

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В.Г. ШУХОВА»

На правах рукописи



Шакурова Наталия Васильевна

ПОВЫШЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО
КИРПИЧА РЕГУЛИРОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ

2.6.14 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Дороганов Евгений Анатольевич

Белгород - 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1.АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ МАКРО- И МИКРОСТРУКТУРЫ НА МОРОЗОСТОЙКОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПОСОБОВ ЕЕ ОЦЕНКИ.....	10
1.1.Влияние структурно-текстурных особенностей керамических материалов на морозостойкость.....	10
1.2.Особенности формирования структуры пористости черепка в зависимости от минералогического состава глин.....	17
1.3.Способы регулирования пористой структуры материалов.....	22
1.4.Взаимосвязь пористой структуры и гигрометрических свойств керамического кирпича.....	30
1.5.Методы оценки и прогнозирования морозостойкости строительных материалов.....	32
1.6. Выводы.....	38
2.ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	40
2.1.Методы экспериментальных исследований.....	40
2.2.Объекты исследований и анализ их свойств.....	47
2.3.Методология диссертационного исследования.....	69
2.4.Выводы.....	73
3.СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ЧЕРЕПКА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И МОДУЛЯ КРУПНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА.....	74
3.1.Исследование пористой структуры керамического кирпича	74

3.2. Влияние количественного соотношения глинистых минералов и модуля крупности кварцевого песка на формирование микроструктуры керамического черепка.....	75
3.3. Исследование микроструктуры и фазового состава керамического черепка модельных составов.....	83
3.4. Закономерности формирования и определения эффективных радиусов капилляров.....	98
3.5. Выводы.....	103
4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ.....	105
4.1. Регулирование структуры пористости керамического кирпича.....	105
4.2. Механизм образования оптимальной пористой структуры.....	108
4.3. Выводы.....	111
5. РАЗРАБОТКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ КРИТЕРИЕВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И ОЦЕНКИ МОРОЗОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА.....	112
5.1. Установление закономерностей между процессами водонасыщения-водоотдачи и показателями морозостойкости керамического кирпича.....	112
5.2. Получение уравнений оценки морозостойкости с использованием регрессионных зависимостей.....	122
5.3. Оценка адекватности уравнений расчета морозостойкости с результатами испытаний согласно ГОСТ 7025 - 91.....	128
5.4. Выводы.....	130
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	131
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	134
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	153

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. В настоящее время важнейшей задачей в индустрии промышленности строительных материалов является повышение долговечности и стойкости конструкционных материалов, в частности керамического кирпича. Согласно распоряжению Правительства РФ от 10 мая 2016 № 868-р «Стратегия развития промышленности строительных материалов на период до 2020 г. и дальнейшую перспективу до 2030 г.» одним из пунктов по приоритетным направлениям промышленности строительных материалов являются материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами, в том числе по прочности, морозостойкости, долговечности, энергоэффективности, обеспечивающими пожарную и экологическую безопасность, модифицированные для использования в арктической и субарктической зонах, в северной климатической зоне и условиях вечной мерзлоты. Основным способом повышения долговечности и стойкости керамического кирпича к воздействию внешних факторов является создание оптимальных структур и текстур керамического черепка.

Основные технологические и эксплуатационные свойства керамического кирпича определяются особенностями химико-минералогического состава глинистого сырья, однако до настоящего времени не установлено четкой зависимости между минералогическим составом исходной массы и структурой пористости керамического черепка. В связи с этим выявление данных закономерностей позволит управлять процессами структурообразования и оптимизировать составы для получения морозостойкого керамического кирпича, что является актуальной научной задачей.

Степень разработанности темы. Несмотря на значительный объем работ, посвященных влиянию минералогического состава глинистого сырья на макро- и микроструктуру в процессе термообработки керамического черепка, вопрос по установлению четких зависимостей между минералогическим составом и структурой пористости не в полной мере реализован как у нас в стране, так и за рубежом.

В научной литературе не нашел отражения вопрос по однозначному обоснованию причин образования морозостойких структур керамического черепка. Недостаточно экспериментально данных и не определено, какими конкретными характеристиками должна обладать оптимальная структура, обеспечивающая морозостойкость.

Решением, не применяемым ранее, является разработка научно-технологических основ формирования оптимальной пористой структуры и влияние на данный процесс состава глинистого сырья, а также разработка критериев прогнозирования и оценки морозостойкости керамического кирпича.

Цель работы: Разработка научно-технологических основ формирования макро- и микроструктуры керамического черепка с высокими эксплуатационными показателями и количественных критериев прогнозирования, позволяющих оценивать морозостойкость керамического кирпича.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

- исследование структурно-текстурных особенностей формирования керамического черепка в зависимости от соотношения количества каолинита к количеству монтмориллонита и модуля крупности кварцевого песка;
- формирование оптимальной пористой структуры керамического кирпича, модифицированной глинистым сырьем с повышенным содержанием монтмориллонита и кварцевым песком заданного гранулометрического состава;
- разработка количественных критериев прогнозирования и оценки морозостойкости керамического кирпича на основе установленных закономерностей кинетики водонасыщения и водоотдачи керамического черепка;
- разработка метода оценки морозостойкости.

Научная новизна работы. Установлены закономерности управления процессами структурообразования с целью повышения морозостойкости керамического кирпича, заключающиеся в том, что при соотношении каолинита к монтмориллониту в интервале 0,8 - 1,6 и использовании кварцевого

песка с модулем крупности 2,5 - 3,0 в исходной керамической массе формируется структура с образованием пор первого типа с радиусом эффективных капилляров 70 - 100 мкм, а наличие железа в глинистых минералах способствует образованию гематита в объеме пор, что является определяющим фактором для формирования пор второго типа с радиусом 10 - 15 мкм.

Выявлено, что наличие в структуре керамического кирпича пор первого типа в количестве 65 - 75 % и второго типа не менее 20 % обеспечивает морозостойкость керамического кирпича выше 50 циклов.

Установлены закономерности между процессами водонасыщения-водоотдачи, обусловленные особенностями поровой структуры, и показателями морозостойкости керамического кирпича, позволяющие удовлетворительно оценивать и прогнозировать морозостойкость в зависимости от капиллярно-пористой структуры материала.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обоснована возможность направленного регулирования параметров пористой структуры черепка с целью получения керамического кирпича, обладающего высокой морозостойкостью.

Дополнены теоретические сведения о процессах структурообразования в керамическом черепке путем регулирования соотношения каолинита к монтмориллониту с учетом модуля крупности кварцевого песка, позволяющие улучшать эксплуатационные свойства керамического кирпича.

Экспериментально подтверждена возможность управления морозостойкостью керамического кирпича посредством регулирования состава сырьевой смеси.

Установлена взаимосвязь гидродинамических параметров и морозостойкости, которая выражается количественным значением площади, образовавшейся в области между кривой водонасыщения и водоотдачи или коэффициентом водонасыщения и водоотдачи при 5 % от времени капиллярного водонасыщения и сушки, позволяющая оценить структурно-текстурные

характеристики пористой системы черепка, на основе которых производится расчет морозостойкости.

Разработан метод оценки морозостойкости, основанный на выявленной зависимости площади между кривыми кинетики водонасыщения - водоотдачи и морозостойкостью, значительно сокращающий время проведения испытаний на морозостойкость. Предложены два способа оценки морозостойкости керамического кирпича, отличающиеся методиками расчета. Данные способы оценки применимы для расчета морозостойкости кирпича с водопоглощением от 6 до 20 %.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационной работы являлись результаты фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых: Беркмана А.С., Павлова В.Ф., Столбоушкина А.Ю., Ерохиной Л.В., Ивлевой И.А., Абдрахимова Д.В., Салахова А.М., Mallidi S. R., Raimondo, M., Niesel K., Pitak I., Netinger Grubesa I., Rusin Z., Furlani F., Kizinievic O., Maciulaitis R. и других в области закономерностей формирования структуры керамического кирпича, влияния структурных параметров на морозостойкость и критерии ее оценки.

При выполнении диссертационной работы применялись следующие физико-химические методы исследования: метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (XRF), рентгенофазовый анализ (РФА), гранулометрический анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), лазерная дифрактометрия, а также стандартные методы исследования. Эффективные радиусы капилляров определяли методом капиллярного водонасыщения, разработанным институтом «НИИСтройкерамика». Метод основан на измерении скорости водонасыщения и прироста массы образца в заданные промежутки времени.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование и экспериментальное подтверждение регулирования структурно-текстурных характеристик керамического черепка в зависимости от соотношения каолинита к монтмориллониту и модуля крупности кварцевого песка;

- результаты исследований по формированию оптимальной пористой структуры керамического кирпича, модифицированной глинистым сырьем с высоким содержанием монтмориллонита и кварцевого песка заданного гранулометрического состава;
- количественные критерии прогнозирования и оценки морозостойкости керамического кирпича;
- метод прогнозирования и оценки морозостойкости.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена выполнением экспериментальных исследований на высоком техническом уровне с учетом требований нормативной документации при использовании широкого спектра современного поверенного и сертифицированного оборудования. Полученные данные не противоречат традиционным научным представлениям и согласуются с работами других исследований в данной области.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на конференциях и форумах: XV Международная научно-практическая конференция «Технологические инновации и научные открытия» (Уфа, 2024), Международная научно-практическая конференция, посвященная 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова «Наукоемкие технологии и инновации» (Белгород, 2019), XI Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2017, 2019), Международная научно-техническая конференция молодых ученых (Белгород, 2017), IX Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство» (Белгород, 2017), Успехи в химии и химической технологии (Москва, 2002), Материалы III Международной научно-практической конференции молодых ученых аспирантов и докторантов (Белгород, 2001).

Внедрение результатов работы. Результаты исследований внедрены в учебный процесс при подготовке студентов по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология». Апробация результатов исследования осуществлялась на предприятии ООО «Тербунский гончар» (г. Липецк).

Публикации по теме диссертации. Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 15 научных публикациях, в том числе 4 статьи в журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных, рекомендованных ВАК РФ. Получено два патента РФ на изобретение.

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность целенаправленного регулирования пористой структуры керамического кирпича, которая способствует повышению морозостойкости и предложен метод ее оценки.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, основной части (пять глав), заключения, списка литературы, приложений. Результаты изложены на 169 страницах машинописного текста, включающего 32 таблицы, 62 рисунка, список литературы из 157 источников, 6 приложений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Влияние текстурно-структурных особенностей керамических материалов на морозостойкость

Свойства пористых материалов, в особенности основная для этой группы керамических изделий характеристика - морозостойкость, зависит от структуры материала. Структура керамических изделий характеризуется соотношением твердой части и пор. Структура определяется размером зерен, формой, распределением, направлением и контактом между частицами, количеством и качеством фазового состава, пористостью. Пространственное распределение структурных элементов, называют текстурой материала [1].

Диапазон размеров пор в глинистых породах варьируется в широких пределах (от сотых долей до десятков микрометров) [2], что обуславливает необходимость их классификации. Среди различных подходов наиболее обоснованной для дисперсных пород является классификация Е.М. Сергеева, учитывающая генезис пор и особенности передвижения в них воды. В соответствии с этой классификацией, поры подразделяются на ультракапиллярные ($< 0,1$ мкм), микропоры (0,1-10 мкм), мезопоры (10-1000 мкм) и макропоры (> 1000 мкм).

Поры и трещины представляют собой пустые пространства в структуре твердого материала и являются важным компонентом материала, поскольку их объем, геометрия, размер, и распределение влияют на его характеристики для промышленного использования и устойчивость к атмосферным воздействиям при использовании в конструкционных или декоративных целях. В керамических материалах поры образуются в результате удаления воды затворения, а также усадки глиняной связки в процессе обжига [3, 4]. Структура пористых материалов представлена закрытыми, открытыми каналобразующими и тупиковыми порами (прямые, червеобразные, петлеобразные). От-

крытая пористость глиняных кирпичей развивается за счет выгорания небольшого количества органической части глины, обезуглероживания кальцита, выделения газообразных веществ и кристаллической влаги [5]. Открытые и тупиковые поры сообщаются с поверхностью тела, но тупиковые поры не участвуют в фильтрации жидкости. Создаваемые ими поровые каналы имеют весьма сложное строение, имеющее различное, переменное сечение капилляров. Эти капилляры беспорядочно пронизывают изделие во всех направлениях. Большинство пористых материалов имеют стохастическую структуру, в которых форма, размеры, ориентация, взаимное расположение и взаимосвязи пор случайные [6, 7].

Ухудшение пористых строительных материалов происходит в основном из-за взаимодействий структура - вода, которые, в зависимости от характеристик пористой структуры, физического состояния воды (жидкость или пар) и условий окружающей среды, могут иметь разную величину, включая различные механизмы сорбции [8].

Вода в пористый материал может проникать из нескольких источников: атмосферных осадков, капиллярного впитывания грунтовой влаги, увлажнения вследствие конденсации и сорбции. Большая проникающая способность воды обусловлена малым размером ее молекулы по сравнению с капиллярами и межмолекулярными полостями в твердых материалах и равна 0,28 нм [9 - 13]. Проникновение дождевой воды в капилляры и более крупные поры возможно только тогда, когда вся поверхность пористого материала покрыта одинарным или двойным слоем молекул воды; иначе вода не сможет проникнуть, когда поверхность полностью сухая. Движущаяся сила водяного пара представлена градиентом давления, а для переноса жидкой воды - силами капиллярного всасывания [14 - 15].

Замораживание кирпича происходит при понижении температуры ниже нуля, после чего начинается процесс замерзания воды в кирпиче. Плотность льда при 0°C составляет 0,917 г/см³, а плотность воды при 20°C 0,998 г/см³.

Поэтому, вода при переходе в лед увеличивается на 9% (1 грамм воды при замерзании увеличивается на 8,8%), создавая напряжения внутри материала. Развивающееся при этом давление, в зависимости от характера пор, достигает 2800 кг/см^2 . В системе капилляров, где возникающий лед может вытеснить избыточную влагу в свободные от воды поры, такие большие напряжения исключаются. Если же свободных пор от воды объемов мало, то в капиллярах возможно давление, превышающее предел прочности материала и приводящее к его разрушению при замораживании. Морозостойкость зависит в большей степени от структуры и размеров пор, чем от суммарной пористости, поскольку не дает информации о распределении пор внутри камня. Улучшение внешнего вида и прочностных показателей не обеспечивают морозостойкости кирпича. Структура имеющихся пор в изделиях и их распределение по размерам, являются ключевыми параметрами для прогнозирования долговечности различных строительных материалов [16 - 22].

В керамическом кирпиче влага, содержащаяся в материалах, в основном связана капиллярными силами и морозостойкость тесно связана с капиллярностью кирпича, которая зависит от размеров и формы пор. Считается, что основным механизмом водопоглощения кладки выступает капиллярная проводимость. Теоретически это обосновано тем, что поровое пространство керамического кирпича представлена капиллярами с радиусом от 0,001-0,1 мкм до 100 мкм. Поры в твердом теле классифицируются как капиллярные, если форма поверхности жидкости в них определяется преимущественно силами поверхностного натяжения, а влиянием гравитационных сил можно пренебречь. Именно в этом диапазоне наиболее отчетливо проявляется давление капиллярных сил, что способствует поглощению воды, и как следствие, дальнейшей ее миграции в теле кирпича. В макропорах размером более 100 мкм пренебрегают влиянием капиллярных сил, так как в них преобладает влияние силы тяжести [12, 23].

Согласно другим источникам [24 - 27], к капиллярным порам относят поры среднего размера 1-10 мкм в диаметре, где движение воды регулируется

капиллярными силами. Поры более 10 мкм в диаметре, в которых вода имеет тенденцию стекать под действием силы тяжести, называют гравитационными порами. Если пора меньше диаметра 0,1 мкм, то пора обычно заполнена стационарной сгущенной водой - квазикристаллической, в которой свойства адсорбированного слоя отличаются от воды объемной. Основная масса удерживаемой капиллярами воды является свободной. В тонкопористых материалах на начальном этапе водонасыщения преобладает адсорбция. В крупнопористых материалах (диаметр > 100 мкм) влияние адсорбции на скорость движения жидкости незначительно. Адсорбционная вода присутствует во всех порах, но ее состояние зависит от размера пор. В порах диаметром менее 0,5 мкм – вся вода практически находится в квазизжидком состоянии, более 0,5 мкм – часть воды в виде пленки, а основная часть в состоянии обычной воды. Рисунок 1.1 дает представление о связи между размером пор и формой, содержащейся в них воды.

Все поры [28], имеющиеся в кирпиче, по их влиянию на морозостойкость могут быть подразделены на:

- опасные, которые вода заполняет, удерживается в них и замерзает;
- безопасные, которые вода заполняет или не заполняет, но не замерзает в них;
- резервные, которые вода при насыщении заполняет, но не удерживается в них.

В работе [29] отмечено, что вода в порах размером от 100 мкм не замерзает до температуры около -20°C из-за эффектов свободной энергии на границе раздела фаз.

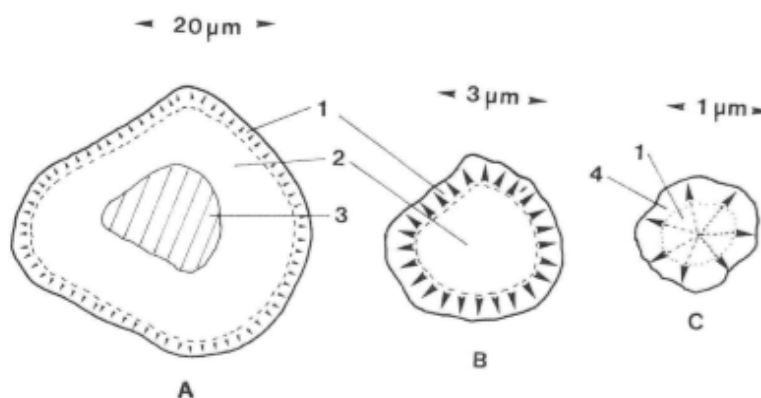


Рисунок 1.1 - Области различных форм воды в зависимости от размера пор:

- 1 - адсорбционный слой воды, 2- капиллярный слой,
3- гравитационная вода, 4- квазикристаллический слой

В литературных источниках, направленных на исследования влияния размера пор на морозостойкость керамических изделий данные об оптимальном радиусе противоречивы [22, 30 - 37]. Однозначно не установлено, какой должен быть размер опасных и резервных пор, обеспечивающий высокую морозостойкость кирпича. Все ученые придерживаются одной зависимости, чем меньше объем мелких пор, тем морозостойкость выше. Установлено, что наиболее устойчивы при эксплуатации в естественных условиях крупнопористые изделия в сравнении с мелкопористыми.

Зарубежные ученые установили [20, 31 - 33], что кирпичи без каких-либо признаков повреждения четко характеризуются преобладанием пор с диаметром более 3 мкм. Поры, имеющие радиус до 0,05-0,1 мкм не оказывают существенного влияния на морозостойкость. Преобладание пор диаметром 0,25 - 1,4 мкм отрицательно влияет на морозостойкость [34], так как при замерзании воды поступление влаги происходит из мелких пор, кристаллы льда преимущественно образуются в более крупных порах. Это означает, что материал с большой долей мелких пор, как источник влаги, более чувствителен к действию мороза.

Согласно российским источникам [16, 35 - 38] к резервным порам, относят поры размером более 10 мкм и наиболее опасным порам являются

поры размерами 0,1 - 1 мкм. Связанная вода, которая находится в микропорах керамических материалов порах размеров менее 0,1 мкм не переходит в лед даже при очень низких температурах (-70°C). По классификации предложенной Беркманом А.С. [28] к резервным порам относят поры радиус которых более 100 мкм. Граница опасных пор зависит от способа формования и фактуры материала: для керамического кирпича пластического формования она составляет 0,7 мкм, для полусухого – 0,1 мкм, а для силикатного кирпича – 0,05 мкм. Сдвиг границы в область меньших размеров обусловлен увеличением шероховатости поверхности поровых каналов, что способствует льдообразованию. Морозостойкость материала зависит от количественных объемов пор различных размеров и выражается структурной характеристикой материала (1.1), которая учитывает количество опасных и резервных пор и выражается соотношением объемов резервных к опасным порам:

$$C = \frac{V_p}{V_{on}} \cdot 100, \quad (1.1)$$

где C - структурная характеристика, V_p - объем резервных пор, V_{on} - объем опасных пор. Изделия оказывались морозостойкими, если $C > 9\%$; для пустотных изделий этот показатель снижается до 6%. Рекомендуемое значение структурной характеристики строительного материала рассчитано для достижения морозостойкости 15 циклов.

В классификация предложенной Н.А. Лоховой и Г.И. Бердовым [16] выделяется промежуточная группу пор, которые релаксируют напряжения:

1. Резервные (радиус пор более 100 мкм).
2. Опасные поры (радиусом более 5 мкм). В них образуется лед и развиваются разрушающие напряжения.
3. Промежуточные поры с радиусом 0,25-5 мкм. В них частично может образоваться лед, но при этом остающаяся жидкой или квазжидкой пленочная

вода будет вызывать релаксацию напряжения, уменьшая деформацию стенок пор.

4. Безопасные поры с радиусом 0,25 мкм и менее. Лед в них практически не может образоваться.

Авторы зарубежных работ изучающие влияния размера пор на морозостойкость бетонов [39 - 40] подразделяют поры на четыре класса: безопасные поры диаметр пор менее 20 нм - поры которые не влияют на характеристики бетона, такие как механическая прочность, водопроницаемость, долговечность; менее опасные поры - диаметр пор от 20 нм и до 50 нм; опасные поры диаметр пор от 50 нм и до 200 нм; и сильно опасные поры диаметр пор более 200 нм.

В таблице 1.1, представлены наиболее распространенные классификации пор керамического кирпича по размерам учеными: Н.А. Лоховой и Г.И. Бердовым, А.С. Беркманом и И.Г.Мельниковой, М.К. Гальпериной и Л.В. Ерохиной, М. Мааге.

Таблица 1.1 - Классификации пор керамического кирпича по размерам

Классификация пор	Опасные поры	Безопасные поры	Резервные поры
Н.А. Лоховой Г.И. Бердовым	$R > 5-100 \text{ мкм}$	$R < 0,25$	$R > 100 \text{ мкм}$
А.С. Беркманом И.Г. Мельниковой	$D = 0,05-100 \text{ мкм}$	$D < 0,05$	$D > 100 \text{ мкм}$
М.К. Гальпериной Л.В. Ерохиной	$R = 0,1-10 \text{ мкм}$	$R < 0,1$	$R > 10 \text{ мкм}$
М. Мааге	$R > 0,1-3 \text{ мкм}$	$R < 0,1$	$R > 3 \text{ мкм}$

1.1. Особенности формирования структуры пористости черепка в зависимости от минералогического состава глин

Технологические и эксплуатационные свойства керамической продукции напрямую зависят от минералогического состава исходного сырья. В процессе термической обработки (сушка и обжиг) глинистые минералы претерпевают комплексные трансформации, которые, в свою очередь, определяют особенности формирования пористой структуры керамических изделий. [34, 41, 42].

Одной из ключевых особенностей керамических материалов является то, что их свойства определяются не только химическим и фазовым составом. Активность твердофазовых компонентов зависит от состояния кристаллической решетки глинистых минералов, а также от технологических режимов обработки и формования [7, 43].

Главными составляющими компонентами шихты для производства керамического кирпича, являются глинистые минералы. Глинистые минералы в основном состоят из большой доли гидратированных алюмосиликатов, которые расположены в виде тетраэдрических или октаэдрических слоев, связанных через атомы кислорода, которые занимают вершины, в то время как алюминий и кремний занимают центры многогранников. Кремний занимает центр кремнекислородного тетраэдра (рисунок 1.2), а Al^{3+} , Mg^{2+} и Fe^{2+} служат координирующими катионами в октаэдрических листах, образованных из октаэдров, которые имеют общие ребра, состоящие из анионов кислорода и гидроксила, что приводит к различным типам глинистых минералов [44 - 45].

Каолиниты $(Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8)$ имеют слоистую структуру 1:1, состоящую из чередующихся листов силикатных тетраэдров и октаэдров. Однако два других основных класса глинистых минералов, иллиты и смектиты (монтмориллонит, бентонит), имеют структуры 2:1, состоящие из октаэдрического слоя между двумя слоями обращенных внутрь тетраэдров кремнезема с дополнительными межслоевыми катионами, которые уравнивают заряды в октаэдрических и тетраэдрических слоях, что затрудняет точное определение состава глин 2:1.

