,4 (15,6*)	4,95	0,830	40	3,5	17,5	F35

* – Колич. «опасных» пор по отношению к открытой пористости.

При анализе ртутной и оптической порометрии образцов из поли- и мономинеральных глин с СПК наблюдается влияние глинистых минералов на характер и соотношение пористости. На основании этих данных установлена взаимосвязь структурной характеристики S материала с количеством циклов попеременного замораживания и оттаивания. Наиболее высокой морозостойкостью отличались образцы составов 4г.с., 4ш, 4м на основе гидрослюд, Шебекинской глины и монтмориллонита – 75; 66; 65 циклов соответственно. При этом, потеря массы образцов составила от 0 до 2,1 %, уменьшение прочности (в водонасыщенном состоянии) – от 12,5 до 19,5 %. Повышенная морозостойкость указанных образцов объясняется значительным количеством «безопасных» пор размерами менее 0,1 мкм, не насыщающихся водой и формированием в процессе обжига водостойких кристаллических фаз: анортита, волластонита, аморфной стекловидной фазы, насыщенной щелочно-земельными элементами.

Повышенное содержание каолинита в массах снижает морозостойкость изделий [15]. Морозостойкость образцов на основе каолинита и пеностекла составила – 25 циклов, уменьшение прочности – 29 %.

При незначительной структурной характеристике материала $S = 0,06$ %, морозостойкость образцов 4ч на основе Чибисовской полиминеральной глины с преобладанием каолинита составила 37 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Высокие показатели морозостойкости объясняются водопоглощением – 10 % и открытой пористостью 14,3 % при общей пористости – 32,0 %.

Наибольшую морозостойкость (75 циклов) при низком значении структурной характеристики материала (0,075) показали образцы из гидрослюд с пеностеклом, водопоглощением – 1,3 %, открытой пористостью – 2,4 % при общей пористости 52,09 %.

Соотношение $P_{отк}:P_{общ}$ определяет долговечность стеновых керамических материалов. Так образцы составов (4гс), (4м), (4ш), у которых соотношение $P_{отк}:P_{общ}$ было наименьшим 0,046; 0,075; 0,20 соответственно, показали марку по морозостойкости F50. Образцы составов 4к; 4ч; 4г при соотношении $P_{отк}:P_{общ}$ 0,45; 0,44; 0,46 относятся к маркам по морозостойкости 25; 35; 35 соответственно.

Ртутной и оптически визуальной порометрией установлено, что минералогический состав глинистого сырья влияет на характер и распределение пор по размерам и существенно образом определяет морозостойкость пористых керамических материалов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Овчаренко Е.Г. Утеплители на основе вспученного перлита // Строительные материалы. Оборудование. Технологии XXI века. 2003. №2. С. 18–19.
2. Пат. 1537662 Российская Федерация, МПК7 С 04 В 14/18. Сырьевая смесь для получения теплоизоляционных изделий / А.Н. Невакшинов, Г.В. Мартов, Л.И. Бабкин, Е.Ю. Глаголева, Л.Я. Храпкина; заявитель и патентообладатель констр. тех. инт-т мин-ва стр-ва в южных р-нах СССР. – № 4378398/23-33, заявл. 04.01.88; опубл. 23.03.90, Бюл. № 35. – 6с.
3. Пат. 1551700 БелССР, МПК7 С 04 В 38/08. Способ изготовления теплоизоляционных изделий / Н.Э. Стаховская, Б.К. Демидович, Н.П. Садченко, Т.Т. Романенко, Н.Н. Страсковский, В.П. Долганов; заявитель и патентообладатель Минский научно-исследовательский инт-т строительных материалов. – № 4365346/23-33, заявл. 15.01.88; опубл. 25.04.90, Бюл. № 37. – 5с.
4. А.с. 806646 УССР, МПК7 С 04 В 33/00. Способ изготовления керамики / В.Б. Устьянов, В.В. Иващенко; заявитель и патентообладатель Киевский политехнический ин-т и НИИ строит. мат. и изделий. – заявл. 04.04.78; опубл. 23.02.81, Бюл. № 7. – 4с.
5. Верещагин В.И., В.М. Погребенков, Т.В. Вакалова, Т.А. Хабас. Керамические теплоизоляционные материалы из природного и техногенного сырья Сибири // Строительные материалы. 2000. № 4. С. 34–35.
6. Лохова Н.А., Вихнева Н.Е. Эффективная стеновая керамика на основе высококальциевой золы-уноса // Строительные материалы. 2006. № 2. С. 50–51.
7. Альперович И.А., Смирнов А.В. Лицевой керамический кирпич объемного окрашивания в современной архитектуре // Строительные материалы. 1990. № 12. С. 2–4.
8. Беседин П.В., Ивлева И.А., Мосьпан В.И. Теплоэффективный стеновой материал // Стекло и керамика. 2005. № 6. С. 24–25.
9. Немец И.И., Ивлева И.А. Прочнопористая стеновая керамика // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2009. № 8. С. 37–41.
10. Ivleva I.A., Nemets I.I. Structural and textural characteristics of a heat-efficient composite material based on clays with different mineralogical composition // Glass and Ceramics, Vol. 72, Nos. 3-4, July, 2015. Pp: 92–95.
11. Shapovalov N.A., Bushueva N.P., Panova O.A., Lesovik G. Low roasting cementitious matter of lime-belite components using flotation waste of residual dumps of wet magnetic separation at