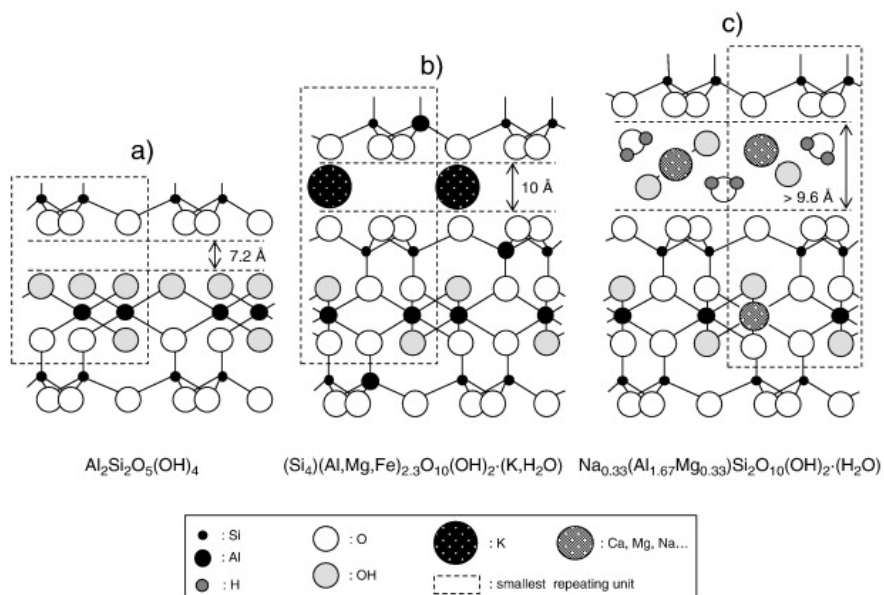


Рисунок 1.2 - Структуры каолинита $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ - (а), иллита $\text{K}_{1,5-1,0}\text{Al}_4[(\text{Si}_{6,5-7,0}\text{Al}_{1,5-1,0})\text{O}_{20}](\text{OH})_4$ - (б) и монтмориллонита $(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ - (с)

В иллитах замещение Si^{4+} на Al^{3+} происходит в тетраэдрическом слое с балансом заряда, обеспечиваемым прослойкой K^+ , так что иллит может иметь приблизительную формулу $\text{K}_{1,5-1,0}\text{Al}_4[(\text{Si}_{6,5-7,0}\text{Al}_{1,5-1,0})\text{O}_{20}](\text{OH})_4$. Сметиты могут расширяться до 15 Å, поглощая воду в межслоевые пространства, где она связывается с межслоевыми катионами.

Диоктаэдрические смектиты, такие как монтмориллонит, имеют приблизительную формулу $(1/2\text{Ca}, \text{Na})_{0,7}(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_4[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}](\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где x – переменная величина, зависящая от уровня поглощенной воды [46].

Вследствие различия кристаллохимической структуры глинистых минералов обменные процессы в каолинитах, гидрослюдах и монтмориллонитах будут происходить по-разному. У монтмориллонита, вследствие раздвижной кристаллической решетки, реакции обмена протекают не только по сколам и внешним базальным поверхностям, как у гидрослюды, но также по всем внутренним поверхностям кристаллической решетки. Структура монтмориллонита обладает внутрикристаллическим набуханием. Так в воздушно-сухом состоянии Ba^+ , Na , Li – формы монтмориллонита имеют межплоскостные расстояния близкие к 12Å, а Ca^{2+} и Mg^{2+} - формы – близкие к 15,5 Å. Величина

емкости обмена монтмориллонита максимальная и достигает 80-150 ммоль, в гидрослюдах – 10 - 40 ммоль. В структуре гидрослюды энергия связи достаточна, чтобы противостоять гидратации межслоевого пространства, поэтому гидрослюды, не проявляют внутрикристаллического набухания [47].

У каолинитов обменные реакции протекают только по сколам кристаллической решетки, емкость поглощения 3 - 15 ммоль [47]. Так как иллитовые и монтмориллонитовые слои характеризуются расширенным межслоевым расстоянием 10 - 15Å (рисунок 1.2), это приводит к тому, что образовавшаяся структура является плохо уравновешенной, что обуславливает относительно плавный переход в аморфное (жидкое) состояние при температурах $>600\text{ }^{\circ}\text{C}$, тем самым влияя на процесс спекания традиционных многокомпонентных композиций плотной керамики, включающей в исходном составе тугоплавкие каолинит содержащие глины. В каолинитовых слоях из-за жесткой связанности между пакетами невозможно взаимодействие внутренних базальных поверхностей с водой [48 - 49].

Глины обычно имеют полиминеральный состав [50 - 52], что влияет на фазовые превращения, состав кристаллических фаз и свойства керамики. Соотношение и характер смешения этих минералов оказывают существенное влияние на ход фазовых превращений, состав кристаллических фаз и, как следствие, на свойства керамических изделий. Присутствие каолинита в сырье повышает огнеупорность изделий, что требует особого внимания к режимам обжига. Монтмориллонитовые глины, по сравнению с каолинитовыми и гидрослюдистыми, отличаются более высокой степенью дисперсности, набухаемостью, коагуляционной способностью, пластичностью, связующей способностью, усадкой и чувствительностью к процессам сушки и обжига. Гидрослюдистые глины занимают промежуточное положение между каолинитовыми и монтмориллонитовыми глинами. К высокодисперсным глинам относят бентонитовые глины [28], основной частью которых является минерал монтмориллонит $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Кроме монтморилло-

нита, в состав бентонитовых глин входят бейделит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, нонтронит $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, сапонит $\text{MgSi}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_3$. В нонтроните $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ объединяются богатые Fe_2O_3 разновидности монтмориллонита. Нонтронит по составу изменяется от железосодержащего монтмориллонита до минерала, в котором Fe^3 является преобладающим компонентом в октаэдрической позиции кристаллической решётки. Назван по месту нахождения в Нонтронэ (Франция). Химический состав переменный. В редких случаях он отвечает почти чисто железистому минеральному виду с химической формулой: $\text{Fe}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, т. е. конечному члену изоморфного ряда с $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (бейделлит). Обычно в существенных количествах содержит Al_2O_3 (до 14%) и MgO (до 8%) ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Монтмориллонит в своем составе также может содержать CaO (до 2%) и в небольших количествах K_2O , Na_2O .

В многочисленных источниках литературы [46, 52 - 55] отмечено, что гидрослюдистые и монтмориллонитовые глины интенсифицируют процессы спекания, так как имеют тонкую дисперсность, малое количество тонкодисперсного свободного кварца и их включения в массы могут заменить флюсующие добавки в глинах. Так в работах [56 - 60], благодаря нанесению тонкомолотого легкоплавкого глинистого компонента, на зольные гранулы, решается проблема утилизации отходов ТЭЦ и ТЭС. В результате исследований на примере золы уноса авторами разработана технологическая схема получения матричных композитов с различными способами агрегирования золы с требуемыми эксплуатационными свойствами, что позволяет использовать до 60 - 70% промышленных отходов в составе керамических шихт.

Наличие в гидрослюдистых и монтмориллонитовых глинах состояния железа, тип изоморфных замещений и межслоевых катионов, определяют особенности микроструктуры при температурах выше 1000°C и содержат более высокую долю жидких аморфных фаз, чем каолинит. После дегидроксилирования слоистая структура глин утрачивается, жидкие фазы, богатые кремнием,

отделяются от октаэдрических слоев богатых алюминием, которые затем перестраиваются в шпинель. В каолините это приводит к образованию кристаллов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером 5–10 нм, а в иллите и монтмориллоните кристаллизуются более крупные Fe- и Mg-содержащие шпинели. В литературном источнике [61] отмечено, что в образовании шпинели участвует октаэдрический слой, включающий себя Al_2O_3 , магний и железо, а щелочи и SiO_2 из тетраэдрических слоев участвуют в образовании стекла. В работе [62] отмечено, что наилучшая спекаемость каолинит-монтмориллонитовых глин, достигается при содержании монтмориллонита около 30% и оптимальном соотношении каолинит:монтмориллонит должно быть в пределах 0,90 - 1,45. Именно в этих пределах монтмориллонит приводит к снижению водопоглощения. Четкой зависимости между количественным соотношением глинистых минералов и их спекаемостью не установлено.

При спекании глин или изделий из них формируется система пор, влияющая на долговечность изделий. В работах [34, 63] отмечено, что укрупнение пористой структуры образцов наблюдается в составах с содержанием монтмориллонита и иллита, что способствует повышению морозостойкости образцов.

В работах [64 - 65] выявлено, что глинистое сырье в котором преобладает монтмориллонит (> 20%) и каолинит, не пригодны для производства кислотоупорных изделий и канализационных труб. Причиной является формирование водопроницаемой структуры в изделиях, изготовленных из указанного сырья. При более высоких температурах обжига выше 1100 °С во всех образцах независимо от исходного минералогического состава наблюдается интенсивное стеклование, поры сливаются и приобретают сферическую форму («ячеистая структура») за счет частичного или полного расплавления глинистых частиц в матрице и выделения газов [33].

Размер и количество образующихся в процессе обжига пор зависят от ряда факторов, включая кристаллизацию минералов, формирование и рост новых кристаллических фаз. Например, кристаллизация кристобаллита, обладающего большей плотностью по сравнению с кремнеземом приводит к образованию

крупных пронизываемых пор [66]. Кристаллические фазы такие, как кварц, плагиоклаз (альбит, анортит), минералы из группы пироксена ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - диопсид, энстатит - $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, ферросилит - $\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, геденбергит - $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$) оказывают самое положительное влияние на сопротивление глиняной черепицы к морозу и повышение прочности керамического кирпича [67 - 68].

1.2. Способы регулирования пористой структуры материалов

Регулировать эксплуатационную стойкость керамических изделий к морозу необходимо уже с начального момента технологического процесса, поэтому необходимо знать взаимозависимость физико-механических, структурных параметров керамического тела и состава смеси материалов.

Характер распределения пор в обожженных керамических изделиях может быть целенаправленно изменен путем регулирования гранулометрического состава исходного сырья и добавок [17]. Для достижения оптимальных структурных характеристик, обеспечивающих морозостойкость, необходимо корректировать гранулометрию глин в тех случаях, когда их состав не соответствует области морозостойких материалов на тройной диаграмме гранулометрического состава. При этом, содержание пылеватых частиц размером 5 - 50 мкм не должно превышать 50%, поскольку их наличие способствует образованию пор среднего размера, оказывающих негативное влияние на морозостойкость. Мелкодисперсные частицы глинистого вещества формируют поры малого размера, не представляющие опасности с точки зрения морозостойкости.

Важным фактором, способствующим возрастанию размеров пор и пронизываемости, является увеличение крупности зерен наполнителя. В работе [28] отмечено, что по степени влияния на структуру пористой пронизываемой керамики гранулометрический состав наполнителя, должен быть поставлен на первое место. При исследовании глинисто-шамотных, шамотно-бентонитовых масс при температурах обжига выше 1200 °С и количества шамота 70%, выяв-

лено, что при увеличении дисперсности шамота размер пор уменьшается. Регулирование структуры пористости в исследуемых изделиях осуществляли степенью дисперсности шамота (дисперсность изменяли в пределах 109 мкм - 50 мкм), типом глины и температурой обжига в область диаметров 9 - 40 мкм, так как при этих диаметрах поры характеризуются наименьшим сужением каналов и производительность фильтров при прохождении через них воды не снижается. В работе [51] так же подтверждено, что проницаемость изделий увеличивается с увеличением в массах количества и укрупнением зернового состава шамота. Увеличение диаметра пор объясняется отрывом глины от частиц шамота, вследствие их разной усадки при обжиге. На счет выгорающих добавок в работе уточнено, что более целесообразно вводить выгорающие добавки путем изменения количества, а не крупности.

Авторы работы [69] рекомендовали вводить частицы шамота и сланца размером более 200 мкм, так как это способствовали образованию более крупных пор при обжиге в изделиях керамического кирпича.

Цель работы литовских ученых, сводилась к подбору состава формовочной смеси с целью обратить внимание на количество каждого компонента, способного положительно или отрицательно влиять на эксплуатационную морозостойкость керамики [70]. Доказано, что основными компонентами смеси при расчетах физико-механических и структурных параметров являются глина и песок, коэффициенты их корреляции $R = 0,977 \dots 0,993$. Количество кирпичного щебня и торфа в меньшей степени влияет на физико-механические и структурные показатели ($R = 0,737 \dots 0,898$).

Авторы работы [71 - 72] выявили взаимозависимость прочности, морозостойкости продукта и крупности песка. Кварцевые пески используют в составе массы для уменьшения усадки керамической массы при обжиге и сушке. Кварц, который входит в состав песка, выполняет роль каркаса в глиняной массе, снижая ее чувствительность к сушке. Оптимизация гранулометрического состава отошителя путем замены тонкодисперсных фракций на крупно-

дисперсные (0,315 - 2,5 мм) и введением в состав исходной смеси пластификатора позволило не только улучшить технологические свойства масс и устранить дефект свилеватости, но и повысить прочность керамического кирпича и его долговечность на несколько циклов.

Многочисленными исследованиями доказана экономическая и техническая целесообразность использования отходов металлургической, химической и других отраслей промышленности в качестве корректирующих добавок для формирования более крупной - морозостойкой структуры керамического черепка [22].

Авторами работы [73] представлены результаты получения морозостойкой стеновой керамики из низкокачественного алюмосиликатного сырья - суглинка с вовлечением в производство от 10 до 30% топливного шлака методом полусухого прессования, а также 10% стеклобоя. Состав добавок топливного шлака и стеклобоя к суглинку способствует снижению температуры образования жидкой фазы, увеличению количества расплава, образованию новых анортито- и волластанитоподобных кристаллических фаз, формирование морозостойкой структуры керамического материала.

В качестве минеральной модифицирующей добавки, направленной на увеличение морозостойкости обожженных образцов, применяли карбонатсодержащие отходы, являющиеся побочным продуктом производства минеральных удобрений [74 - 75]. Морозостойкость повысилась до 150 циклов при введении 5% отходов. Преобладающий радиус пор составил более 100 мкм. Содержание карбонатов в сырье в большом количестве, требует увеличения температуры обжига, для уменьшения количества опасных пор среднего размера, которые образуются в результате разложения и выделения CO_2 . При высокой температуре более крупные поры продолжают расти, а более мелкие, изначально открытые, закрываются в результате процесса стеклования [76 - 77]. Авторы работ [78 - 79] для снижения температуры обжига керамического кирпича с применением карбонатных отходов (отходы бурения – 40 мас.%) предложили предварительную активацию отходов 6% раствором HCl . В результате

химического разрушения структуры карбонатных пород образуется CaCl_2 , который увеличивает количество жидкой фазы в структуре, интенсифицируя процессы фазо- и структурообразования, что в свою очередь повышает морозостойкость керамического кирпича.

Порометрические испытания опытного керамического материала показали [27], что добавка трепела позволяет получить строительный материал, в котором преобладают поры с эффективным радиусом от 10 до 100 мкм, что с точки зрения морозостойкости кирпича, является более предпочтительным. Целесообразность добавки объясняется взаимодействием микрокремнезема с сульфатом и карбонатом кальция при обжиге с образованием волластонита, придающего керамическому материалу повышенную прочность и способствующего выделению сернистого газа.

В статье [5] исследована возможность повторного использования зольного остатка в количестве 10-30% в производстве глиняного кирпича, при этом максимальная морозостойкость не превышает 25 циклов, так как увеличению процента введение в массы зольного остатка диаметр пор с 3,3 нм уменьшается до 1,5 нм, тем самым вызывая ухудшение морозостойкости.

Для создания оптимальных структур керамического кирпича в шихту вводили пиррофиллит $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ - минерал класса силикатов слоистого строения в количестве от 5 до 12%, имеющий повышенное содержание Al_2O_3 (более 30%), способствующий при обжиге образованию муллита, который придает керамическому черепку повышенную водопроницаемость и, как следствие, повышение морозостойкости кирпича до 80 циклов [80].

Много исследований в области регулирования пористой структуры составов цементных композиционных материалов с минеральными наполнителями для улучшения долговечности цементного камня, определяющие долговечность бетона. Формированию наиболее долговечного цементного камня способствует сочетание в цементном камне цемента с дисперсностью 200 - 400 $\text{м}^2/\text{кг}$ и наполнителя с дисперсностью не более 100 $\text{м}^2/\text{кг}$. Повышение

удельной поверхности более $600 \text{ м}^2 / \text{кг}$, отрицательно сказываются на морозостойкости бетонов [81 - 82]. В работах [39 - 40] регулирование пористой структуры торкрет-бетона (представляет собой набрызг-бетон, который транспортируется под давлением по пневматическому шлангу и выбрасывается на место с высокой скоростью) осуществляли с помощью его армирования стальной фиброй и выявлено, что стальные волокна улучшают пористую структуру торкретбетона, уменьшают объемную долю менее опасных диаметром более 20 нм и менее 50 нм и опасных пор диаметром пор более 50 нм и менее 200 нм и увеличивает объемную долю безвредных пор диаметром пор менее 20 нм в смеси. Применительно к строительной керамике, весьма перспективно микроармирование стенок пор волластонитом, синтезируемом в самом кирпиче [16]. Игольчатая форма кристаллов волластонита CaSiO_3 (рисунок 1.3) позволяет ему играть роль микроармирующего композита, который увеличивает прочность при растяжении стенок пор в процессе замерзания.

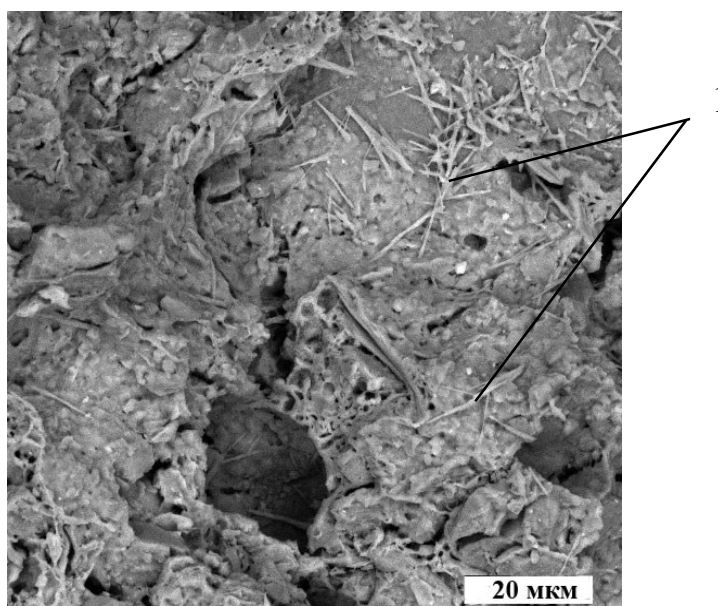


Рисунок 1.3 – Микроармирование стенок пор волластонитом:

1 – кристаллы волластонита

Влияние стекловолокнистых армирующих добавок на структуру и свойства пористой керамики исследовано в работах [83 - 84]. Результаты показали, что базальтовое стекловолокно, благодаря своей термической стабильности в

диапазоне температур обжига 1000-1050 °С не расплавляется и обеспечивает образование однородной пористой керамической структуры, пронизанной нитями фибры, расположенной на поверхности образца, не оказывая влияния на внутреннюю пористость материала.

Использование добавок флюсующего действия (силикат-глыба, стеклобой, пиритные огарки, топливный шлак, пегматит, мел) приводит к появлению жидкой фазы при более низких температурах обжига и к формированию в структуре черепка резервных пор [21, 25, 31, 79, 85 - 91]. Исследования, где в составы керамических масс вводили железосодержащий металлургический шлак, пиритные огарки показали, что добавки увеличивают содержание пор размером более 10 мкм и уменьшает содержание опасных пор размером 0,1 - 10 мкм, что способствует увеличению количества циклов попеременного замораживания и оттаивания керамического материала.

Влияние отхода стеклопористого компонента (СПК) в зависимости от минералогического состава глинистого сырья на синтез кристаллических и аморфных фаз в процессах силикатообразования было исследовано в работе [92] и установлено, что СПК способствует формированию в композиционном материале прочнопористой структуры и содержание в глине тонкодисперсных листовидных частиц монтмориillonита способствует формированию закрытых мезопор.

В результате анализа результатов исследований установлено [93], что пористая морозостойкая керамика, с общей пористостью до 35 %, морозостойкостью 200 циклов, была получена при использовании следующего состава компонентов: 70,5% глины, 9,5% кварцевого песка, 4,5% шамота, 7% опилок, 8,5% молотого стекла. Максимальная температура обжига составила 1090 °С, время выдержки при этой температуре – 5 часов. Плавление стекла за счет увеличения площади реакционной поверхности интенсифицирует процессы спекания и увеличивать интервал агломерации, а также стабилизировать агломерируемую структуру.

В качестве добавок органического ряда, способствующих формированию оптимальной структуры для достижения высокой морозостойкости керамических изделий, предлагается использовать отходы и продукты целлюлозно-бумажных, лесохимических и деревообрабатывающих производств [94].

При введении в глину выгорающих добавок [95 - 96] эффективность преобразования структуры увеличивается, так как они после выжигания оставляют резервные поры. При обжиге толстостенных изделий выгорающие добавки так же способствуют более равномерному обжигу изделия и создают в материале структуру, благоприятную в отношении морозостойкости, но для образования прочного керамического тела температура обжига изделий на основе отходов углеобогащения на 50-100°C должна быть выше и находится в пределах 1000-1100°C.

Авторы работ [97 - 98] предлагают модифицировать смесь глины и бумажного шлама стеклянными отходами. Такая модификация улучшает механические свойства строительных изделий, уменьшает количество пор, интенсифицирует спекание, изменяет минеральный состав конечных изделий. Так же в работе [99] отмечено, что перегоревшие целлюлозные волокна и разложение карбоната кальция при обжиге изменяют микроструктуру глиняного тела за счет развития открытой пористости, что сказывается на физико-механических свойствах и морозостойкости глиняных тел. Содержание бумажного шлама в кирпичных массах составляла от 5 до 15%.

В дополнение к производственной процедуре размер пор и пористая система, которая будет сформирована в кирпиче, также зависит от способа формирования кирпича и от его температуры обжига [32, 100].

Производство керамического кирпича для строительства зданий и сооружений осуществляется по двум основным технологическим схемам: пластического формования и полусухого прессования, при котором закладывается первоначальная структура (исходная пористость) кирпича-сырца. При пластическом способе формования изделия обладают более благоприятной в отношении моро-

зостойкости структурой (при повышенных температурах обжига), т.е. имеют повышенное количество резервных пор по сравнению с кирпичами полусухого формования [17, 38, 74]. Что касается текстурных дефектов, то возникновение их более свойственно изделиям, изготовленным пластическим формованием.

Исследования структуры обожженных изделий, отформованных пластическим и полусухим способами, показали так же преимущество пластического способа, обеспечивающего лучшее и равномерное уплотнение и упаковку глинистых частиц и примесей в керамическом теле, а также равномерное распределение изометрических пор. Это обуславливает повышенную механическую прочность и морозостойкость изделий, изготовленных способом пластического формования при равных температурах обжига [95].

В работе [101] представлены результаты оценки совместного влияния удельного давления прессования и температуры обжига на формирование структуры материала и отмечено, что, оперируя только двумя технологическими факторами можно существенным образом воздействовать на пористую структуру керамического черепка. Уменьшения давления прессования приводит к укрупнению капилляров с радиусом более 10 мкм с 30 до 60%, безопасных в отношении морозостойкости.

Большое влияние на качество керамического кирпича оказывает продолжительность и температура обжига, поэтому очень важна взаимозависимость конечных свойств керамической массы и режима обжига. Эту взаимозависимость доказали авторы публикаций [102 - 103]. Кирпичи с более длительным временем выдержки при максимальной температуре (1,5 ч) обладают большей устойчивостью к циклам замораживания-оттаивания, чем кирпичи с более короткое время удерживания (0,5 ч), так как это способствует образованию большей доле крупных пор более 3 мкм и меньшую долю средних пор. Увеличение время выдержки уменьшает количество пор [32, 69].

На размер пор большое влияние также оказывает среда обжига изделий [104]. Более морозостойкая структура формируется при спекании керамических масс при пониженном давлении в лабораторной электропечи и сильно

восстановительного характера среды обжига. В образцах, обожженных при таких условиях, преобладают поры больших размеров и уменьшается суммарная пористость.

1.4. Взаимосвязь пористой структуры и гигрометрических свойств керамического кирпича

Характеристика пористости, как размер, форма и соединение, влияет на общую гигроскопичность материала, содержание замерзающей воды, ее миграцию на поверхность. Пропитанные водой изделия могут вести себя по-разному при охлаждении, несмотря на одинаковую общую поглощающую способность, или эффекты заморзания могут быть одинаковыми для изделий с различной поглощающей способностью. Понимание влияния микроструктуры материала на гигрометрические свойства керамического кирпича играет фундаментальную роль для управления явлениями конденсации и предотвращения разрушения структуры кладки. Именно, объем и размер пор определяют способность хранить жидкость и легкость циркуляции жидкости внутри материалов, что неизбежно способствует их порче [33, 105].

Кинетика водопоглощения пористых материалов в реальных условиях переменного насыщения материала водой определяет степень заполнения пор жидкой фазой до начала замораживания и, наряду со скоростью замораживания, определяет интенсивность деструктивных процессов [29, 106].

В зарубежной литературе имеется множество работ [107 - 110] посвященных исследованию кинетики процесса всасывания и выявление ее взаимосвязи с порометрическими характеристиками, на основании которых определяют размер капиллярных пор и оценивается поведение материала в естественных условиях при смене температурного режима.

По кинетике насыщения определяют размер капиллярных пор бетона [106, 111]. Для нахождения уравнений, более точно описывающих кинетику процесса, авторы работы [106] увеличили объем данных по водопоглощению

непрерывным гидростатическим взвешиванием и линеаризовали данные, на основании которых процесс кинетики водопоглощения описывался двумя уравнениями. На основе полученных данных размеров пор бетона предполагали его морозостойкость.

В работах [20, 112] подтверждено влияние микроструктурных характеристик, в частности количества, размера и формы пор, на капиллярный коэффициент и отмечено, что поры с радиусом более 3 мкм увеличивают скорость абсорбции жидкости и благоприятно влияют на морозостойкость, а извилистость пор ведет к ограничению всасывающей способности.

Авторы работы [33] изучали параметры, связанные с поглощением и транспортом жидкости: водопоглощение, капиллярное водопоглощение и высыхание, анализируя графики кривых сушек кирпичных образцов, предполагали наличие мелких или крупных пор по скорости водоотдачи и оценивали негативное влияние воды на кирпич. Индекс высыхания рассчитывали, как функция времени, необходимая для полного высыхания образцов. Было установлено, что высокопористая система с очень маленькими порами, до 0,01 мкм в радиусе, вызывает большее водопоглощение и более медленное высыхание. Установлено, что микропоры ответственны за медленное высыхание этих кирпичей.

Используя анализ цифровых изображений, авторы работы [113] продемонстрировали корреляцию между определенными типами пор и проницаемостью. Каждый тип пор представлен характерной формой, определяемой в шлифе. Типы пор от 16 до 19 мкм показали самую низкую проницаемость, в то время как более крупные типы пор от 50 мкм до 160 мкм были связаны с большим поглощением воды и повышенной проницаемостью. Было показано, что определенные диапазоны пор коррелируют с физическими свойствами с точки зрения переноса воды, но не проводили исследование влияние их на морозостойкость.

Авторы работы [77], на процессы адсорбции, испарения и капиллярности влияет открытая пористость, но еще больше - размер порового канала. Кроме

того, более крупные поры могут привести к ускорению гидродинамических процессов, а захваченная пористость может замедлить циркуляцию воды. Конфигурация пористой системы также является определяющим фактором, влияющим на водные свойства материала.

Результаты исследований [114] свидетельствуют о том, что ртутная порозиметрия имеет ограничения при изучении капиллярного переноса влаги в строительной керамике. Установлено, что анизотропия структуры оказывает существенное влияние на этот процесс, а ртутная порозиметрия не позволяет ее учитывать. Это подтверждается тем, что значения среднего радиуса активных капилляров, полученные с использованием предложенных авторами формул, существенно отличаются от данных ртутной порозиметрии.

Важность влияния геометрии пор и сопряжение пор с другими порами на морозостойкость рассматривается в работе [30], где отмечено вредное влияние на механическую прочность и морозостойкость вытянутых пор, которое оценивается в 5 раз больше, чем округлых и их присутствие предполагает о неполном завершении процессов спекания. Более того, сферические поры или узловые поры улучшают свойства эластичности, поскольку они менее деформируемы. Форма пор зависит от формы и размеров частиц, давления прессования, режимов спекания [55].

1.6. Методы оценки и прогнозирования морозостойкости строительных материалов

Долговечность одно из основных требований, предъявляемых к керамическому кирпичу. Как упоминалось выше, основными факторами, приводящими к ухудшению свойств кирпича, являются: циклы замораживания и оттаивания. Параметры для оценки долговечности кирпичей могут быть как прямыми, так и косвенными (косвенными). Прямым, единственным параметром для оценки долговечности кирпича является устойчивость к циклам замораживания и оттаивания. Косвенными параметрами для оценки устойчивости к

попеременному замораживанию и оттаиванию кирпича являются: прочность на сжатие, пористая структура, коэффициент насыщения, начальная скорость водопоглощения и водопоглощение.

К прямым методам оценки морозостойкости пористых материалов в странах России, Европы, США и Канады относятся межгосударственные стандарты:

1. Межгосударственный стандарт ГОСТ 7025-91 «Кирпич и камни керамические и силикатные» - это прямой способ определения морозостойкости [115]. Включает насыщение образцов в воде, циклическое замораживание и оттаивание образцов и регистрацию числа циклов замораживания и оттаивания до появления видимых признаков разрушения. Марка по морозостойкости клинкерного кирпича должна быть не ниже F75, лицевых изделий - не ниже F50. Допускается по согласованию с потребителем поставлять лицевые изделия марки по морозостойкости F35. Нормативы допустимого снижения прочности при сжатии и потери массы ГОСТ 379-2015 «Кирпич, камни, блоки и плиты перегородочные силикатные» [116] определяют, как не более 20% для прочности и не более 10% для потери массы.

2. Межгосударственный стандарт EN 772-22:2018 [117]. Тестирование кирпича подразумевает построение кирпичной стены (площадью 0,25 кв. м.), погружение ее в воду до полного насыщения и испытание на число циклов замораживания-оттаивания. Морозостойкость подразделяется на классы: класс F0; класс F1 (умеренно агрессивная среда); класс F2 (сильноагрессивная среда). Понятие марки по морозостойкости в EN 772-22:2018 не применяется. Предусматривается качественная оценка морозостойкости: кирпич соответствует классу F2, если выдерживает 100 циклов попеременного замораживания-оттаивания. В противном случае изделию присваивается класс F1.

3. Согласно требованиям Американского стандарта, ASTM C 216 [118] кирпич подвергают прямым методам испытания (испытание на замораживание и оттаивание) с 50 циклами в том случае, если он не соответствует требованиям, указанным в таблице 1.2:

Таблица 1.2 - Критерии приемлемости кирпича по стойкости к циклам замораживания-оттаивания

Класс морозостойкости	Минимальная прочность на сжатие, МПа	Максимальное водопоглощение при 5-ти часовом кипячении, %	Коэффициент насыщения, %
SW	20,7	17,0	0,78
MW	17,2	22,0	0,88

Согласно стандарту [118], кирпич подразделяется на следующие марки:

- Марка SW (стойкий к атмосферным воздействиям, индекс атмосферный воздействий более 50) - кирпич, предназначенный для использования там, где требуется высокая устойчивость к повреждениям, вызванным циклическим замораживанием.

- Марка MW (умеренная устойчивость к атмосферным воздействиям, индекс атмосферный воздействий менее 50) — кирпич, предназначенный для использования там, где допустима умеренная устойчивость к циклическим повреждениям от замерзания.

Существующие американские и канадские стандарты оценки долговечности кирпича в некоторых случаях подвергались критике со стороны исследователей как нереалистичные и неадекватные стандарты [119 - 120]. В статьях авторы использовали ряд физических тестов, включая капиллярное всасывание, воздухопроницаемость, ртутную порометрию и тесты на прочность. Авторы пришли к выводу, что сочетание таких свойств, как абсорбция и капиллярное всасывание или абсорбция и индекс прочности, является более предсказуемым для кирпичей, прошедших испытание в морозильной камере, чем

использование коэффициента насыщения. Поэтому эти стандарты нельзя использовать для сравнения уровня эксплуатации кирпичей, так как тестирование, которое фокусируется на единичной реакции по коэффициенту насыщения, а не на циклы замораживания-оттаивания не дает полной информации для анализа морозостойкости в эксплуатации.

До 1954 года в нашей стране определяли морозостойкость ускоренным методом по коэффициенту насыщения и этот метод был регламентирован в качестве факультативного в ГОСТ 530-41. Коэффициент насыщения – это отношение водопоглощения в холодной воде к водопоглощению в кипящей воде. Чем меньше коэффициент насыщения, что достигается увеличением водопоглощения при кипячении, тем больше объем мелких пор, которые относили к резервным и считалось, что в этих порах может вытесняться избыточная вода при замерзании. Между тем, такая зависимость наблюдалась далеко не всегда. Это явилось причиной исключения из ГОСТ допускавшейся ранее оценки морозостойкости продукции по коэффициенту насыщения с выпуском нового ГОСТ 530-54 [17].

Существует ускоренный способ определения морозостойкости бетона [121], включающий насыщение образцов в воде или растворе хлористого натрия, замораживание образцов при температуре -20°C и оттаивание образцов в растворе хлористого натрия. Один цикл испытаний соответствует 25 циклам.

В учебном пособии [122] приведен нерегламентированный ускоренный метод определения каменных материалов, по которому образцы погружают в насыщенный раствор сернокислого натрия высушивают при температуре 100°C . Кристаллы сульфата натрия, образующиеся при этом в порах камня, давят на стенки сильнее, чем вода при замерзании, и поэтому испытание является особенно жестким. Испытание производят до 5 раз. При получении таким методом отрицательных результатов морозостойкость определяют обычным стандартным способом.

В соответствии с рекомендацией [123], для ускоренного косвенного определения морозостойкости силикатных изделий, лицевых кирпичей и камней предложено использовать метод, основанный на анализе структурно-механических характеристик. Согласно данному методу, определенному значению капиллярно-открытой пористости соответствует определенное значение коэффициента прочности, который рассчитывается как отношение прочности образца после однократного замораживания к его прочности после водонасыщения.

Для стеновых материалов самым надежным способом проверки строительных материалов на долговечность является тестирование изделий на циклы замораживания-оттаивания. Для сокращения длительности испытаний по стандартному методу многие исследователи пытались установить корреляции между значениями модуля упругости, скоростью ультразвука и физико-механическими характеристиками камня, для оценки долговечности камня, но все регрессии были экспоненциальные, линейной корреляции установить не удалось. Некоторые корреляции существуют между водопоглощением и прочностью на сжатие, но они специфичны для одного материала [124]. Ультразвуковой метод позволяет косвенно оценивать текстурные свойства материала и, следовательно, его физико-механические характеристики. Однако, как отмечается в литературе, для надежной оценки долговечности каменных материалов недостаточно учитывать только данные пористости, модуля упругости или результаты ультразвуковых измерений. Необходимо принимать во внимание и другие важные факторы, такие как распределение пор по размерам.

Широко признанной косвенной процедурой за рубежом для прогнозирования устойчивости кирпича к циклам замораживания-оттаивания является известный коэффициент Мааге [20, 32]. Мааге разработал расчетную морозостойкость или индекс морозостойкости в 1990 году на основе измерения размеров пор в кирпичах с помощью ртутной порометрии. Его индекс был основан на общем объеме пор и доле пор диаметром более 3 мкм, то есть тех пор,

которые были достаточно большими, чтобы не испытывать чрезмерного насыщения и чрезмерных усилий для расширения воды при замерзании. Устойчивость к циклам замораживания-оттаивания (F_c) основана на экспериментальных результатах, и включает в себя следующие переменные:

$$F_c = 3,2 \times PV + 2,4 \times P_3, \quad (1.2)$$

где PV - общий объем пор; P_3 - доля пор размером более 3 мкм.

Классификация результатов следующая: $F_c > 70$ — высокая вероятность того, что материал будет устойчив к циклам замораживания-оттаивания в суровых климатических условиях; $55 < F_c < 70$ — неопределенная зона устойчивости к замораживанию-оттаиванию; и $F_c < 55$ — низкая вероятность того, что материал будет устойчив к циклам замораживания-оттаивания в суровых климатических условиях. В 2008 году было обнаружено, что индекс $Maage$ дает аналогичные оценки долговечности кирпича, полученные с помощью измерений поглощения. Однако, надежность этих методов недостаточна для того, чтобы точно прогнозировать морозостойкость кирпича.

В источнике [125] использовали распределение пор по размерам, как у $Maage$, и объединили результаты либо с водопоглощением, либо с капиллярностью, чтобы получить комбинированный прогностический показатель долговечности. Авторы обнаружили хорошую корреляцию, но не дали корреляции со стандартным тестом.

Исследователи [126] предложили оценивать морозостойкость на основе отношения прочности на сжатие до и после замораживания и коэффициента десорбции воды, определенного в интервале 180 - 360 мин. сушки. Авторы отмечают, что десорбция воды является одним из наиболее простых и эффективных методов оценки морозостойкости. Механизм процесса сушки, в свою очередь, определяется формой связи влаги с материалом. Наиболее легко удаляется механически связанная влага, подразделяемая на влагу макрокапилляров ($r > 0,1$ мкм) и микрокапилляров ($r \approx 0,001$ мкм) [15].

В исследованиях авторов [42, 127] морозостойкость пористых материалов оценивалась на основе измерений объемной деформации с использованием метода DAVS (дифференциальный анализ объемной деформации) вызванных фазовым переходом воды в лед и капиллярному объемному поглощению. Предложен коэффициент, который при определенных обстоятельствах может рассматриваться как константа материала, определяющая отношение массы воды, вызывающей деформации породы при фазовом переходе, к общему объему воды в порах материала. Это явление может свидетельствовать о специфических взаимосвязях пор, которые значительно затрудняют перераспределение свободной незамерзшей воды из мест более высокого давления в места более низкого давления при замерзании. Установлено так же, что между структурой исследованных пород и их морозостойкостью нет зависимости. Именно специфика, объем и взаимосвязь пор являются определяющими решающим фактором в устойчивости пород к циклам замораживания и оттаивания.

1.7. Выводы

Теоретические основы управления структурой и свойствами керамического кирпича базируются на установленных закономерностях изменения параметров структуры путем регулирования порового пространства в керамической черепке. Основными подходами являются введение пористого наполнителя, интенсификация процессов формирования структуры за счет комплексного введения в шихту выгорающих, пластифицирующих и плавневых добавок, а также оптимизация режимов формовки и обжига. В источниках, направленных на исследования влияния размера пор на морозостойкость керамических изделий данные об оптимальном радиусе противоречивы, однозначно не установлено, какой должна быть размер опасных и резервных пор, обеспечивающий высокую морозостойкость кирпича. Решающим фактором о влиянии на морозостойкость является распределение пор по размерам в твердом материале.

Анализ литературных данных выявил, что недостаточная изученность механизмов формирования пористой структуры в процессе обжига, а также их связи с минералогическим составом исходного сырья, препятствует установлению четкой взаимосвязи между составом, структурой и морозостойкостью керамических материалов.

Обзор существующих методов оценки морозостойкости керамического кирпича выявил отсутствие ускоренных способов его определения. Несмотря на наличие множества косвенных методов, их точность, согласно литературным источникам, недостаточна для надежного прогнозирования морозостойкости. Данный факт подчеркивает необходимость разработки новых, более точных и экспрессных методов оценки морозостойкости стеновых керамических материалов.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Методы экспериментальных исследований

Химический состав глин и кварцевого песка установлен с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра серии ARL 9900 WorkStation (Швейцария) со встроенной системой дифракции.

Изучение особенностей фазообразования и спекания керамического черепка проводили на приборе синхронного термического анализа (СТА) STA 449 F1 Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия), программное обеспечение Proteus®, выполняли измерением потоков теплоты и массы при нагревании образцов глины до 1000°C.

Минералогический состав изучаемых материалов определен методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре «ДРОН-3», в диапазоне двойных углов 4-64. Съёмку дифрактограмм вели при следующих параметрах съёмки: медный анод Cu и K_{α} - излучении (Ni-фильтр); напряжение на трубке – 20 кВ; анодный ток трубки – 20 мА; предел измерений 10000 – 4000 имп./с; скорость поворота детектора – 2,4 °/мин; угловая отметка – 1°. Для идентификации фаз использовалась картотека JCPDF.

Гранулометрический состав глин был определен с использованием метода лазерной дифрактометрии на анализаторе ANALYSETTE 22 на базе оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова. В образцах для исследования в глинах была выделена глинистая фракция, путем отмучивания. Для предотвращения коагуляции частиц глин проводили кипячение глинистой суспензии с добавлением 0,1н пиррофосфорного натрия ($Na_4P_2O_7$).

Микроструктуру образцов исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 - Сканирующий электронный микроскоп TESCAN MIRA 3 LMU

Определение водопоглощения, плотности, морозостойкости образцов осуществляли согласно ГОСТ 7025–91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости». Марку керамических образцов по морозостойкости оценивали согласно техническим требованиям ГОСТ 530–2012, пункт 4.1.4. Согласно техническим требованиям ГОСТ 530-2012 пункт 5.2.7 - кирпич и камень должны быть морозостойкими и в зависимости от марки по морозостойкости в насыщенном водой состоянии должны выдерживать без каких-либо видимых признаков повреждений или разрушений - растрескивание, шелушение, выкрашивание, отколы (кроме отколов от известковых включений) - не менее 25; 35; 50; 75; 100; 200 или 300 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Марка по морозостойкости клинкерного кирпича должна быть не ниже F75, лицевых изделий - не ниже F50. Допускается по согласованию с потребителем поставлять лицевые изделия марки по морозостойкости F35.

Определение формовочной влажности, крупнозернистых включений, пластичности, воздушной усадки глин, потери массы при прокаливании, коэффициента чувствительности к сушке определяли согласно ГОСТ 21216-2014 «Сырье глинистое. Методы испытаний».

Керамические образцы для исследований получали по пластическому и полусухому способу формования в форме кубиков размером 50×50×50 мм и балок – 60×15×10 мм. Измельчение сырья производили в лабораторном сме-

сителе сухого помола тип LM-2е до прохода через сито № 0,63. При пластическом способе формования керамическую массу увлажняли до формовочной влажности. С помощью ПГМ-500МГ 4А производили прессование образцов полусухим способом.

Термическую обработку составов для получения керамического кирпича производили в муфельной электропечи марки СКВ 10/12 при температурах 950, 1000 и 1050°C. Режим обжига: 200°C - выдержка 1 ч., 600°C - 2 ч., при максимальной температуре выдержка составляла 3 часа.

Определение пористости осуществляли согласно ГОСТ 2409-2014 «Огнеупоры. Метод определения кажущей плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения».

Определения модуля крупности песка определяли согласно ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ».

Прочностные характеристики керамических образцов определяли на образцах после обжига не менее чем для шести образцов из серии. Прочность при сжатии производили с использованием прессы марки ПГМ-500МГ 4А, прочность при изгибе определяли на машине испытательной универсальной РЭМ-100-А-1-1.

Определение эффективных радиусов сечений капилляров. Существует широкий спектр методов (более 60), основанных на различных физических и физико-химических принципах [128], предназначенных для измерения характеристик пористости (размеров пор) твердых веществ и материалов. Однако, при выборе конкретного метода необходимо учитывать размеры пор исследуемого объекта, поскольку каждый метод имеет свои ограничения по применимости. Наиболее распространенные методы измерений характеристик пористости твердых веществ и материалов: ртутная порометрия, адсорбционно-структурные (поры до 0,05 мкм), микроскопические, калометрические и другие.

Метод ртутной порометрии основан на зависимости между объемом ртути, заполняющей поры твердого тела, и величиной внешнего давления, тре-

бующегося для проникновения ртути в поры. Метод позволяет получать информацию о пористой структуре в широком интервале размера пор от 0,0015 до 800 мкм. Ртутная порометрия является оптимальным методом для определения размеров пор, однако, ее широкое применение ограничено высокой стоимостью оборудования и высокой токсичностью ртути.

Метод адсорбции азота определение размера пор по изотермам адсорбции. Объем микро- и переходных пор, их распределение по размерам и удельную поверхность можно рассчитать по изотермам адсорбции - десорбции различных веществ. Для расчета распределения пор по размерам используется теория капиллярной конденсации адсорбата в тонких порах адсорбента. Измерение распределения пор по размерам: от 0,7 до 500 нм.

Для методов, основанных на законе капиллярности размеры пор, определенные любыми методами, характеризуются не истинными размерами, а условными сечениями капилляров. Наиболее приемлемым для целей настоящего исследования является метод определения эффективных размеров сечений капилляров по скорости капиллярного водонасыщения разработанную институтом «НИИСтройкерамика» [38]. Данный метод, отличающийся простотой реализации и общедоступностью, основан на измерении скорости капиллярного водонасыщения и позволяет оценить радиусы капилляров на основе анализа прироста массы образца во времени.

Методика определения скорости капиллярного водонасыщения [38] заключается в следующем: образцы, предварительно высушенные до постоянной массы, помещали в герметичную емкость и погружали в воду на глубину 1-2 мм, обеспечивая контакт нижней поверхности образца с водой. Образцы выдерживали в таком положении в течение заданного времени (10, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 1440 и 2880 мин), поддерживая постоянный уровень воды в емкости. По истечении заданного времени образцы извлекали из воды, производили взвешивание и вновь помещали в воду для продолжения эксперимента.

Радиусы капилляров рассчитывали по формуле (2.1):

$$r = \frac{4b\eta l}{\sigma \cos\theta} \cdot \frac{dl}{d\tau} \quad (2.1)$$

где l - длина столбика жидкости в капилляре, см; τ - время, сек; θ - краевой угол смачивания, град; r - радиус капилляра, см; $\gamma_{жс}$ - удельный вес впитываемой жидкости, г/см³; η - коэффициент вязкости (0,1 пз); g - ускорение силы тяжести; σ - поверхностное натяжение жидкости (73 дин/см); b - коэффициент пропорциональности капилляров (для огнеупорных керамических материалов равен 1,6; для керамического кирпича равен 2,0).

Высоту подъема воды по капиллярам (l) определяли по приросту веса образца по формуле (2.2):

$$l = \frac{\Delta W h}{W} \quad (2.2)$$

где W - объем полного капиллярного насыщения, см³; ΔW - прирост объема капиллярного водонасыщения за период времени, см³; h - высота образца, см.

Для вычисления значений $\frac{dl}{d\tau}$ необходимо построить графики в координатах: высота подъема воды по капиллярам l (см) от квадратного корня от времени $\sqrt{\tau}$ (сек). Зависимость $l - \sqrt{\tau}$ приобретает вид ломаной линии, состоящей из нескольких прямолинейных участков. На каждом участке отношение $\frac{dl}{d\tau}$ постоянно и определяет скорость впитывания воды в зависимости от преобладающего эффективного радиуса капилляра (рисунок 2.2).

Для вычисления радиусов капилляров в формулу (2.1) подставляем значения Δl и $\Delta \tau$, соответствующие данному отрезку ломаной линии, и получаем средние значения эффективных капилляров.

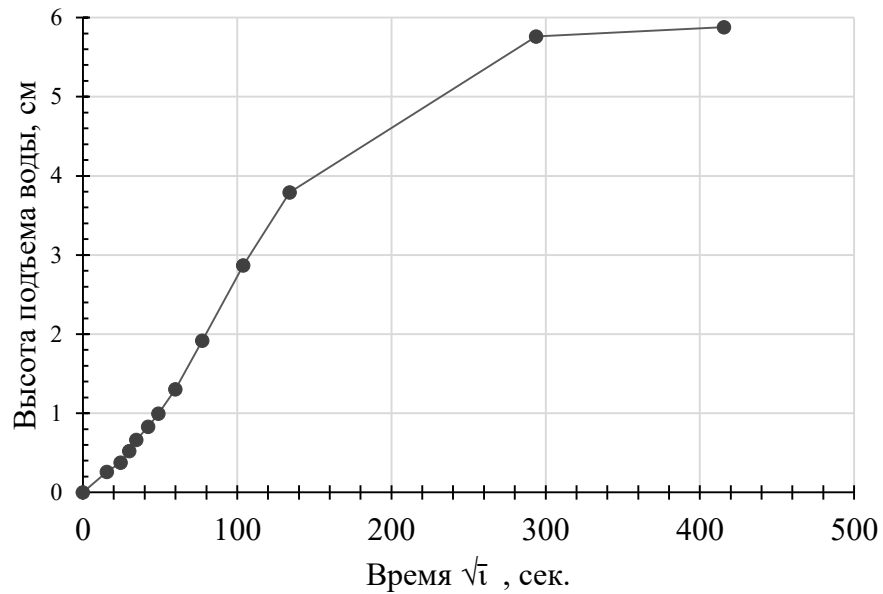


Рисунок 2.2 - Зависимость высоты впитывания воды керамическим материалом от времени $\sqrt{t}$, сек.

Капиллярные кривые представляют собой две - три отдельные части. Первая и вторые части кривой является линейной, как функция временного корня, а третья часть кривой показывает своего рода плато. Первая и вторая части кривой представляет водопоглощение за счет свободной пористости, открытой пористости для водяного капилляра. Вторая часть имеет меньший наклон и может связано с заполнением более мелких и прерывистых пор. Третья часть кривой возникает, когда свободная пористость материала насыщается и капиллярный подъем достигает вершины образца. Микропоры продолжают медленно заполняться, но более важного поглощения воды не происходит.