the mining and processing complex // World Applied Sciences Journal 25 (12): 1758–1762, 2013.

12. Беркман А.С., Мельникова И.Г., Структура и морозостойкость стеновых материалов. Л.:Стройиздат, 1992. 166с.

13. Садунас А.С., Шячулис Р.А. Труды ВНИИ Теплоизоляц. материалов, 1970. вып.4. С. 214–225.

14. Пат.2231505 Российская Федерация, МПК7 С 04 В 33/00, С 03 С 11/00. Керамическая масса для изготовления стеновых и облицовочных изделий / П.В. Беседин, Ивлева И.А., Мосьпан В.И.; заявитель и патентообладатель Беседин Павел Васильевич, Ивлева Ирина Анатольевна, Мосьпан Виктор Иванович. - № 2003122592/03, заявл. 18.07.2003; опубл. 27.07.2004, Бюл. № 18. – 10с.

15. Пона М.Г. Получение фасадных плиток повышенной морозостойкости из масс на основе полукислых тугоплавких и легкоплавких глин: Автореф. дисс.канд. техн. наук. Киев, 1983. 17с.

Ivleva I.A., Belikova M.E.

CLAYEY SEDIMENTS AS ONE OF THE FUNDAMENTAL FACTORS OF FROST RESISTANCE HEAT-EFFECTIVE CERAMICS

The influence of the mineralogical composition of poly- and mono-mineral clays frost on porous ceramic materials. By mercury porometry and optical visually, set the amount of "dangerous", and reserve "safe" long, which greatly affect the frost resistance of materials. Based on these data we determined the relationship of the structural characteristics of the C number of alternate freezing and thawing cycles. The highest frost showed samples based on hydromica and montmorillonite. In contrast, the high content of kaolinite in the clay feedstock reduces frost-resistance products in the temperature range 950-1150 ° C. The above method makes it possible to predict the durability of the materials obtained on the basis of clay, different in mineralogical composition and optimize the charge in the actual conditions of production of porous ceramic materials to ensure stable production of high quality products.

Key words: porosity, porometry, frost resistance, water absorption, structural characteristic, kaolinite, hydromica, montmorillonite, foamglass component.

Ивлева Ирина Анатольевна, кандидат технических наук, доцент, кафедры технологии стекла и керамики Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.
E-mail: iviran1964@mail.ru

Беликова Мария Евгеньевна, магистрант
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.
Адрес: Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.