Процентное содержание капилляров [38] вычисляли по формуле (2.3):

$$П = \frac{l_1}{l_k} \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где $П$ – процентное содержание капилляров данного эффективного радиуса, %; l_1 – высота капиллярного водонасыщения образца, отсекаемая на ординате данным отрезком ломаной линии, см; l_k - высота полного насыщения образца, см.

Для исследования **кинетики водонасыщения** образцов количество поглощенной воды $C_{\text{кап}}$ - (%) вычисляли по формуле (2.4):

$$C_{\text{кап}} = \frac{(m_{\tau} - m_{\text{сх}})}{(m_{48} - m_{\text{сх}})} \cdot 100\% \quad (2.4)$$

где m_{τ} – масса образца через определенное время водонасыщения, г; $m_{\text{сх}}$ – масса сухого образца, г; m_{48} – масса образца через 2880 мин капиллярного водонасыщения, г.

Для исследования **кинетики водоотдачи** образцов водонасыщенные образцы подвергали сушке в сушильном шкафу при постоянной температуре 120 °С. Измерение количество испарившейся воды производили путем взвешивания через промежутки времени с шагом 15 минут до полного испарения находящейся в образце воды. Максимальное время водоотдачи для всех образцов составило 12 ч. Количество испарившейся воды $C_{\text{исп}}$ - (%) вычисляли по формуле (2.5):

$$C_{\text{исп}} = \frac{(m_{48} - m_{\tau})}{(m_{48} - m_{\text{сх}})} \cdot 100\% \quad (2.5)$$

где m_{48} – масса образца через 2880 мин капиллярного водонасыщения, г; m_{τ} – масса образца через определенное время сушки, г; $m_{\text{сх}}$ – масса сухого образца, г.

Коэффициент водонасыщения и водоотдачи (K) рассчитывали, как результат частного чисел количества поглощенной воды и количества испарившейся воды в фиксированных точках от времени водонасыщения и водоотдачи по формуле (2.6):

$$K = \frac{C_{\text{кап}}}{C_{\text{исп}}} \quad (2.6)$$

где $C_{\text{кап}}$ – количество поглощенной воды в материале при капиллярном водонасыщении при 5% (2,4 ч.), 10% (4,8 ч.) и 20% (9,6 ч.) от времени полного водонасыщения; $C_{\text{исп}}$ – количество испарившейся воды в материале в процессе сушки при 5% (0,6 ч.), 10% (1,2 ч.) и 20% (2,4 ч.) от времени сушки.

2.2. Объекты исследований и анализ их свойств

В качестве исходных сырьевых материалов использовали следующие глины: Курдюмовская (Донецкая область), Чибисовская (Липецкая область), Лебединская (Белгородская область), Хмелевская (Белгородская область), а также Саздинская (Актюбинская область), представленная тремя различными участками (№1, №2 и №3).

В качестве отощающего материала использовался кварцевый песок с различным модулем крупности. Для создания составов с тонкой фракцией применялся песок Первомайского месторождения, а для составов с крупной фракцией – песок Вольского месторождения. Использование песка различного модуля крупности позволило исследовать влияние гранулометрического состава на свойства керамического материала.

Модуль крупности кварцевого песка – характеристика песка по крупности, определяемая по результатам просеивания песка на стандартном наборе сит. Модуль крупности ($M_{кр}$) рассчитан согласно зерновому составу песка (таблица 2.1).

Таблица 2.1 - Зерновой состав песка кварцевого песка

Материал	Содержание фракций с размерами частиц в (%), мм				
	0,63-0,8	0,63-0,315	0,315-0,16	0,16-0,05	< 0,05
Песок мелкий	4,36	18,3	61,2	18,7	0,4
Песок крупный	63,0	37,0	-	-	-

Определения модуля крупности кварцевого песка по полному остатку на сите №063 согласно ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ» приведен в таблице 2.2.

Согласно ГОСТ 8736-2014 песок Первомайского месторождения характеризуется значениям модуля крупности 1,0-1,5, Вольского месторождения - 2,5-3,0.

Таблица 2.2 - Модуль крупности кварцевого песка согласно ГОСТ 8736-2014

Группа песка	Полный остаток на сите 0,63 (%), мм	Полный остаток на сите 0,63 (%), согласно ГОСТ	Основная фракция, мм	Модуль крупности, $M_{кр}$
Песок очень мелкий	4,36	до 10	0,1 - 0,3	1,0 - 1,5
Песок крупный	63,0	45 - 65	0,63-0,8	2,5 – 3,0

В рамках исследования был определен *гранулометрический состав* глинистой фракции глин, отобранных из Курдюмовского, Чибисовского, Лебединского, Хмелевского и Саздинского месторождений.

На основании интегральных кривых исследуемых глин (рисунок 2.3-2.6) был определен гранулометрический анализ исследуемых глин (таблица 2.3).

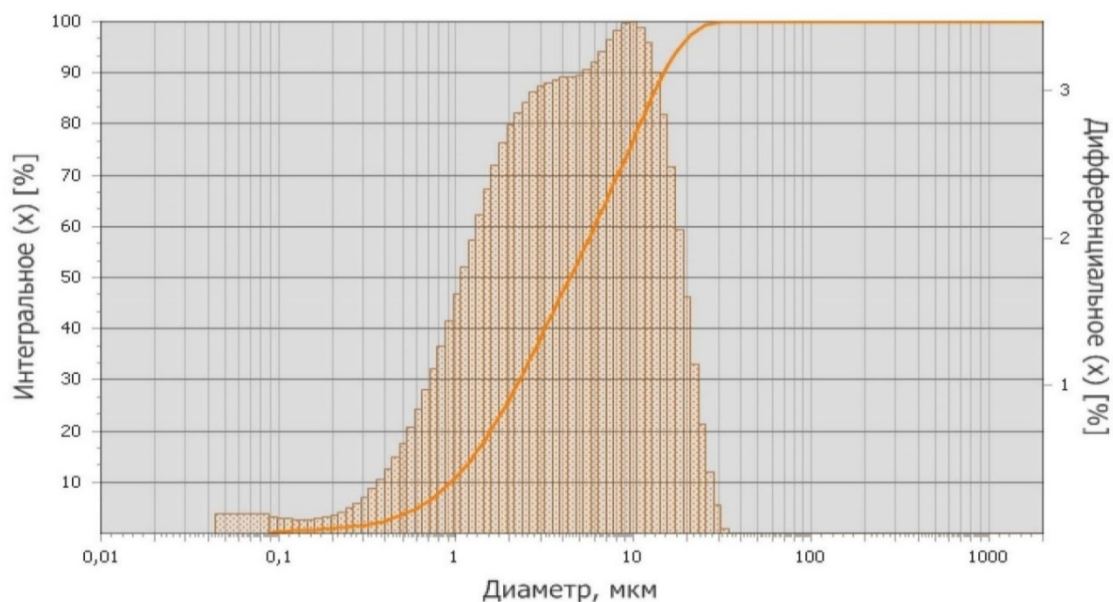


Рисунок 2.3 - Интегральные кривые распределения частиц и гистограммы дифференциального распределения фракций глинистой суспензии Курдюмовской глины по размерам

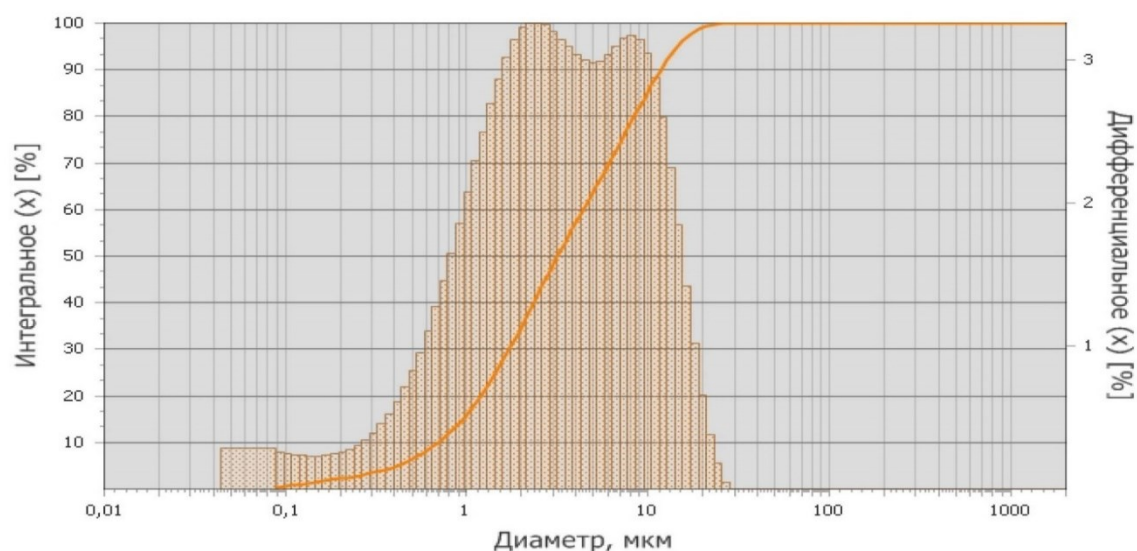


Рисунок 2.4 - Интегральные кривые распределения частиц и гистограммы дифференциального распределения фракций глинистой суспензии Чибисовской глины по размерам

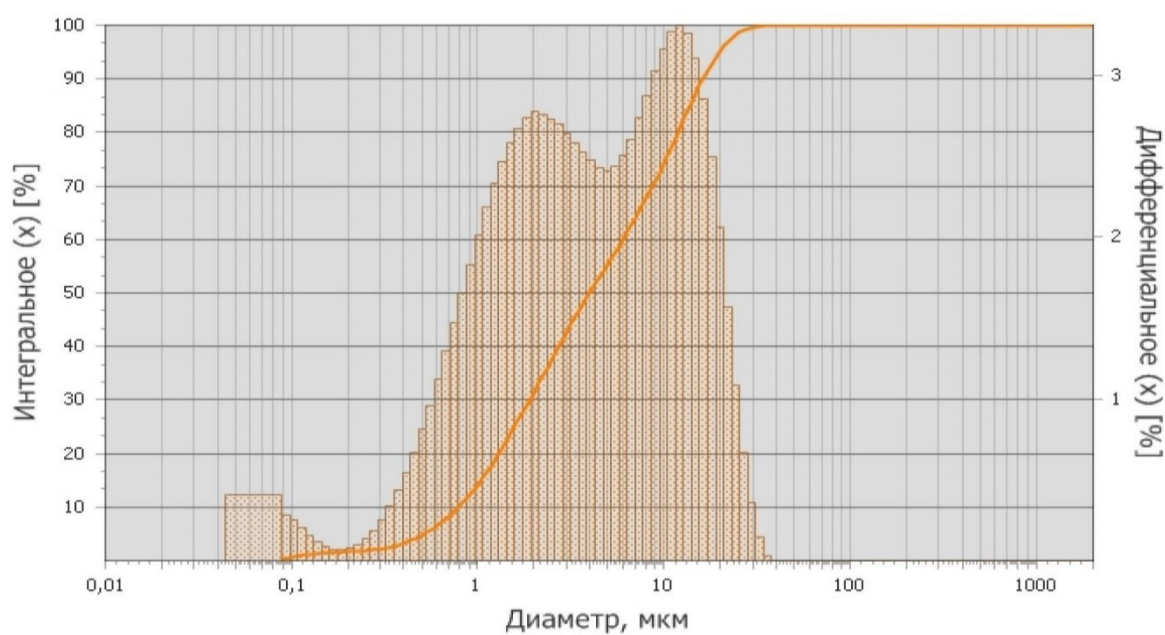


Рисунок 2.5 - Интегральные кривые распределения частиц и гистограммы дифференциального распределения фракций глинистой суспензии Лебединской глины по размерам

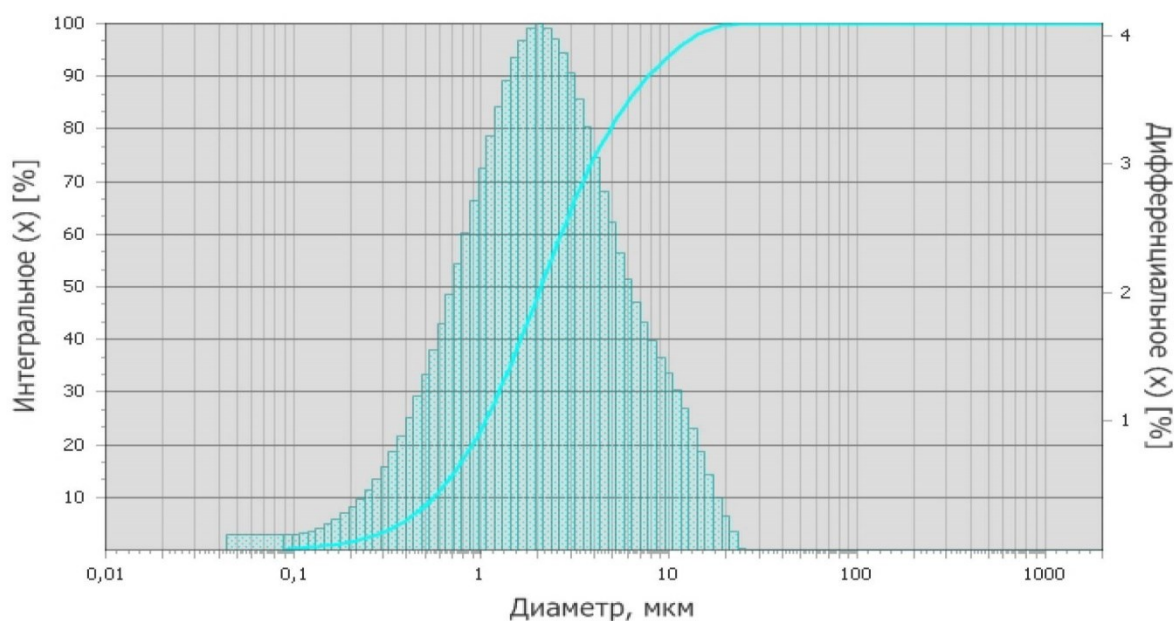


Рисунок 2.6 - Интегральные кривые распределения частиц и гистограммы дифференциального распределения фракций глинистой суспензии Хмелевской глины по размерам

Таблица 2.3 - Гранулометрический состав глинистой фракции

Месторождение	Удельная поверхность, $\text{см}^2/\text{см}^3$	Пылеватая фракция Более 5 мкм, %	Глинистая фракция, %	
			Менее 5 мкм	Менее 1 мкм
Курдюмовское	30301	44	45	11
Чибисовское	42706	35	49	16
Лебединское	36840	43	42	15
Хмелевское	50190	18	58	24
Саздинское №1	38158	47	42	11
Саздинское №2	44102	30	51	19
Саздинское №3	33248	55	37	8

Анализ данных, представленных в таблице 2.3, выявил различия в гранулометрическом составе исследованных глин. Установлено, что глина Хмелевского месторождения характеризуется наибольшей удельной поверхностью ($50190 \text{ см}^2/\text{см}^3$), а глина Курдюмовского месторождения – наименьшей

(30301 см²/см³). Максимальное содержание глинистой фракции (частицы менее 5 мкм) отмечено для глины Хмелевского месторождения (58%), минимальное – для глины Саздинского месторождения (участок №3, 37%).

Наилучшими показателями по содержанию глинистой фракции до 5 мкм обладает Хмелевская глина. Как видно из рисунка 2.6, содержание глинистой фракции составляет около 60%, что позволяет ее рекомендовать для получения стеновой керамики с высокими эксплуатационными показателями.

Процент диаметра глинистых частиц находящийся ниже значения персентилья представлен в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Процент диаметра глинистых частиц, находящийся ниже значения персентилья

Персентиль, %	Диаметр глинистых частиц, мкм			
	Курдюмовская глина	Чибисовская глина	Лебединская глина	Хмелевская глина
5	0,6	0,41	0,52	0,37
10	0,94	0,7	0,79	0,56
25	1,9	1,44	1,57	1,07
50	4,38	3,17	3,99	2,07
75	9,4	7,18	10,17	4,06
90	14,82	11,69	16,22	7,73
95	18,17	14,47	19,78	10,83
99	24,33	19,71	26,27	16,65

Анализируя данные изменения диаметра глинистых частиц в статистике, исходя из таблицы 2.4, 99 % частиц Хмелевской глины представлены диаметром менее 16,65 мкм, Чибисовской – менее 19,71 мкм, Курдюмовской и Лебединской менее 24-26 мкм.

Химический состав глинистого сырья представлен в таблице 2.5. Согласно ГОСТ 9169-2021 по содержанию Al₂O₃, все глины относятся к полукислым (содержание Al₂O₃ от 14 до 28 %). По содержанию красящих оксидов (Fe₂O₃+ TiO₂) глина Курдюмовского месторождения относится к глинам со средним содержанием, глины остальных месторождений, относится к глинам с высоким содержанием красящих оксидов.

Таблица 2.5 - Химический состав исследуемых глин

Название глин	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	ппп
Курдюмовская	68,77	21,76	0,66	1,18	0,14	0,8	1,91	0,64	4,14
Чибисовская	63,67	23,13	2,69	0,93	0,23	0,75	1,55	0,21	6,84
Лебединская	66,55	15,63	3,76	0,77	0,71	2,15	2,02	0,53	7,88
Хмелевская	51,0	21,34	6,61	0,77	2,16	4,9	3,13	1,19	8,9
Саздинская №1	56,99	18,06	11,46	-	1,08	0,88	0,34	2,49	8,7
Саздинская №2	61,00	17,83	7,45	-	1,22	1,35	0,49	2,29	8,36
Саздинская №4	53,56	21,10	11,23	-	1,08	0,67	0,74	1,34	10,28

Саздинские глины участков №1, №3 характеризуются весьма значительным содержанием оксида железа, которое достигает до 12%. Потери массы при прокаливании в данных глинах изменяются от 4,1 до 10,3 %.

Результаты исследования *минералогического состава глинистого сырья* представлены на рисунках 2.7 – 2.13.

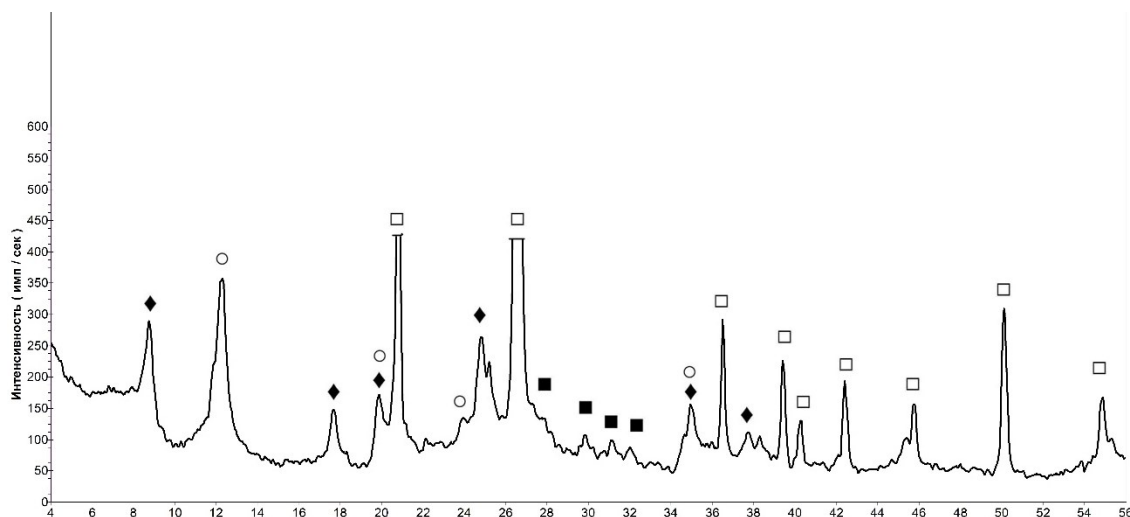


Рисунок 2.7 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма глины Курдюмовского месторождения:

○ – каолинит, ◆ - иллит, ■ – полевые шпаты, □ – кварц

Анализ дифрактограммы глины Курдюмовского месторождения (рисунок 2.7) выявил наличие следующих глинистых минералов: каолинита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и иллита ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). В качестве примесей идентифицированы полевые шпаты ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и кварц ($\beta\text{-SiO}_2$) [129 - 130].

В глине Лебединского месторождения (рисунок 2.8) преобладающим глинистым минералом является монтмориллонит ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), второстепенными – каолинит и иллит. В качестве примесей идентифицированы полевые шпаты и β -кварц.

Анализ дифрактограммы глины Чибисовского месторождения (рисунок 2.9) преобладающим глинистым минералом является монтмориллонит ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), второстепенными – каолинит и

иллит. В качестве примесей идентифицированы полевые шпаты, гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, β -кварц.

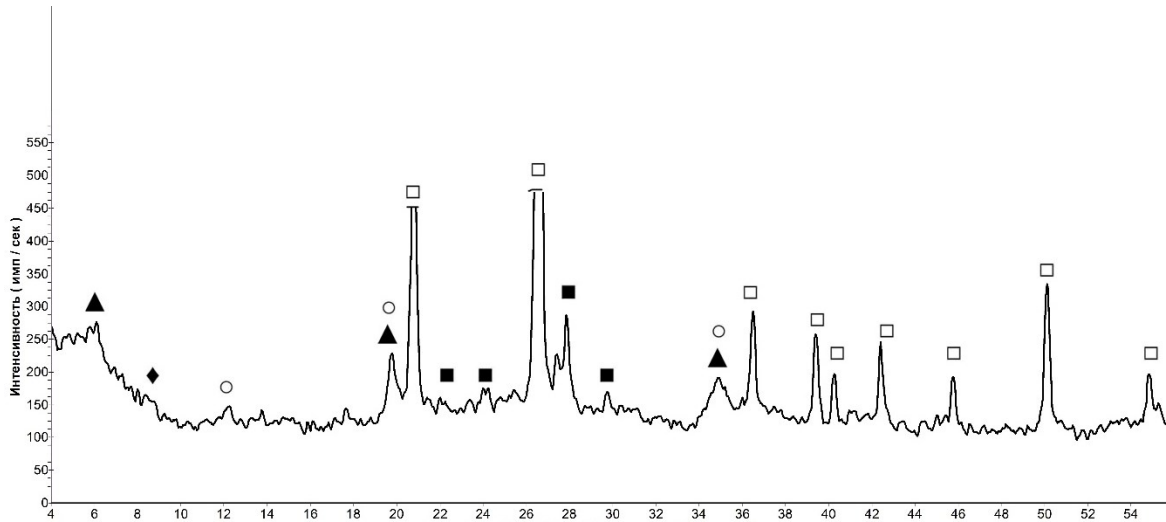


Рисунок 2.8 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма глины

Лебединского месторождения: □ – кварц,

▲ - монтмориллонит, ○ – каолинит, ◆ - иллит, ■ – полевые шпаты

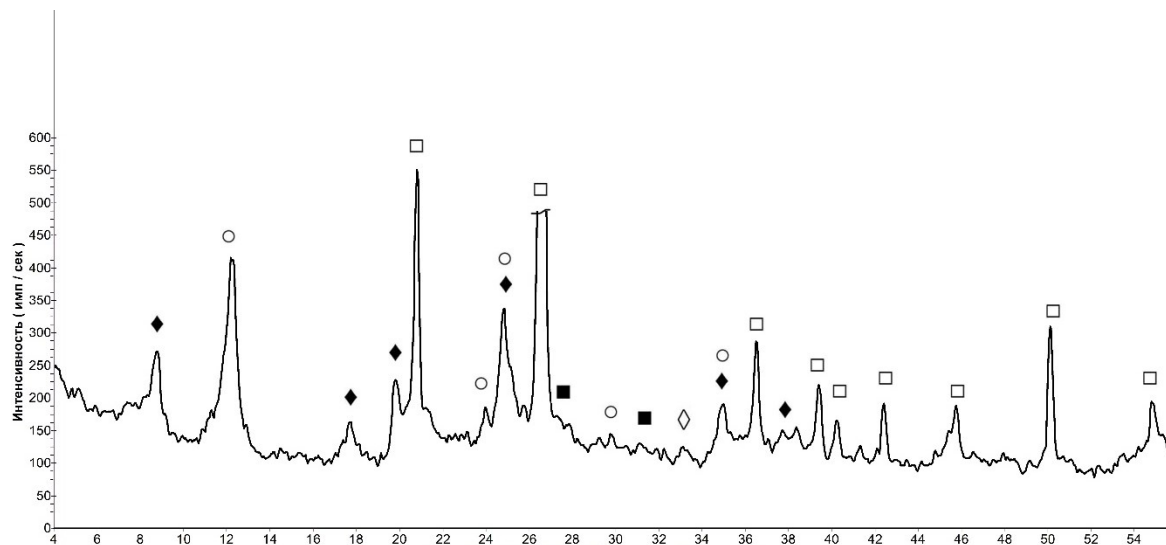


Рисунок 2.9 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма глины

Чибисовского месторождения: □ – кварц,

○ – каолинит, ◆ - иллит, ■ – полевые шпаты, ◇ - гематит

Результаты рентгенофазового анализа глины Хмелевского месторождения (рисунок 2.10) показали наличие железистого минерала из подгруппы монтмориллонита – нонтронита ($\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$),

наряду с каолинитом и иллитом. Помимо этого, в составе глины идентифицированы примеси: полевые шпаты ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), гетит $FeO(OH)$, доломит ($CaMg(CO_3)_2$), кальцит $CaCO_3$ и β -кварц.

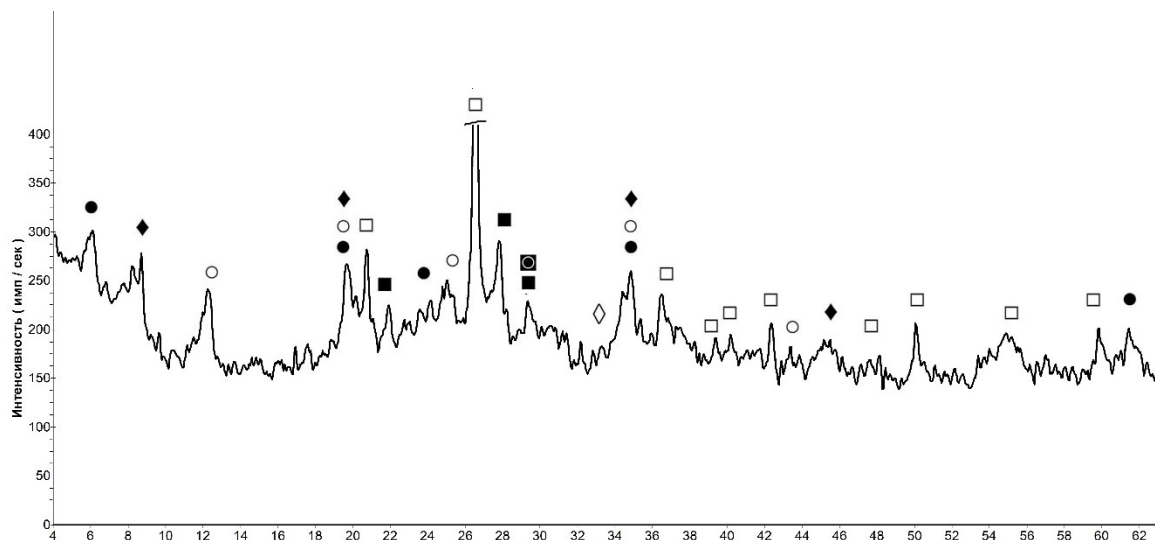


Рисунок 2.10 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма глины

Хмелевского месторождения: ● – нонтронит, ○ – каолинит,

◆ - иллит, ■ – полевые шпаты, ◼ - кальцит, доломит, ◇ - гематит, □ – кварц

Результаты рентгенофазового анализа глин Саздинского месторождения представлены на рисунках 2.11 - 2.13. Глина Саздинского месторождения участка №1 (рисунок 2.11) относится к каолинит-монтмориillonитовому типу и содержит гидрослюда, полевые шпаты, гематит и кварц в качестве примесей.

Глина, отобранная на участке №2 (рисунок 2.12), характеризуется повышенным содержанием монтмориillonита. Минералогический состав представлен преимущественно каолинитом и монтмориillonитом, с незначительным содержанием иллита. Классифицируется как каолинит-монтмориillonитовая глина.

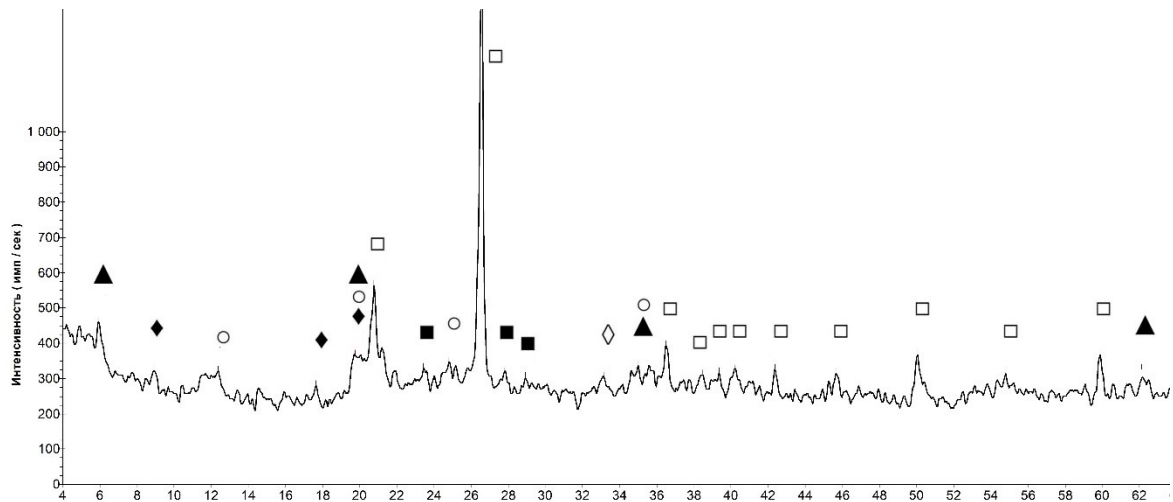


Рисунок 2.11- Порошковая рентгеновская дифрактограмма глины Саздинского месторождения, участок №1: □ – кварц, ▲ - монтмориллонит, ○ – каолинит, ◆ - иллит, ■ – полевые шпаты, ◇ - гематит

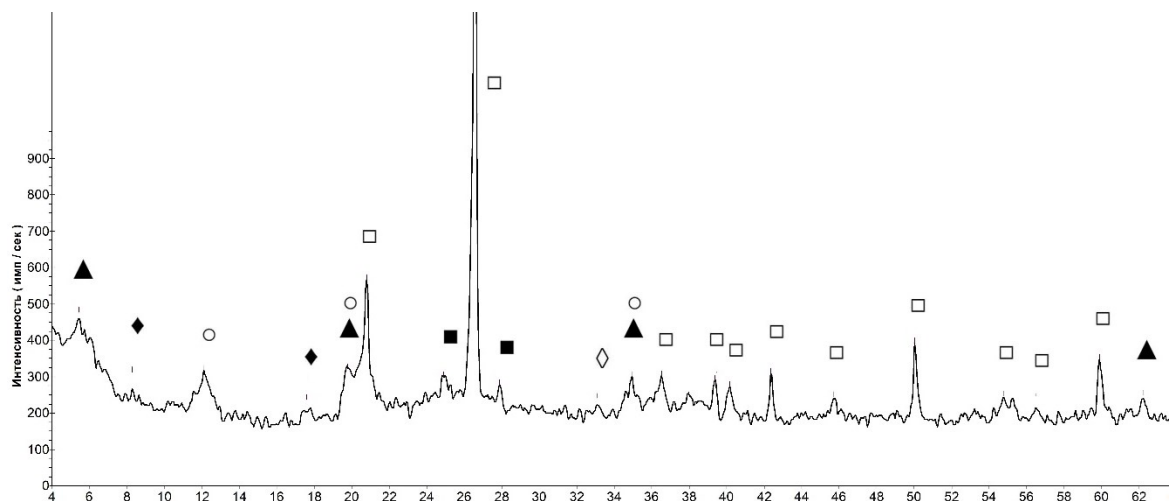


Рисунок 2.12 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма глины Саздинского месторождения, участок №2: □ – кварц, ◇ - гематит, ▲ - монтмориллонит, ○ – каолинит, ◆ - иллит, ■ – полевые шпаты

В глине участка №3 (рисунок 2.13) доминирует каолинит, а иллит и монтмориллонит присутствуют в меньших количествах.

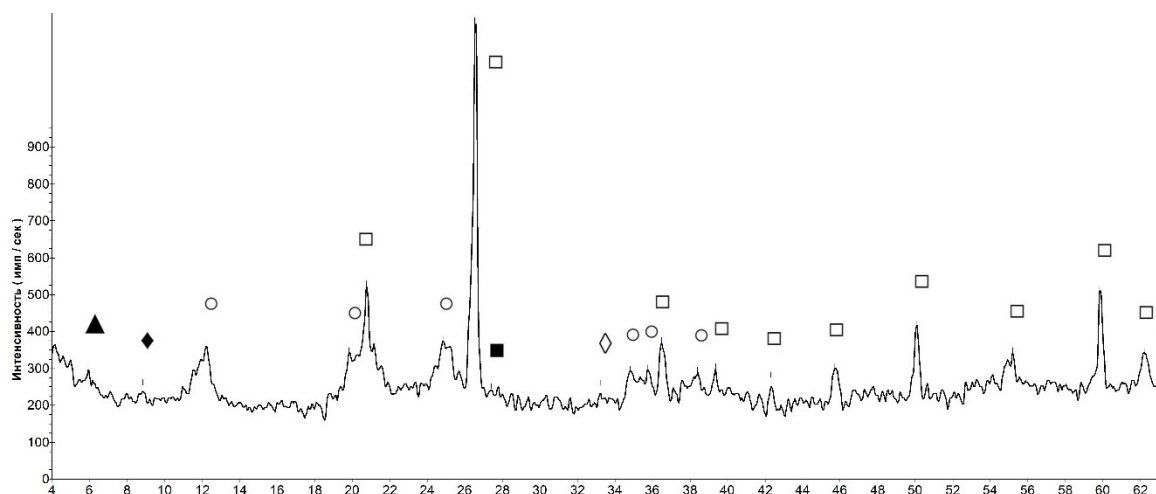


Рисунок 2.13 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма глины Саздинского месторождения, участок №3: ▲ - монтмориллонит, ○ – каолинит, ◆ - иллит, ■ – полевые шпаты, ◇ - гематит, □ – кварц

При термической обработке глин происходят физические и химические процессы [131], сопровождающиеся выделением и поглощением тепла, что отражается в виде эндотермических и экзотермических эффектов на термограммах (таблица 2.6).

Таблица 2.6 - Характер физических и химических превращений

Вид превращений	Тепловой эффект	
	Эндотермический	Экзотермический
Физические		
Изменение кристаллической структуры	+	+
Плавление	+	-
Испарение	+	-
Химические		
Разложение	+	-
Дегидратация	+	-
Окисление в газовой среде	-	+
Реакция окисления-восстановления	+	+
Твердофазовая реакция	+	+

Примечание: «+» - наличие; «-» - отсутствие эффекта.

Каждый глинистый минерал характеризуется строго определенным эндо- и экзотермическими эффектами различной интенсивностью. Интервал эндо- и экзотермических эффектов в основном связан со степенью кристалличности, которая характеризуется, например, для каолинита, индексом Хинкли [131].

На смещение в область высоких или низких температур, также существенное влияние оказывает скорость нагрева материала. С увеличением скорости нагрева эндо и экзо эффекты смещаются в область высоких температур. Так, например, для каолинита скорость с 10 до 50°С/мин эндо и экзо эффекты смещаются на десятки градусов в область высоких температур. [132].

Данные эндотермических и экзотермических эффектов глинистых минералов представлены в таблице 2.7 [133 - 134].

Результаты исследования глинистого сырья методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), представленные в виде термограмм на рисунках 2.7 – 2.13. Данные термического анализа полностью согласуются с результатами рентгенофазового анализа (РФА).

Результат исследования ДСК каолинит-гидрослюдистой глины Курдюмовского месторождения представлен на рисунке 2.14. На температурной кривой эндотермический эффект при 487°С связан с процессами дегидратации каолинита. При этом происходит потеря ОН-воды решётки и частично начинает изменяться структура. Потеря массы при этой температуре на термогравиметрической кривой составляет 3%. Незначительный эндо эффект по интенсивности в районе 567°С связан с дегидратацией иллита. Данный пик обусловлен потерей каолинитом гидроксильной воды, которая составляет 1,3%. Разрушение структуры гидрослюды наблюдается при эндотермическом эффекте в интервале температур 870 – 970 °С с максимумом при $t = 939,0$ °С. Экзотермическая реакция при температуре около 1020°С связана с перекристаллизацией аморфных продуктов разрушения иллита и с процессом образования новых кристаллических фаз.

Таблица 2.7 - Данные по ДТА глинистых минералов

Глинистый минерал	Эндотермический эффект			Экзотермический эффект		
	температура, °С	интенсивность пика	интерпретация	температура, °С	интенсивность пика	интерпретация
1	2	3	4	5	6	7
Каолинит	105-115	малая	адсорбированная вода	980-990	очень высокая	образование новой кристаллической фазы - муллита
	550-600	высокая	удаление химически связанной воды			
Иллит	110-125	умеренная	адсорбированная вода	940-950	средняя	образование новой кристаллической фазы - шпинели
	540-580	малая	удаление гидроксильной воды			
	890-910	умеренная	разрушение решетки			
Монтмориллонит	130-160	высокая	удаление межслоевой воды	900-920	малая	образование новой кристаллической фазы - шпинели
	680-710	умеренная	удаление гидроксильной воды			
Нонтронит	50-250	высокая	удаление межслоевой воды	800-900	средняя	образование новой кристаллической фазы - шпинели
	400-550	умеренная	удаление конституционной воды из октаэдрических слоев			
	750-950	слабая	удаление конституционной воды из тетраэдрических слоев			

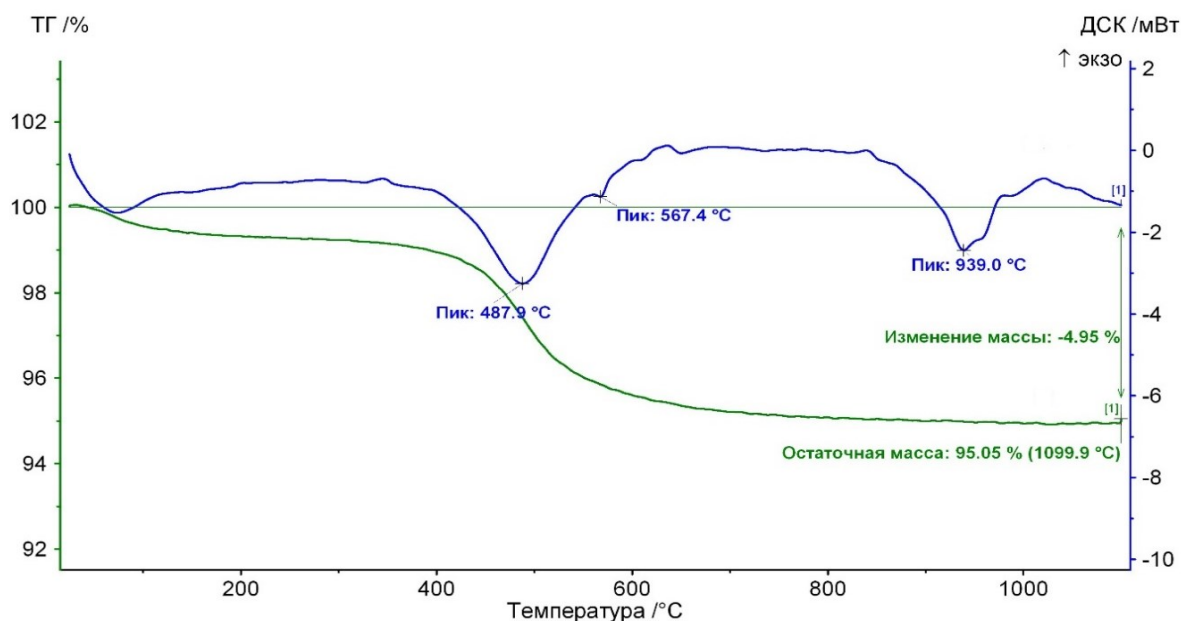


Рисунок 2.14 - Термограмма Курдюмовской глины

На рисунке 2.15 представлены результаты дифференциально-термического анализа Чибисовской, каолинит-гидрослюдистой глины. Не ярко выраженный эндотермический эффект дегидратации иллита при 568 °C (потеря массы 2,3%) связан с наложением сильного эндотермического эффекта каолинита при 485 °C (потеря массы 2%). В интервале 880 – 980 °C с максимумом при $t = 944,8$ °C наблюдается достаточно интенсивный экзотермический эффект, который может характеризовать как метакаолинит, так и иллит в связи с наложением данных эффектов и образованием новых фаз.

Результаты Лебединской, монтмориллонитовой глины с примесью каолинита и иллита представлены на рисунке 2.16. Эндотермический эффект высокой интенсивности при 716 °C связан с удалением конституционной воды из структуры минерала Al-монтмориллонитовой группы, содержащих незначительное количество железа и магния, и нехарактерная для нонтронита. Аналогичные незначительные по интенсивности эндотермические эффекты при 460 и 570 °C характеризуют дегидратацию каолинита и иллита, соответственно.

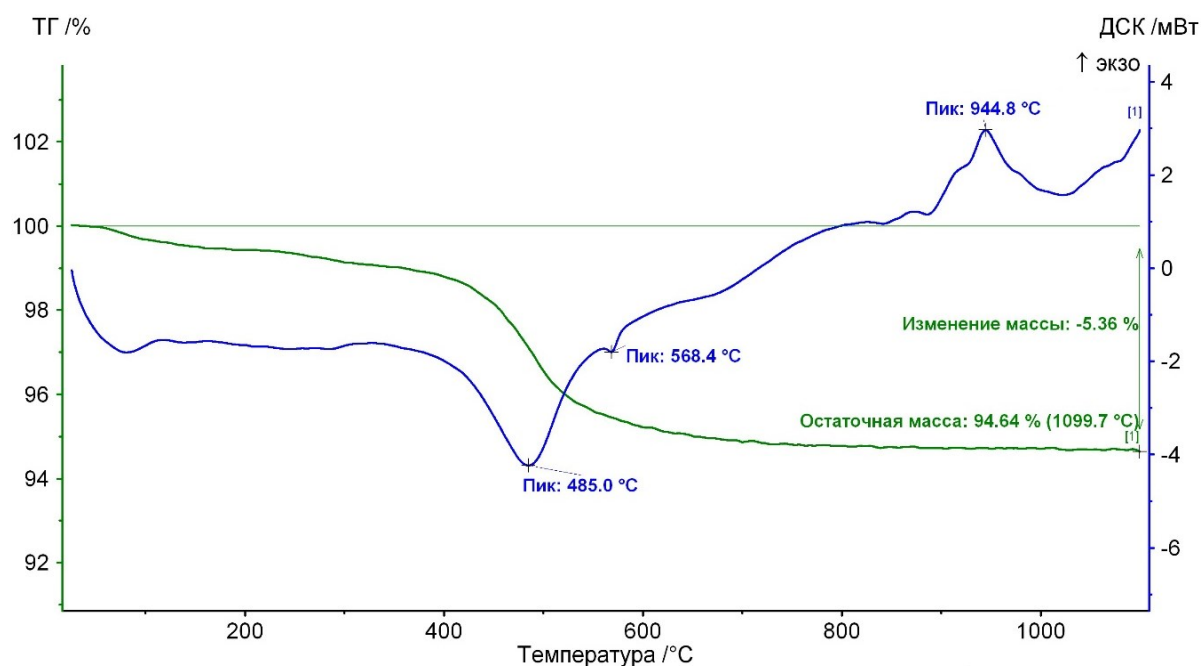


Рисунок 2.15 - Термограмма Чибисовской глины

Многоступенчатые экзотермические эффекты при 920-990 °C связаны с физико-химическими процессами в глинистых минералах в смеси монтмориллонита, каолинита и иллита. Потеря массы на термогравиметрической кривой Лебединской глины составляют 8,64%.

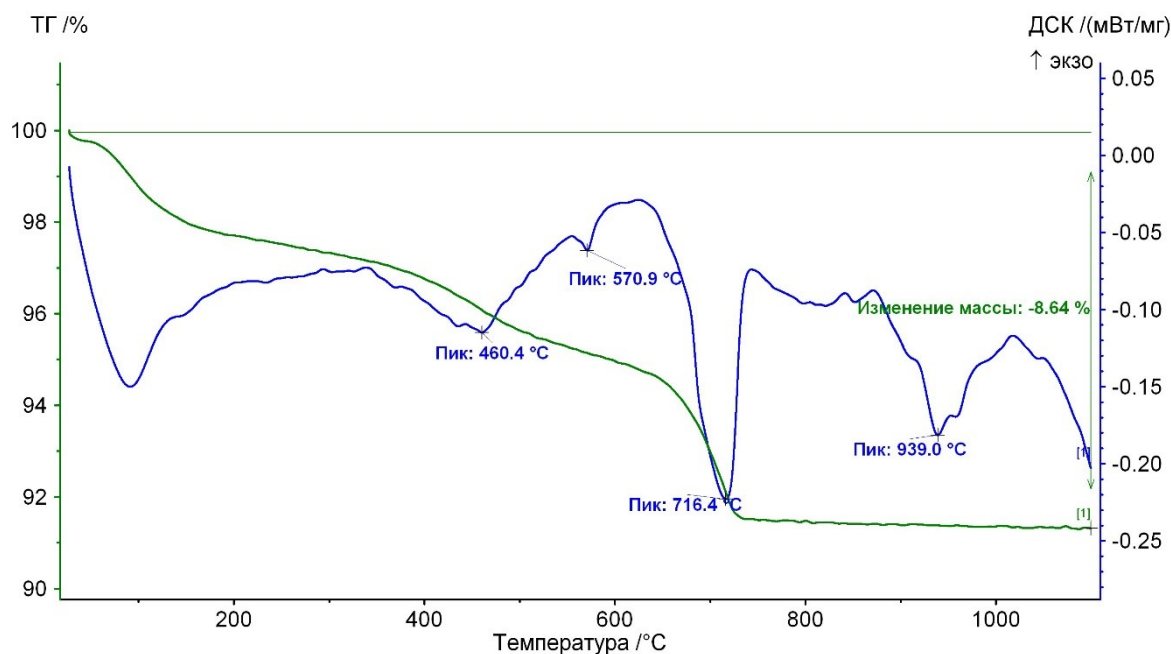


Рисунок 2.16 - Термограмма Лебединской глины

Результаты исследования Хмелевской, монтмориillonит-гидрослюдистой глины представлены на рисунке 2.17.

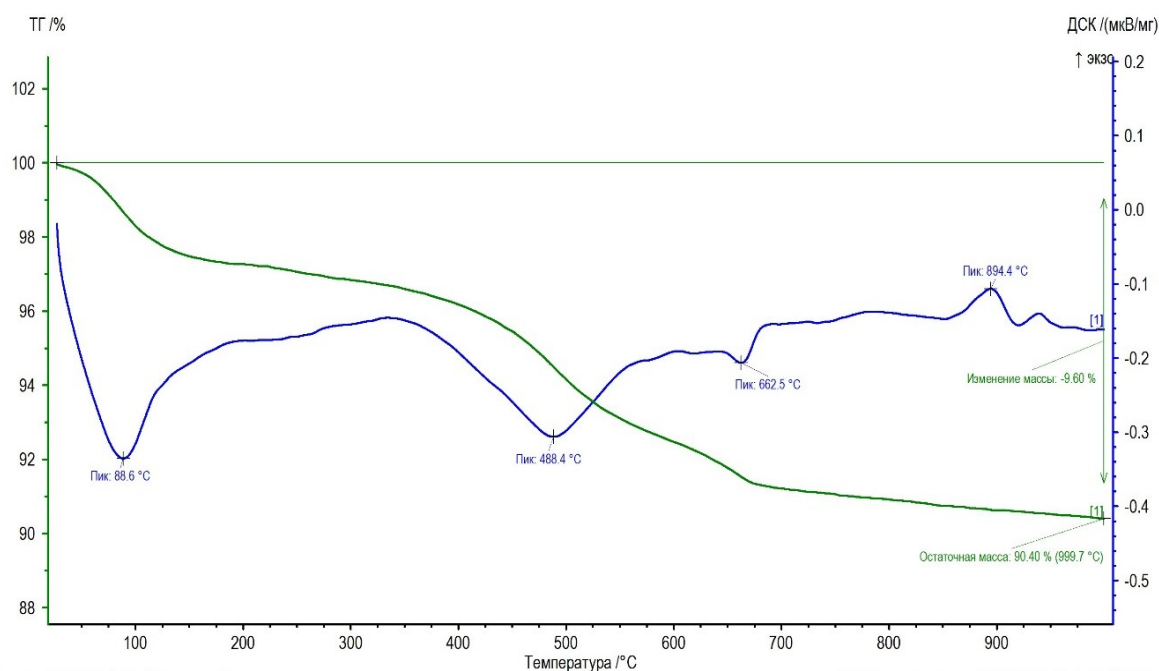


Рисунок 2.17 - Термограмма Хмелевской глины

Данные ДСК свидетельствуют о преобладании в глине железосодержащего минерала монтмориillonита - нонтронита. Для нонтронита характерна термограмма с тремя последовательно ослабевающими эндоэффектами: первый, интенсивный, низкотемпературный эффект (с максимумом при $t = 82,7^{\circ}\text{C}$), отвечает выделению адсорбционной и межпакетной воды, а два последующих (с максимумом при $t = 485^{\circ}\text{C}$; $t = 662^{\circ}\text{C}$) – удалению конституционной гидроксильной воды. Довольно значительная глубина пика в Хмелевской и Лебединской глинах в интервале температур 80-100°C связана в большей степени с потерей молекулярной межпакетной воды минерала монтмориillonита. Экзотермический пик при 895°C отвечает образованию новой фазы со структурой шпинели. Потеря массы на термогравиметрической кривой Хмелевской глины составляет 9,6 %.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии глин Саздинского месторождения участков №1, №2 и №3 (рисунок 2.18 - 2.20), выявили различия в глубине эндотермических эффектов в температурном

интервале 400 – 575°C. Увеличение глубины эндоэффекта свидетельствует о более совершенной кристаллической структуре каолинита [134]. Наибольшая амплитуда эндоэффекта наблюдается для глины участка №3, что подтверждает наиболее упорядоченную структуру каолинита в данной глине. Интенсивные экзоэффекты при температурах 954°C и 962°C (рисунок 2.18, 2.20) подтверждает, что каолинит обладает высокой дисперсностью и упорядоченностью структуры исходного минерала, приводящий к образованию муллита. Наличие экзотермического эффекта при более низкой температуре 892°C в глине участка №2 свидетельствует о преобладании в ней монтмориллонита, который претерпевает термическое разложение с образованием новой кристаллической фазы – шпинели.

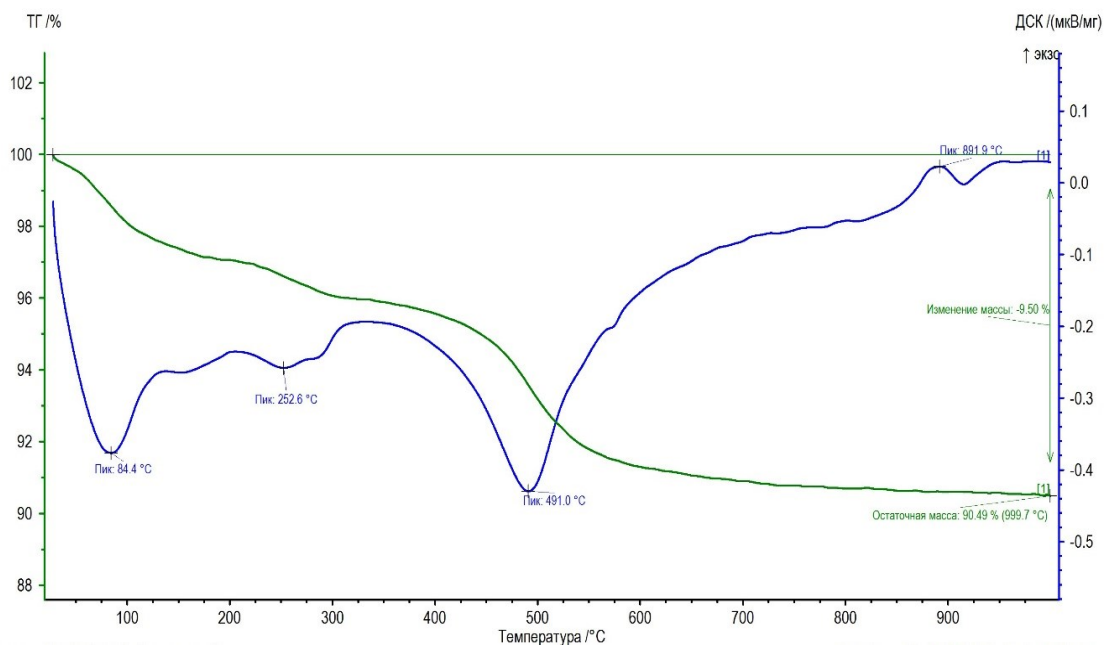


Рисунок 2.18 - Термограмма Саздинской глины участка №1

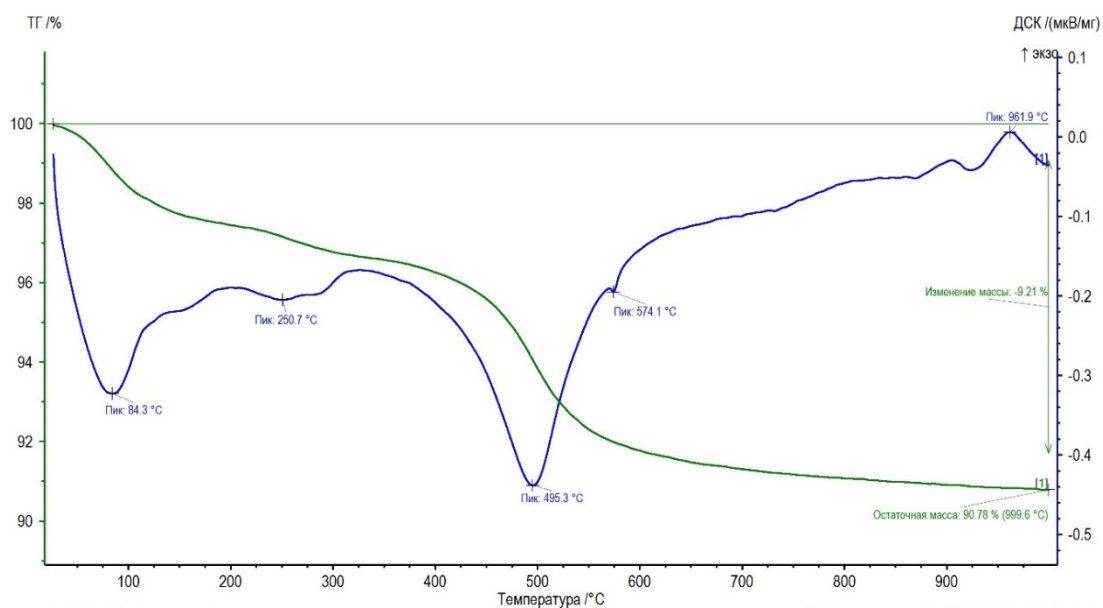


Рисунок 2.19 - Термограмма Саздинской глины участка №2

Дополнительный эндотермический эффект, наблюдаемый при температурах в интервале 250-259°C и связанный с удалением сорбированной воды, служит подтверждением высокой удельной поверхности каолинита, присутствующего в исследуемых глинах.

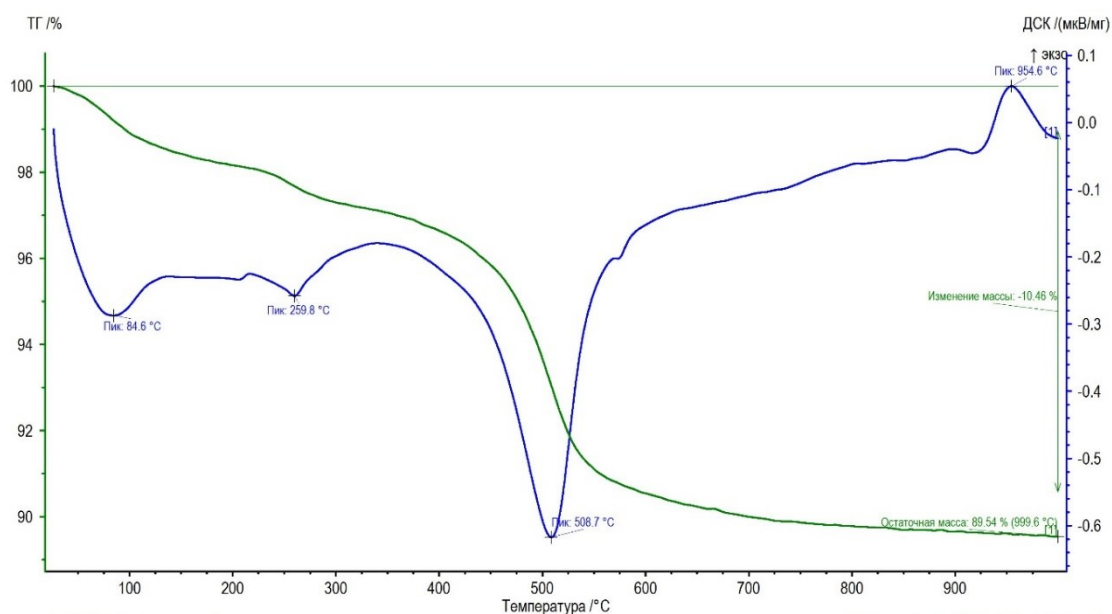


Рисунок 2.20 - Термограмма Саздинской глины участка №3

В результате комплексных исследований, которые состоят из количественного химического, рентгенофазового и дифференциально-термического анализов был рассчитан *минералогический состав* [135 - 136] глинистого сырья (таблица 2.7). Расчет минералогического состава сырья на примере Чибисовской глины приведен в приложении А.

Результаты исследований технологических свойств глинистого сырья: формовочной влажности, пластических свойств сырья, коэффициента чувствительности к сушке, воздушной усадки представлены в таблице 2.8.

По величине пластичности глины Курдюмовского и Хмелевского месторождений – к среднепластичным глинам, а глины Чибисовского и Лебединского месторождений – к умереннопластичным. Глина Саздинского месторождения трех участков относится к высокопластичному сырью и характеризуется числом пластичности в интервале 29-33.

Для Курдюмовской, Чибисовской и Лебединской глин формовочная влажность не превышает 20%. Для глины Саздинского месторождения формовочная влажность лежит в интервале 21-25%. Наибольшей формовочной влажностью обладает глина Хмелевского месторождения.

Таблица 2.8 - Технологические свойства глинистого сырья

Месторождение глин	Воздушная усадка, %	Число пластичности	Формовочная влажность, %	Коэффициент чувствительности к сушке
Курдюмовское	4,8	15	19,0	0,42
Чибисовское	4,3	14	17,0	0,47
Лебединское	7,4	13	19,3	0,96
Хмелевское	8,9	18	25,0	1,8
Саздинское №1	8,5	29	22	1,1
Саздинское №2	9,8	33	25	1,6
Саздинское №4	7,9	25	19	0,6

Таблица 2.7 - Расчетный минералогический состав глин

Наименование минералов	Массовое содержание, %						
	Курдюмов- ская	Лебединская	Чибисовская	Хмелевская	Саздинская №1	Саздинская №2	Саздинская №4
Иллит	21,23	7,33	14,89	21,23	3,77	5,58	8,21
Монтмориллонит	-	20,23	1,62	-	9,15	14,22	7,07
Каолинит	32,03	12,3	40,51	17,33	21,52	16,03	31,61
Нонтронит	-	-	-	20,61	-	-	-
Анортит	0,74	3,77	1,26	4,96	5,66	6,43	5,66
Альбит	5,66	4,82	1,8	10,14	22,21	20,55	11,94
Ортоклаз	-	8,87	1,02	5,91	-	-	-
Кальцит, Доломит	-	-	-	5,91	-	-	-
Гетит, Лимонит, Гематит	0,46	2,56	2,73	1,27	13,43	8,77	13,2
Свободный кремнезем	39,88	40,13	36,18	12,64	24,28	28,41	22,31
Сумма минералов	100	100	100	100	100	100	100

По величине воздушной усадки минимальное значение имеют глины Курдюмовская и Чибисовская 4-5%, остальные глины характеризуются высоким значением воздушной усадки в пределах 7,5-9,0 %.

По величине пластичности глины Курдюмовского и Хмелевского месторождений – к среднепластичным глинам, а глины Чибисовского и Лебединского месторождений – к умереннопластичным. Глина Саздинского месторождения трех участков относится к высокопластичному сырью и характеризуется числом пластичности в интервале 29-33.

Для Курдюмовской, Чибисовской и Лебединской глин формовочная влажность не превышает 20%. Для глины Саздинского месторождения формовочная влажность лежит в интервале 21-25%. Наибольшей формовочной влажностью обладает глина Хмелевского месторождения.

По коэффициенту чувствительности к сушке все глины, исключая Хмелевскую и Саздинскую участка №2, можно отнести к малочувствительным к сушке ($KЧС < 1$). В Хмелевской и Саздинской глины участка №2 содержание глинистой фракции достигает 70%-80%, что придает глине высокочувствительность к сушке ($KЧС > 1,5$).

С целью исследования *запесоченности* исследуемых глин, глины были отмыты по стандартной методике согласно Гост 21216-2014 на сите № 0063. Результаты исследований показали, что содержание остатка на сите в Курдюмовской глине составляет – 5,0%, Чибисовской -8%, Лебединской – 4,0%, Хмелевской – 2,3%, в Саздинских глинах остаток менее 1,5 %.

При проведении экспериментальных исследований подготовку сырьевых материалов осуществляли следующим образом:

1. Сушка сырья, измельчение в бегунах сухого помола до прохода через сито № 0,63;
2. Изучение структурно-текстурных особенностей и эксплуатационных свойств осуществляли на образцах в форме кубиков 50×50×50 мм и балок – 60×15×10 мм, полученных пластическим и полусухим методом формования.

3. При пластическом способе формования усредненную массу увлажняли до оптимальной формовочной влажности. Полученная однородная масса вылеживалась в течении 3 суток в эксикаторе, затем масса для пластичного формования тщательно отбивалась для равномерного распределения влаги и выхода воздуха из массы. Изготавливали образцы в специальных металлических формах, воздействуя несколькими частыми ударами средней силы по поверхности поршня формы киянкой из твёрдой резины, в лабораторных условиях добивались имитации работы пресса для формования на производстве.

4. При полусухом способе формования из молотого сухого порошка методом пульверизации готовился пресс-порошок. Влажность пресс-порошка составила 8-12%. Увлажнённый пресс-порошок протирался через сито с диаметром отверстий 3 мм, тем самым был имитирован процесс грануляции. Формовали образцы на гидравлическом лабораторном прессе с использованием двухступенчатого режима прессования: первое удельное давление 50 кгс/см^2 и максимальное - 300 кгс/см^2 .

5. Сушка образцов в естественных условиях и затем в сушильном шкафу при 100°C до остаточной влажности сырца не более 1%.

2.3. Методология диссертационного исследования

В подразделе представлены рабочая гипотеза и основные аспекты методологии исследования. Предпосылками для разработки научной гипотезы легли теоретические сведения в области формирования пористой структуры при спекании керамики с участием жидкой фазы [51], теоретические положения в области влияния размера и конфигурации пор на морозостойкость керамического черепка, результаты исследования отечественных и зарубежных ученых в области влияния минералогического состава глинистого сырья и различных добавок на морозостойкость (таблица 2.9). В связи с этим научной гипотезой исследований явилось предположение, что процессами структурообразования можно управлять. Было выдвинуто предположение, что на процессы формирования пор существенное влияние будет оказывать минералогический состав глинистого сырья, в частности соотношение каолинита к монтмориллониту и гранулометрический состав кварцевого песка, а предполагаемые различие кривых кинетики водоотдачи и водонасыщения позволят установить регрессивные зависимости, дающие возможность прогнозировать и оценивать морозостойкость стеновой керамики.

Методологической основой диссертационной работы являлись результаты фундаментальных и прикладных исследований отечественных и зарубежных ученых: Беркмана А.С., Павлова В.Ф., Столбоушкина А.Ю., Ерохиной Л.В., Ивлевой И.А., Абдрахимова Д.В., Салахова А.М., Mallidi S. R., Raimondo M., Niesel K., Pitak I., Netinger Grubesa I., Rusin Z., Furlani F., Kizinievic O., Maciulaitis R. и другие в области закономерностей формирования структуры керамического кирпича и ее влияния на морозостойкость и критерии ее оценки.

Таблица 2.9 - Формирование научной гипотезы

Спекание	Минералогия глинистого сырья	Гранулометри- ческий состав добавок	Термическая обработка
Фундаменталь- ные и приклад- ные исследова- ния в области ме- ханизма спекания кера- мических масс с участием жидкой фазы	Влияние на формирова- ние макро- и микрострук- туры минера- логического состава глин.	Влияние грану- лометрического состава отощите- лей на формиро- вание макро- и микроструктуры керамического черепка.	Влияние темпера- туры термической обработки на фор- мирование фазового состава, макро- и микроструктуру ке- рамического че- репка и на эксплуа- тационные показа- тели конечного продукта.

Методология включает четыре основных этапа. На первом этапе предусматривалось исследование свойств и показателей качества глинистого сырья. На данном этапе предполагается исследование таких свойств, как исходный химический состав, минералогический и гранулометрический состав исходного сырья, технологические свойства глин и физико-механические свойства керамического кирпича.

Второй этап посвящен факторам влияющих на формирование пористой структуры керамического черепка. Предполагается исследовать влияние минералогического состава глин на формирование пористой структуры и оценить морозостойкость керамического кирпича на основе анализа размера пор и их соотношения. Важность данного направления обусловлена необходимостью установления взаимосвязи между микроструктурой и морозостойкостью.

Важным этапом исследования является изучение пористой структуры керамического кирпича, выпускаемой отечественной промышленностью и характеризующейся высокими показателями морозостойкости и принятыми нами за эталон.

В связи с тем, что наиболее традиционной отошающей добавкой в керамические массы является кварцевый песок, предполагается провести исследование по влиянию гранулометрического состава кварцевого песка на формирование микроструктуры стеновой керамики. На этом этапе также предполагается исследование количественного соотношения глинистых минералов в присутствии кварцевого песка на формирование пористой структуры. В заключении предусмотрено количественно оценить и провести системный анализ процессов, влияющих на регулирование пористой структуры.

На третьем этапе предусмотрена разработка количественных критериев прогнозирования и оценки морозостойкости керамического кирпича. Предполагается, выявить взаимосвязь между процессами водонасыщения и водоотдачи керамического кирпича и показателями морозостойкости. Предусматривается построить регрессивные зависимости и вывести уравнения, позволяющие прогнозировать и оценивать морозостойкость керамического кирпича. Важным аспектом на данном этапе является проверка адекватности полученных зависимостей на прогнозирование и оценку морозостойкости керамического кирпича. На заключительном этапе предусмотрена проверка сопоставимости результатов морозостойкости в производственных условиях.

В заключении третьего этапа предусмотрено разработка механизма формирования оптимальной пористой структуры.

На четвертом этапе предусмотрено исследование технологических факторов, в частности температуры обжига, на показатели качества керамического кирпича и формирование макро- и микроструктуры. Также на данном этапе предполагается оценить такие физико-механические свойства керамического черепка, как огневая усадка, водопоглощение, пористость и плотность. Общая схема методологии диссертационного исследования представлена на рисунке 2.10.



Рисунок 2.21 - Методология исследования

2.4. ВЫВОДЫ

1. Для изучения влияния минералогического состава на формирование структуры пористости керамического черепка в качестве основного объекта исследований выбраны глины Курдюмовского (Донецкая область), Чибисовского (Липецкая область), Лебединского (Белгородская область), Хмелевского (Белгородская область), Саздинского (Актюбинская область) месторождений.

2. При проведении экспериментальных исследований в качестве отошающего материала использован кварцевый песок с различным модулем крупности: песок Первомайского месторождения (тонкая фракция) и песок Вольского месторождения (крупная фракция).

3. Приведена методология диссертационного исследования, в которой поэтапно разработаны научно-технологические основы формирования макро- и микроструктуры керамического кирпича с высокими эксплуатационными показателями и количественных критериев прогнозирования, позволяющих оценивать морозостойкость керамического черепка.

4. Выбранный комплекс методов исследования и представленный выбор материалов позволит получить данные о влиянии минералогического состава, модуля крупности кварцевого песка на формирование капиллярно-пористой структуры материала и выявить ее влияние на морозостойкость керамического кирпича.

ГЛАВА 3. СТРУКТУРНО-ТЕКСТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО ЧЕРЕПКА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА И МОДУЛЯ КРУПНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА

3.1. Исследование пористой структуры керамического кирпича

В данном подразделе представлены результаты исследований пористой структуры керамического кирпича взятой за эталон. В качестве объектов исследования выбран керамический кирпич изготовленного на предприятии ООО «Тербунский гончар» (г. Липецк). Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамического кирпича представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамического кирпича ООО «Тербунский гончар»

Шифр кирпича	Водопоглощение, %	Пористость открытая, %	Плотность кажущаяся, г/см ³	Морозостойкость, циклы
БЗ	17,7	31,8	1,78	150
КЗ	8,7	18,5	2,15	200
ЖЗ	11,3	23,0	2,03	250

Анализ данных, представленных в таблице 3.1 показывает, что водопоглощение керамического кирпича, выпускаемого ООО «Тербунский гончар» варьируется от 8,7% до 17,7%, пористость находится в диапазоне от 18,5% до 31,8%. Морозостойкость керамического кирпича превышает 100 циклов.

Для выявления взаимосвязи пористо-капиллярной структуры с морозостойкостью были рассчитаны преобладающие радиусы эффективных капилляров по методике института «НИИСтройкерамика». Результаты представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 - Радиусы эффективных капилляров керамического кирпича ООО «Тербунский гончар»

Шифр кирпича	Радиусы эффективных капилляров					
	I участок		II участок		III участок	
	г, мкм		г, мкм		г, мкм	
БЗ	78	74	19	18	0,1	8
КЗ	55	79	18	17	0,05	4
ЖЗ	40	74	12	18	0,2	8

В керамическом кирпиче с морозостойкостью более 100 циклов пористая структура имеет радиус эффективных капилляров в диапазоне 40-78 мкм в количестве не менее 70% и 12 -19 мкм в количестве 18%. В соответствии с этим нашей целью было изучение факторов, обеспечивающих формирование заданной структуры керамического черепка.

3.2. Влияние количественного соотношения глинистых минералов и модуля крупности кварцевого песка на формирование микроструктуры керамического черепка

Химико-минералогический состав глин, являющихся основным компонентом керамических изделий, оказывает значительное влияние на формирование их пористой структуры. Глинистое сырье, используемое в керамической промышленности, как правило, имеет полиминеральный состав. [136 - 137]. Исходя из сведений литературных источников четкой связи между количественным соотношением глинистых минералов и эксплуатационными свойствами не установлено.

В данном подразделе представлены результаты исследований влияния минералогического состава глин на формирование пористой структуры.

В качестве объектов исследования выбраны глины Саздинского месторождения (Актюбинская обл.) трех различных участков. Минералогический состав глин Саздинского месторождения представлен в таблице 3.3.

В Саздинских глинах (таблицы 3.3) содержание монтмориллонита изменяется от 7,07% до 14,22%, количество гидрослюда и каолинита изменяется хаотично. Для выявления зависимости между минералогическим составом и структурой пористости керамического кирпича в глинах было рассчитано соотношение каолинита к монтмориллониту (К:М), которое варьируется от 1,1 до 4,4.

Таблица 3.3 - Минералогический состав глин Саздинского месторождения

Уча- сток	Массовое содержание глинистых минералов и примесей, %						Соотноше- ние каоли- нита к монт- морилло- ниту
	каоли- нит	гидрос- люда	монтмо- риллонит	кварц	полево- й шпат	гидрок- сиды железа	
№1	21,52	3,77	9,15	24,28	27,87	13,43	2,3
№2	16,03	5,58	14,22	28,41	26,98	8,77	1,1
№3	31,61	8,21	7,07	22,31	17,6	13,2	4,4

Изготовление образцов для исследований физико-механических и эксплуатационных свойств керамического черепка осуществлялось методом пластического формования с последующим обжигом при температуре 1050°C. В таблице 3.4 представлены основные физико-механические характеристики и результаты испытаний на морозостойкость полученных образцов.

Таблица 3.4 - Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамических образцов

Участок	Предел прочности при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Пористость открытая, %	Плотность кажущаяся, г/см ³	Усадка огневая, %	Морозостойкость, циклы
№1	21,3	8,5	18,1	2,0	4,0	25
№2	30,7	7,5	16,1	2,1	4,4	35
№3	17,2	11,7	22,6	1,9	3,8	15

В образцах после температурной обработки были определены радиусы эффективных капилляров (таблица 3.5).

Результаты анализа таблицы 3.5 демонстрируют взаимосвязь между структурой керамического черепка на основе Саздинских глин и их морозостойкостью. Максимальная морозостойкость (35 циклов) наблюдается у образцов состава №2, характеризующихся соотношением каолинита к монтмориллону, равным 1,1, и преобладанием эффективных капилляров радиусом более 20 мкм (88,4%) и 0,23 мкм (11,6%). Уменьшение размеров капилляров от 17 до 8 мкм сопровождается снижением морозостойкости от 25 до 15 циклов.

Таблица 3.5 - Радиусы эффективных капилляров образцов на основе глин Саздинского месторождения

Участок	Радиусы эффективных капилляров			
	I участок		II участок	
	r, мкм	%	r, мкм	%
№1	17,3	89,1	0,28	10,9
№2	23,7	88,4	0,23	11,6
№3	8,4	71,0	0,9	29,0

Анализ результатов исследований показал, что повышение содержания монтмориллонита в глинистом сырье приводит к увеличению морозостойкости керамического кирпича [138 - 140].

В рамках дальнейшего исследования влияния минералогического состава глин, с целью варьирования показателями пористой структуры керамических материалов были разработаны модельные составы керамических масс на основе полиминеральных глин Курдюмовского, Чибисовского, Лебединского и Хмелевского месторождений, характеризующихся различным содержанием глинистых минералов. В составы был введен кварцевый песок в количестве 15% различного модуля крупности (1,0-1,5 и 2,5-3,0), для оценки влияния гранулометрического состава на формирование микроструктуры керамического черепка. Составы модельных масс и их химический состав приведены в таблицах 3.6 – 3.7.

Таблица 3.6 - Составы модельных керамических масс

Шифр состава	Содержание глин месторождений, мас. %				Кварцевый песок, %	Модуль крупности кварцевого песка
	курдюмовского	лебединского	чибисовского	хмелевского		
КМ-1	60	25	-	-	15	1,0-1,5
КМ-2	-	50	35	-	15	1,0-1,5
КМ-3	-	-	-	85	15	2,5-3,0

Таблица 3.7 - Химический состав модельных масс

Шифр состава	Содержание оксидов, мас. %								ППП
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	
КМ-1	68,12	19,96	1,57	1,06	0,31	1,2	1,94	0,61	5,24
КМ-2	65,36	18,72	3,32	0,84	0,51	1,57	1,83	0,4	7,45
КМ-3	51,0	21,34	6,61	0,77	2,16	4,9	3,13	1,19	8,9

По количеству глинозема принадлежат к группе полукислого сырья (Al₂O₃ более 14%). По суммарному содержанию (Fe₂O₃+ TiO₂) глины КМ-1 и КМ-2 относятся к сырью со средним содержанием красящих оксидов, КМ-3 с высоким содержанием. Потери при прокаливании (ППП) максимальны для состава КМ-3 (8,9%) (таблица 3.7).

Технологические свойства масс, определенные для пластического и полусухого способа исследуемых составов представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Технологические свойства модельных масс

Шифр состава	Способ формования	Усадка воздушная, %	Коэффициент чувствительности к сушке	Формовочная влажность, %
КМ-1	пластический	6,7	0,82	19
	полусухой	0,9	0,18	8
КМ-2	пластический	5,6	0,86	17
	полусухой	0,8	0,17	8
КМ-3	пластический	7,3	1,16	25
	полусухой	1,4	0,47	12

Максимальная воздушная усадка (таблица 3.8) наблюдается в составе КМ-3 пластического формования, достигает 7,3%, а минимальная - в составе КМ-2 и составляет 5,6%. Полусухое прессование обеспечивает значительно меньшую усадку в пределах от 0,8 до 1,4%. Максимальный коэффициент чувствительности глин к сушке наблюдается у массы пластического формования состава КМ-3 и составляет 1,16, что связано с высокой формовочной влажностью (25%).

Минералогический состав модельных керамических масс, содержащих 15% добавки кварцевого песка различного модуля крупности представлен в таблице 3.9. Для выявления зависимости между минералогическим составом и структурой пористости керамического кирпича был рассчитан коэффициент соотношения каолинита к монтмориллониту (К:М), что в конечном итоге позволит установить влияние монтмориллонита на формирование различно капиллярно пористых структур. Соотношение каолинита к монтмориллониту в модельных составах уменьшается от первого состава к третьему от 4,4 до 0,8 (таблица 3.9).

Таблица 3.9 - Содержание глинистых минералов и примесей модельных составов

Шифр состава	Массовое содержание глинистых минералов, %						Соотношение каолинита к монтмориллониту
	каолинит	гидрослюда	монтмориллонит	кварц	полевошпат	гидроксиды железа	
КМ-1	22	15	5	34	8	0,7	4,4
КМ-2	20	9	11	33	10	1,8	1,8
КМ-3	15	18	18	10	17	1,0	0,8

Примечание: в составе КМ-3 присутствуют кальцит, доломит – 6%.

В связи с данными, представленными в работах [141 - 144] об оказываемом влиянии способа формования на физико-механические, микроструктурные и эксплуатационные характеристики керамических материалов, в настоящем исследовании для изготовления образцов был использован пластический и полусухой способ формования.

Модельные образцы изготовленные пластическим и полусухим формования были обожжены при температурах 950, 1000, 1050°C. Основные физико-механические показатели и морозостойкость исследуемых образцов полученных пластическим и полусухим способами формования представлены в таблицах 3.10 – 3.11.

Таблица 3.10 - Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамических образцов полученные пластическим способом формования

Шифр состава	T _{обж} , °C	R _{сж} , МПа	R _{изг} , МПа	Водопоглощение, %	Пористость открытая, %	ρ _{каж} , г/см ³	Усадка огневая, %	Морозостойкость, циклы
КМ-1	950	52	13	10,1	20,8	2,05	0,1	7
	1000	60	15	9,8	20,4	2,07	0,5	9
	1050	71	16	7,9	16,7	2,12	1,0	12
КМ-2	950	46	11	9,6	20,1	2,11	0,5	25
	1000	54	12	8,5	18,3	2,15	0,9	30
	1050	65	14	7,5	16,5	2,19	1,8	35
КМ-3	950	44	9	9,8	19,7	2,02	3,3	35
	1000	51	11	7,6	16,0	2,13	4,5	55
	1050	58	13	6,5	14,6	2,24	6,2	100

На основе данных таблиц 3.10 – 3.11 построены графики зависимости влияния температуры обжига образцов на эксплуатационные характеристики керамического кирпича (рисунки 3.1 – 3.2).

Анализ полученных результатов показывает, что с увеличением температуры обжига с 950 до 1050°C наблюдается возрастания прочности при сжатии образцов состава КМ-1 от 52 до 71 МПа, однако морозостойкость образцов не превышает 12 циклов попеременного замораживания-оттаивания.

Таблица 3.11 - Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамических образцов полученные полусухим способом формования

Шифр состава	$T_{\text{обж}}, ^\circ\text{C}$	$R_{\text{сж}}, \text{МПа}$	$R_{\text{изг}}, \text{МПа}$	Водопоглощение, %	Пористость открытая, %	$\rho_{\text{каж}}, \text{г/см}^3$	Усадка огневая, %	Морозостойкость, циклы
КМ-1	950	44	9	10,4	21,4	2,05	0,1	6
	1000	47	10	10,4	21,4	2,06	0,2	8
	1050	59	12	9,5	19,7	2,08	0,4	10
КМ-2	950	43	6	10,5	21,7	2,07	0,3	20
	1000	46	9	10,0	20,8	2,09	0,5	25
	1050	57	10	9,2	19,5	2,12	1,5	31
КМ-3	950	37	6	10,7	21,2	1,98	2,7	30
	1000	43	8	8,4	17,5	2,09	3,9	51
	1050	52	9	7,1	15,7	2,21	6,0	100

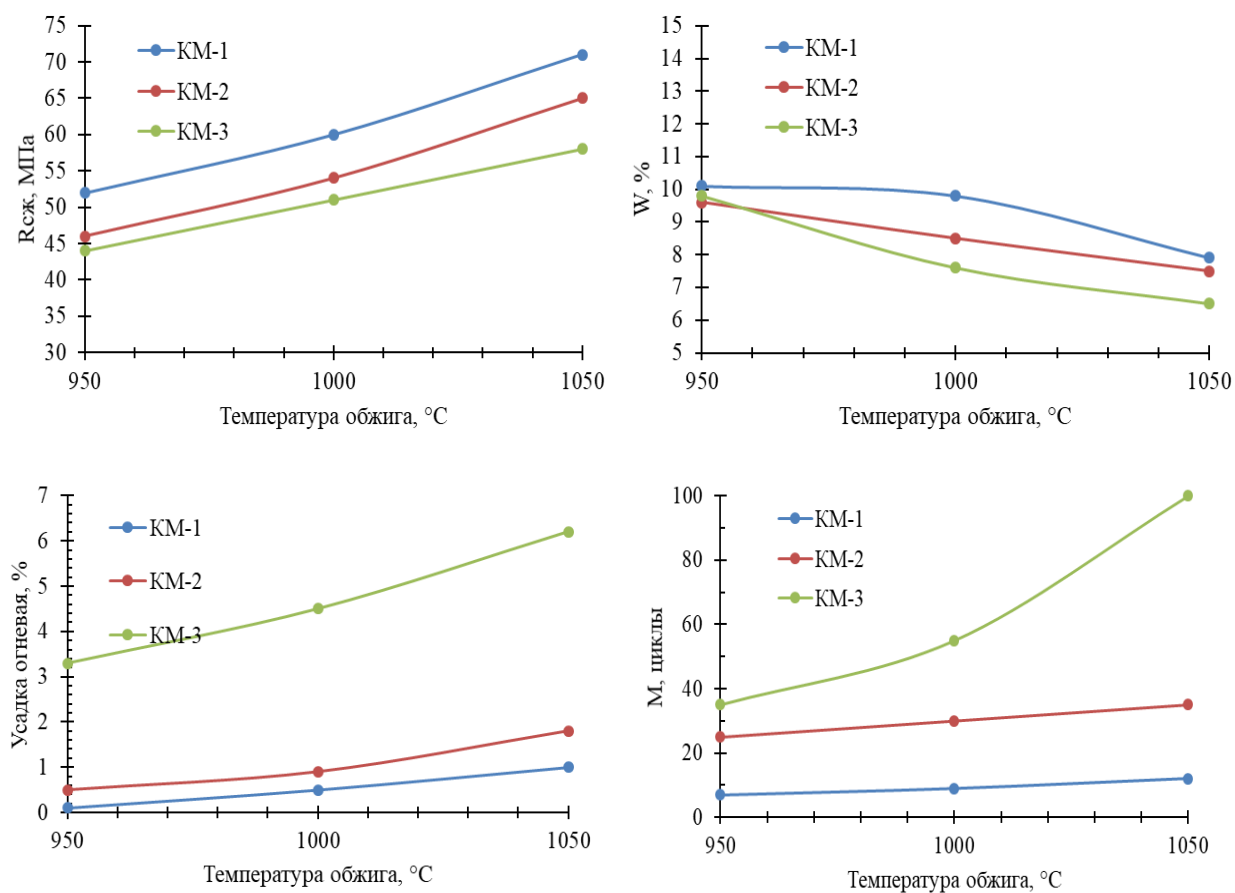


Рисунок 3.1 - Влияние температуры обжига на свойства керамических образцов полученных пластическим формованием

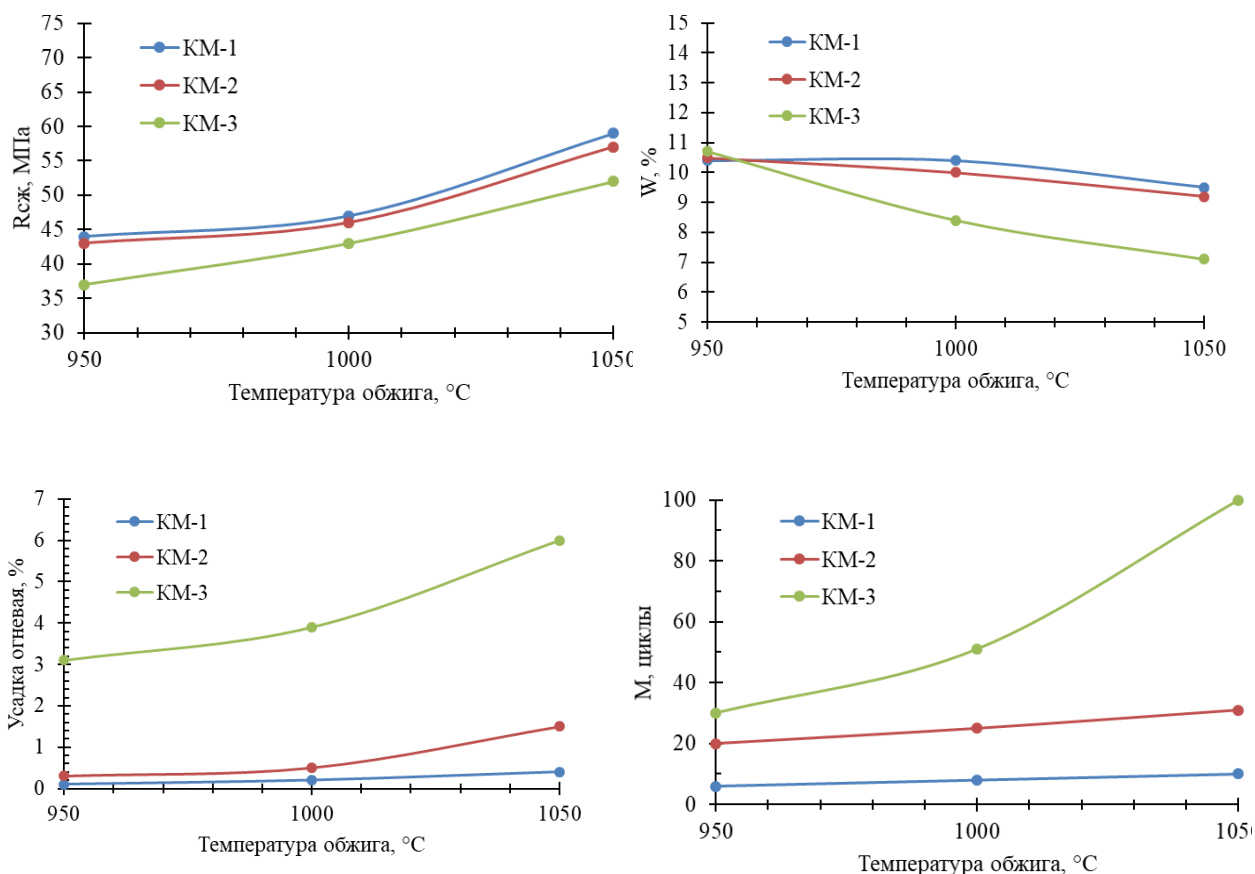


Рисунок 3.2 - Влияние температуры обжига на свойства керамических образцов полученных полусухим способом формования

Значение огневой усадки при максимальной температуре обжига составляет 1,0%. Несмотря на то, что пористость составов КМ-1 и КМ-2 практически одинакова, состав КМ-2 выдерживает большее количество циклов попеременного замораживания и оттаивания, до 35 циклов. Прочность при сжатии состава КМ-2 при максимальной температуре обжига составляет 65 МПа, водопоглощение 7,5%, плотность 2,19 г/см³, усадка огневая 1,8%.

Минимальный подъем прочности при сжатии с повышением температуры обжига с 44 МПа до 58 МПа наблюдается у состава КМ-3, имеющий в своем составе наименьшее соотношение количества каолинита к монтмориillonиту (0,8) и содержащий кварцевый песок с модулем крупности 2,5-3,0. Однако данный состав выдерживал 100 циклов замораживания-оттаивания при температуре обжига 1050°C. С повышением температуры обжига с 950 до 1050°C у

образцов исследуемого состава КМ-3 наблюдается устойчивая тенденция повышения плотности с 2,02 до 2,24 и уменьшения водопоглощения с 9,8 до 6,5, что свидетельствует об общем уменьшении количества пор (пористость, открытая уменьшается от 19,7 до 14,6%). Усадка огневая данного состава с увеличением температуры обжига увеличивается с 3,3% до 6,2%.

Проведенные исследования позволяют заключить, что для керамического кирпича, полученным как пластическим, так и полусухим способом формования решающим значением на повышение морозостойкости является увеличение количества монтмориллонита в массах, использование кварцевого песка с большим модулем крупности, и температурная обработка изделий выше 1000°C.

3.3. Исследование микроструктуры и фазового состава керамического черепка модельных составов

В данном подразделе представлены результаты исследований, посвященных влиянию минералогического состава на макро- и микроструктуру керамического кирпича. Объектами исследования являлись образцы составов КМ-1, КМ-2 и КМ-3, обожженные при температуре 1050°C.

Состав КМ-1 характеризовался преобладанием каолинита и гидрослюда при незначительном содержании монтмориллонита. Несмотря на высокие физико-механические характеристики, данный состав демонстрировал низкую морозостойкость, не превышающую 12 циклов [138]. Микроструктура керамического черепка, полученного методом пластического формования, характеризуется наличием угловатых щелевидных пор с неоплавленной поверхностью, имеющих ориентированно-вытянутую форму и равномерно распределенных по объему (рисунок 3.3). На неполное спекание указывает слабое сцепление неоплавленных зерен кварца с глинистой матрицей (рисунок 3.4).

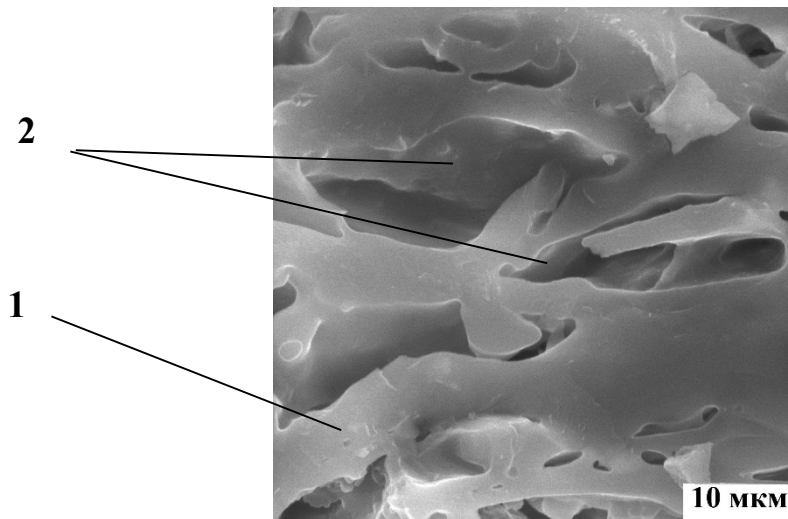


Рисунок 3.3 - Фрагмент микроструктуры скола образца
пластического формования состава КМ-1: 1-керамический черепок,
2 – щелевидные поры

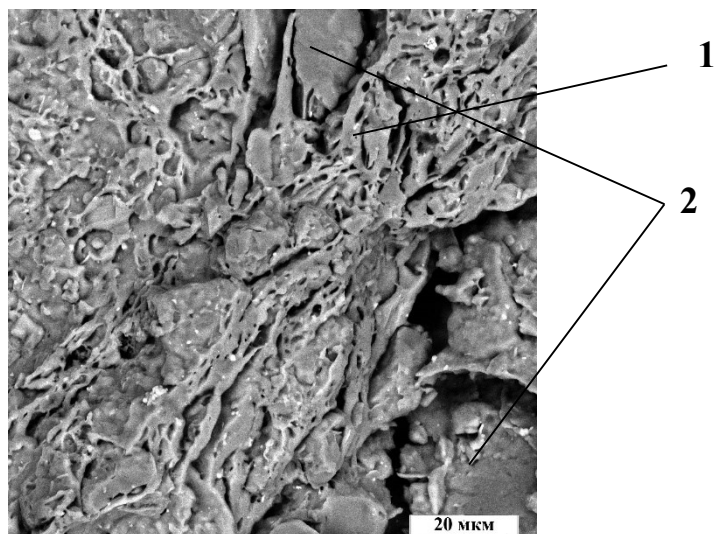


Рисунок 3.4 - Фрагмент микроструктуры скола образца
пластического формования состава КМ-1: 1-керамическая матрица,
2 – зерно кварца

Для состава КМ-1 полусухого формования (рисунок 3.5) также наблюдается наличие ориентированно расположенных, вытянутых щелевидных как крупных, так и мелких угловатых пор.

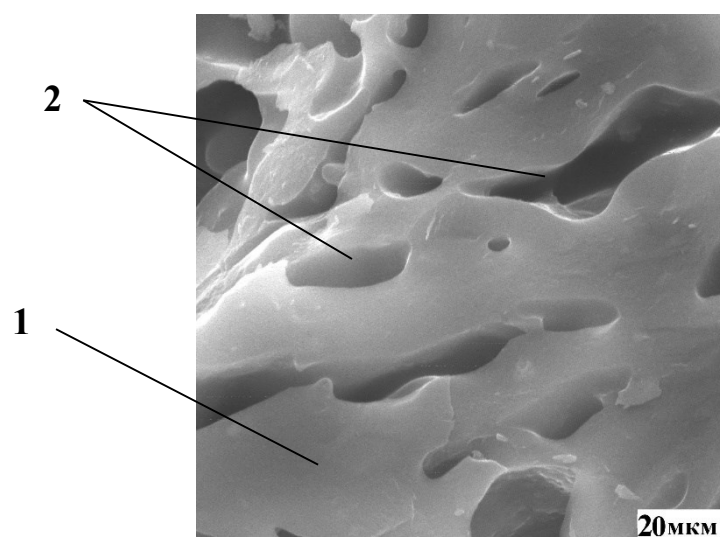


Рисунок 3.5 - Фрагмент микроструктуры скола образца полусухого прессования состава КМ-1: 1-керамический черепок,
2 – щелевидные поры

Более высокие показатели морозостойкости до 35 циклов показали образцы состава КМ-2 с массовым содержанием монтмориллонита до 11%. Микроструктура керамического кирпича пластического формования состава КМ-2 представлена на рисунке 3.6.

Оксиды Fe_2O_3 (2,82 масс. %) и K_2O (1,55 масс. %) входящих в состав керамической массы сыграли положительную роль в процессе спекания. Как известно, оксиды железа [128, 145 - 147] и щелочноземельные элементы в составе керамики являются плавнями. Стеклофаза на границе раздела фаз приводит к частичному оплавлению зерен кварца и интенсифицирует процессы спекания стеновой керамики. Частичное оплавление зерен кварца также связано с высокой реакционной способностью K_2O по отношению к SiO_2 . Наблюдается более плотное сцепление зерен кварца с глинистой матрицей (рисунок 3.7), внутренняя поверхность щелевидных и эллипсовидных пор оплавлена, увеличивается межпоровое пространство.

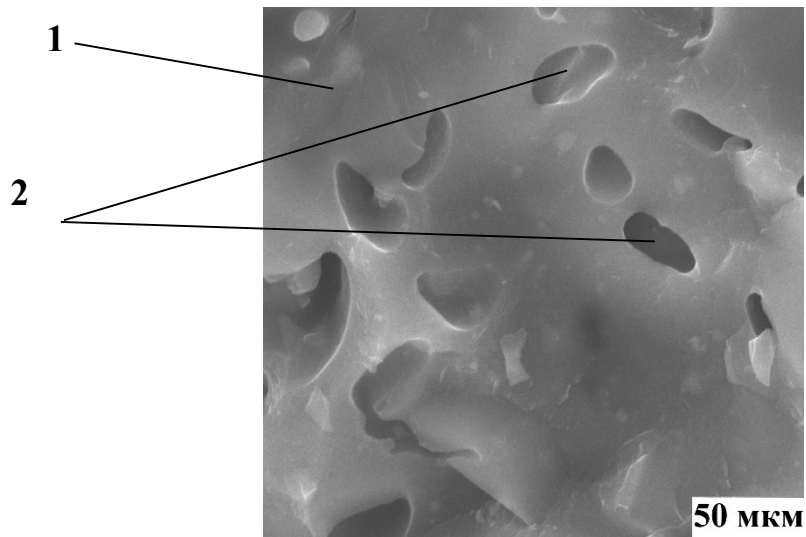


Рисунок 3.6 - Фрагмент микроструктуры скола образца пластического формования: состава КМ-2:

1 – керамический черепок; 2 – эллипсовидная пора

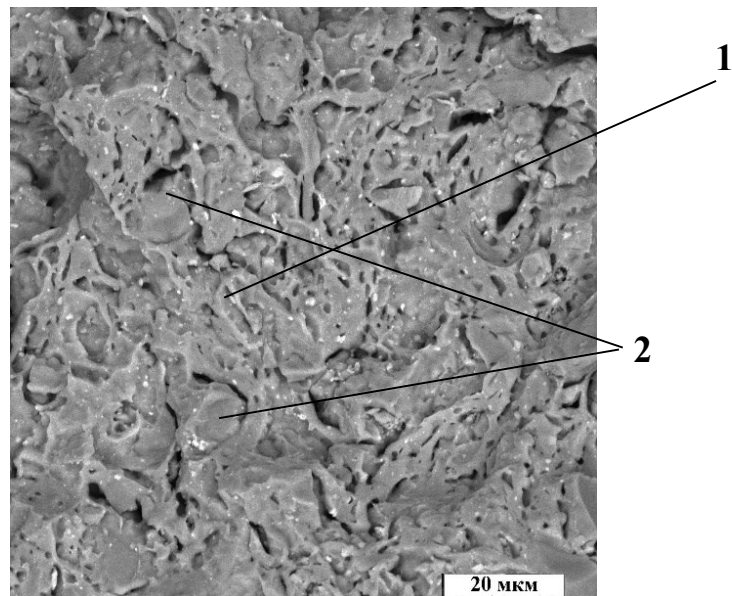


Рисунок 3.7 - Фрагмент микроструктуры скола образца пластического формования состава КМ-2:

1 – керамическая матрица, 2 – зерно кварца

На рисунке 3.8 представлена микроструктура керамического состава КМ-2 полусухого формования.

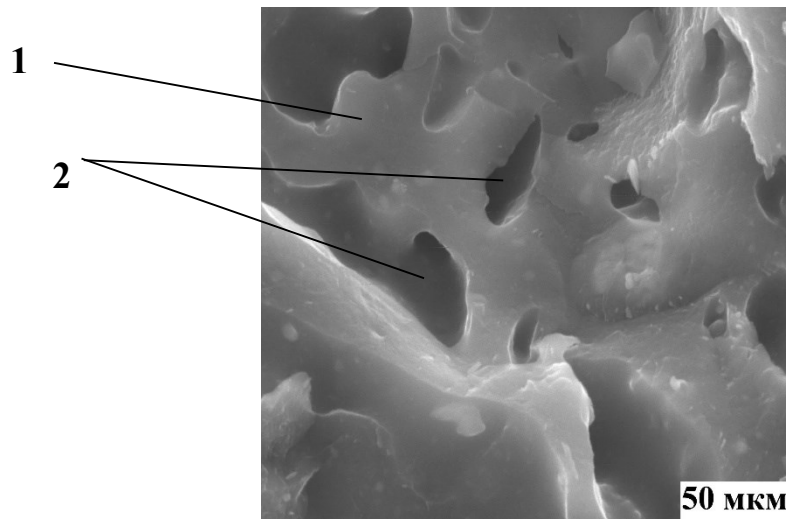


Рисунок 3.8 - Фрагмент микроструктуры скола образца полусухого прессования состава КМ-2:

1 – керамический черепок; 2 – поры

Образцы состава КМ-3 из Хмелевской глины показали наилучшие результаты по морозостойкости до 100 циклов. Значительное содержание в ней оксидов – Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , CaO , а также минерала подгруппы монтмориillonита – нонтронита способствовали формированию структур с улучшенными свойствами. Ионы Fe^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+ адсорбированные или входящие в составную часть глинистого минерала монтмориillonита в большей степени проявили свойства плавней [138]. Как известно большое влияние на процесс спекания оказывает сумма оксидов $\text{RO} - \text{R}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$ и отношение $\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$ и $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})/\text{R}_2\text{O}$ [149]. В таблице 3.12 представлены соотношения и сумма оксидов в глинистых массах в исследуемых составах.

Таблица 3.12 – Соотношение и сумма оксидов в глинистых массах

Шифр состава	Соотношение и сумма оксидов			Морозостой- кость, циклы
	$\text{RO} + \text{R}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})$	$\text{RO}/\text{R}_2\text{O}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})/\text{R}_2\text{O}$	
КМ-1	4,79	0,59	0,62	12
КМ-2	6,49	0,94	1,49	35
КМ-3	15,29	1,63	1,53	100

Керамическая масса КМ-3 имеет максимальное количество значений показаний суммы и соотношений оксидов (таблица 3.12), что в конечном итоге обеспечивает оптимальную пористую структуру.

Установлены закономерности формирования пористой структуры монтмориллонит содержащей керамики состава КМ - 3 термообработанной при 1050°C. Отличительной особенностью микроструктуры образцов состава КМ-3 является наличие равномерно распределенных по объему керамического черепка сферических пор с оплавленной поверхностью: пор первого типа (рисунок 3.9) и сферических пор второго типа (рисунок 3.10). Второй тип пор имеет новообразования, представленные кристаллами гематита (рисунок 3.10 - 3.12).

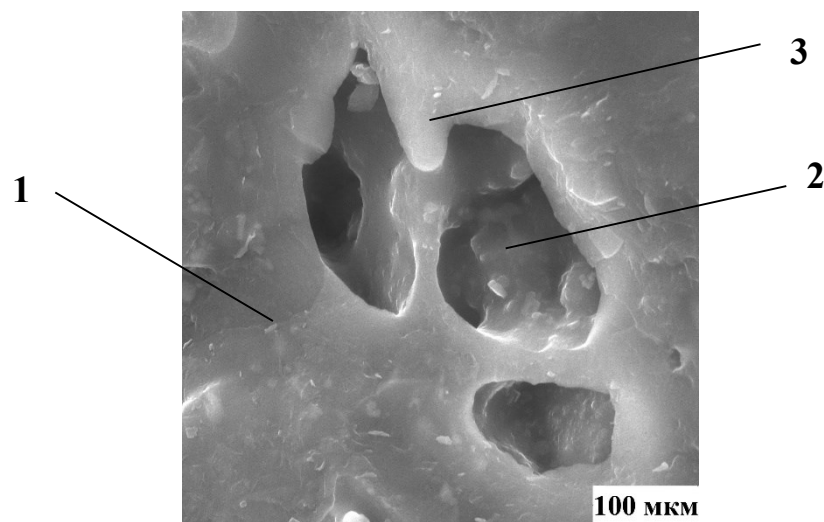


Рисунок 3.9 - Фрагмент микроструктуры скола образца состава КМ-3
пластического формования:

1 – керамический черепок; 2 – пора первого типа, 3- стеклофаза

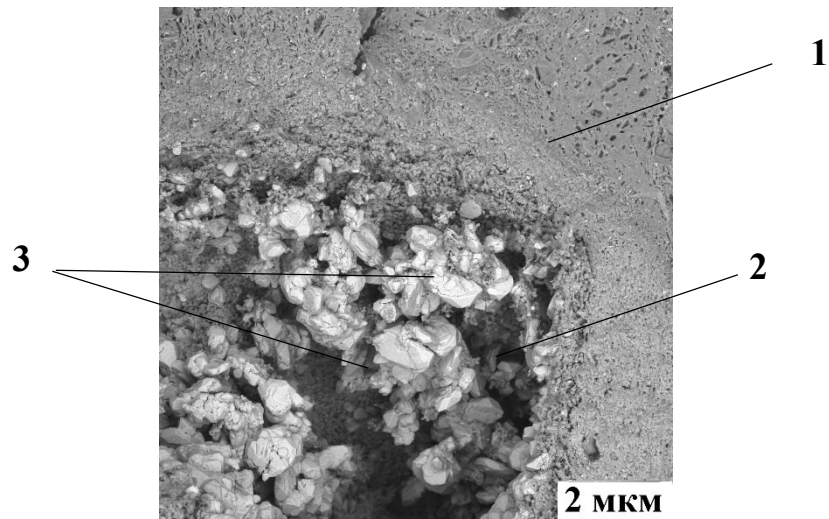


Рисунок 3.10 - Фрагмент микроструктуры скола образца
пластического формования состава КМ-3:

1 – керамический черепок; 2 – поры второго типа; 3 – гематит

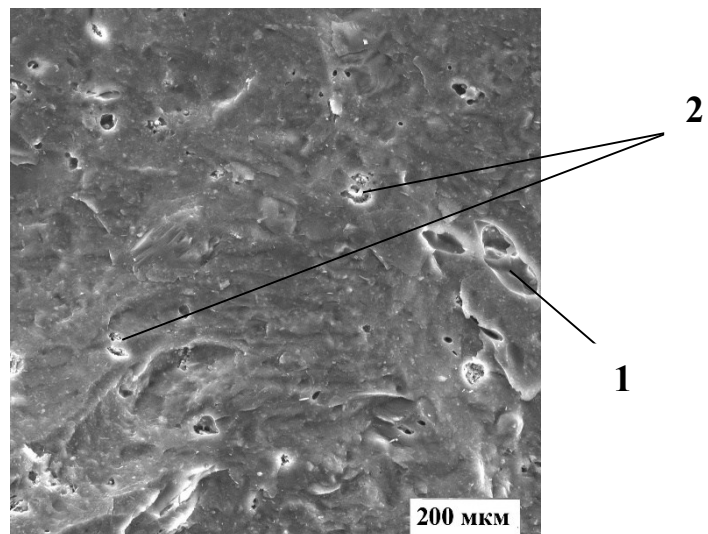


Рисунок 3.11 - Фрагмент микроструктуры скола образца состава КМ-3
пластического формования:

1 – поры первого типа; 2 – поры второго типа

На рисунке 3.12 представлены кристаллы гематита гексагональной формы в порах второго типа.

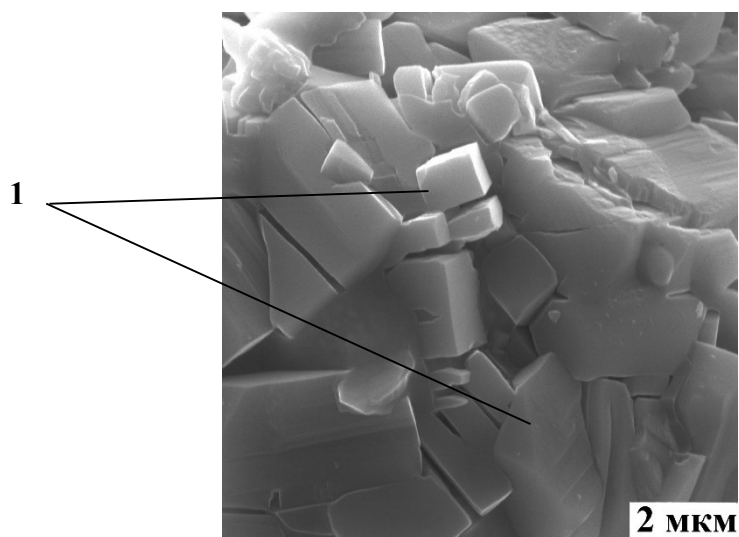


Рисунок 3.12 - Фрагмент микроструктуры кристаллов гематита: 1 – кристаллы гематита

Энергодисперсионный спектр кристаллов гематита представлен на рисунке 3.13.

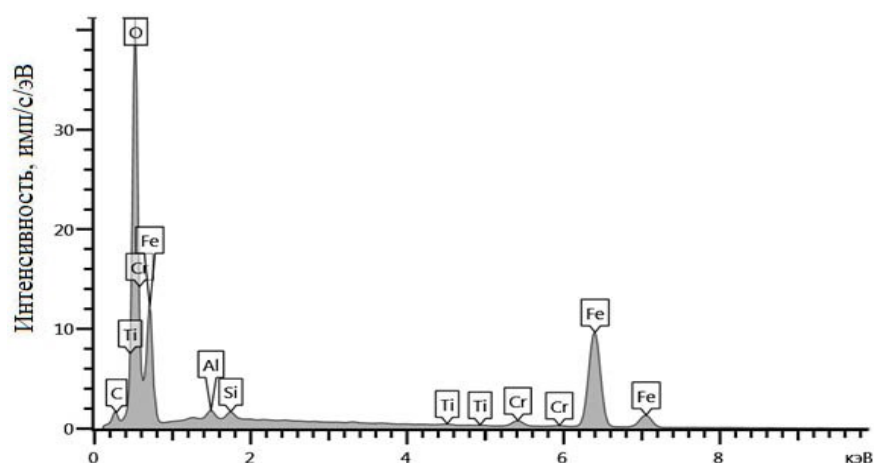


Рисунок 3.13 - Энергодисперсионный спектр кристаллов гематита (ат.%): 58,2 O; 30,8 Fe; 0,9 Al; 0,7 Si

В процессе спекания керамической массы состава КМ - 3 основная роль принадлежит монтмориллонитовой глине Хмелевского месторождения, содержащей в исходном составе значительное количество железа (6,61% Fe_2O_3), входящее в состав железосодержащего монтмориллонита (нонтронит). Перенасыщение расплава оксидами железа за счет разложения глинистых минералов и образования легкоплавких эвтектик [66], способствует кристаллизации

гематита, что подтверждается интенсивными отражениями гематита на дифракционной картине (рисунок 3.13). Механизм образования гематита описан в работе [150]. В глине состава КМ-3 находится 1,19% Na_2O и 6,61% Fe_2O_3 . Данные компоненты являются плавнями. При переходе FeO в расплав образуется перенасыщенный железом расплав из которого кристаллизуется значительное количество гематита.

Микроструктура керамического черепка полусухого прессования состава КМ-3 характеризуется (рисунок 3.14) наличием крупных сферических пор, размер которых превышает размер пор, наблюдаемых в образцах, полученных методом пластического формования.

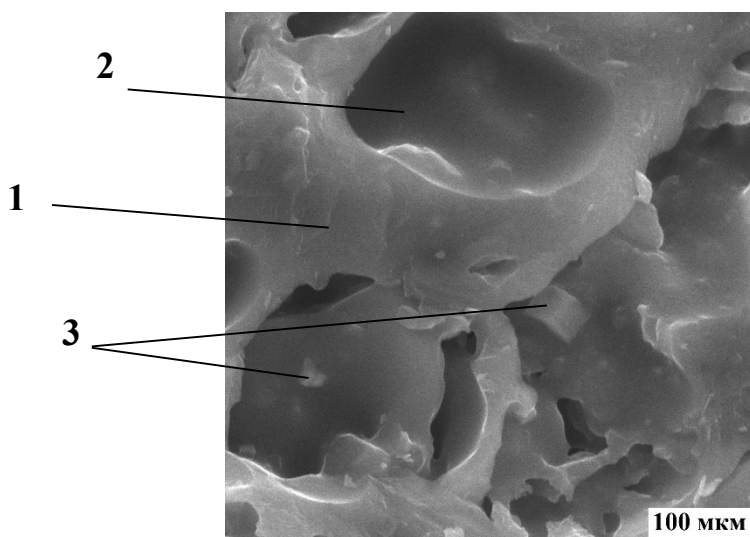


Рисунок 3.14 - Фрагмент микроструктуры скола образца полусухого прессования состава КМ-3: 1 – керамический черепок; 2 – сферические поры, 3- гематит

Результаты фазового состава и распределение кристаллических фаз исследуемых составов представлены на рисунках 3.15 – 3.23.

Фазовый состав образцов состава КМ-1 (рисунок 3.15) представлен кварцем ($4,27 \text{ \AA}$, $3,35 \text{ \AA}$, $2,46 \text{ \AA}$, $2,28 \text{ \AA}$, $2,24 \text{ \AA}$, $2,132 \text{ \AA}$, $1,983 \text{ \AA}$, $1,821 \text{ \AA}$, $1,675 \text{ \AA}$, $1,663 \text{ \AA}$), полевыми шпатами ($4,049 \text{ \AA}$, $3,715 \text{ \AA}$, $3,267 \text{ \AA}$, $3,203 \text{ \AA}$, $2,983 \text{ \AA}$, $2,903 \text{ \AA}$, $2,836 \text{ \AA}$, $2,56 \text{ \AA}$), наблюдаются следы муллита $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ($5,454 \text{ \AA}$) и гематита ($2,726 \text{ \AA}$).

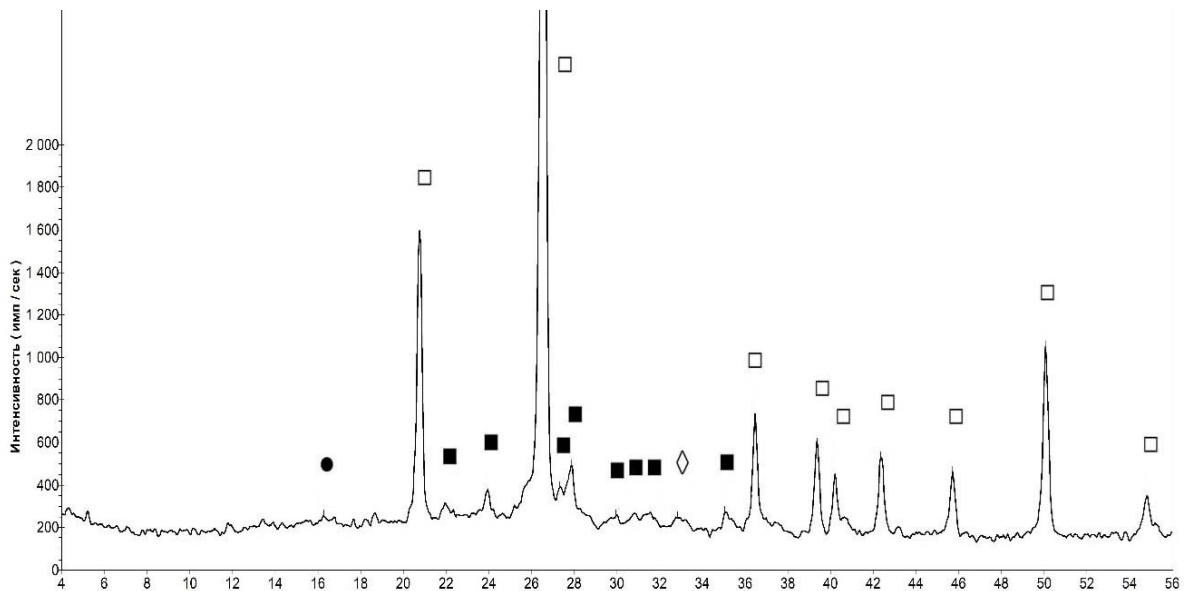


Рисунок 3.15 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма состава КМ-1 обожженного при 1050°C:

● — муллит, ■ — полевые шпаты, □ — кварц, ◇ - гематит

Многослойная карта ЭДС керамического кирпича пластического формования состава КМ-1 представлена на рисунке 3.16.

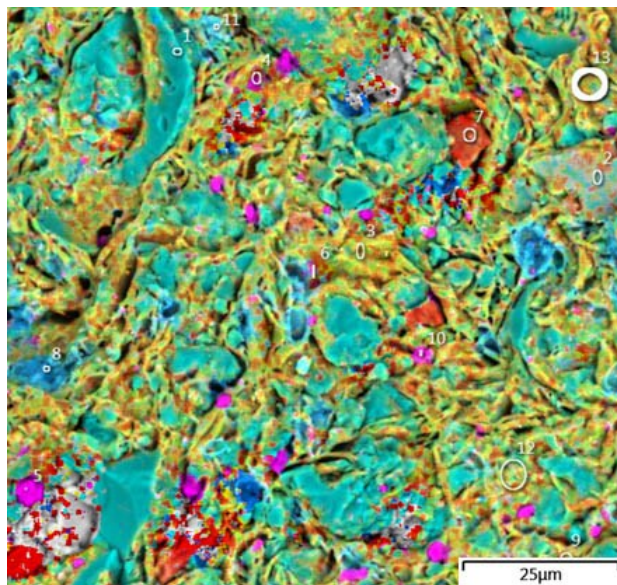


Рисунок 3.16 - Многослойная карта ЭДС керамического кирпича пластического формования состава КМ-1: Ca K Si Al

Элементный анализ состава КМ-1 показал равномерное распределение кремния, кальция, калия и алюминия. Результаты элементного анализа отдельных участков, полученные методом энергодисперсионной спектроскопии,

подтвердили предполагаемый фазовый состав КМ-1: кварц – спектр 1, ортоклаз (KSi_3AlO_8) – спектры 3, 4, 12, 13, анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)- спектры 4, 8, 11, 12, 13, в небольшом количестве содержится альбит ($\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$) – спектр 2. Все полевые шпаты с незначительной примесью железа. Энергодисперсионные спектры отдельных участков керамического кирпича пластического формования состава КМ-1 представлены на рисунке 3.17.

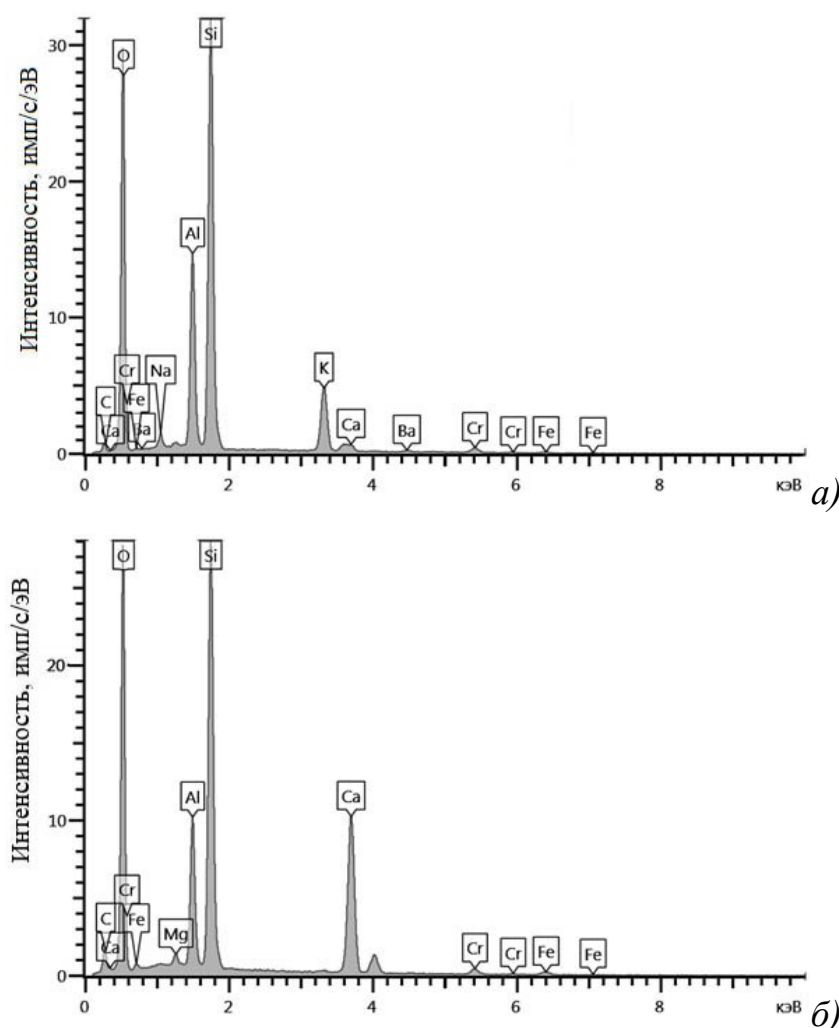


Рисунок 3.17 - Энергодисперсионные спектры отдельных участков керамического кирпича пластического формования состава КМ-1:
 спектр 7 (а) - 65,8 O; 16,4 Si; 14,3 Al; 1,0 K; 0,9 Na; 0,5 Ca; 0,2 Fe;
 спектр 8 (б) – 67,3 O; 16,4 Si; 9,9 Ca; 5,5 Al; 0,5 Fe; 0,5 Mg.

Фазовый состав керамического кирпича пластического формования состава КМ-2 представлен на рисунке 3.18.

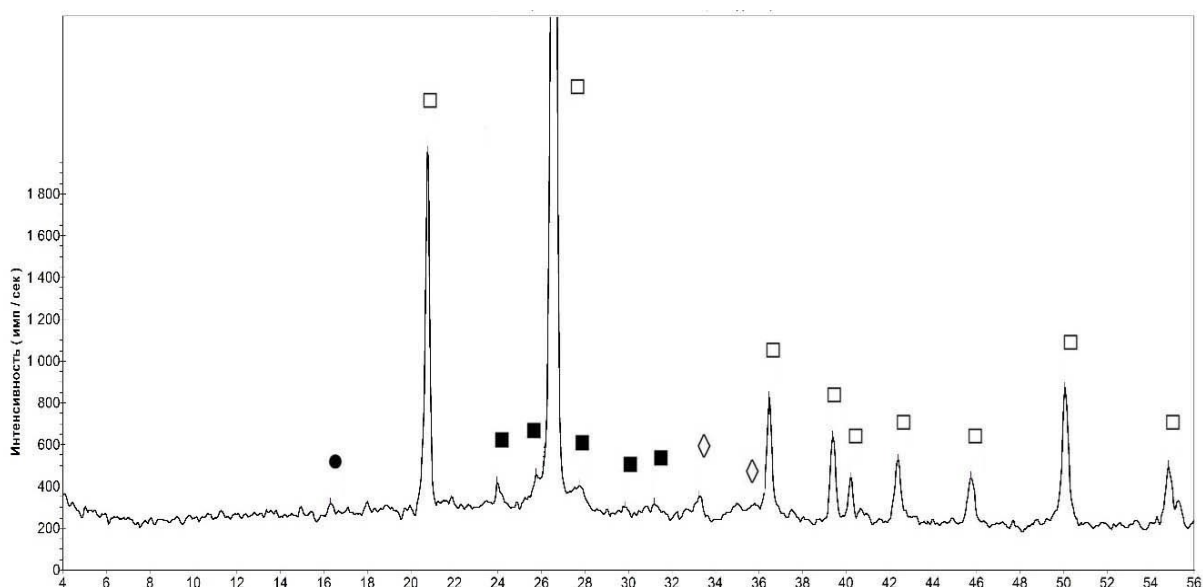


Рисунок 3.18 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма состава КМ-2 обожженного при 1050°C:

■ – полевые шпаты, ◇ - гематит, □ – кварц, ● – муллит

Рентгенофазовый анализ (рисунок 3.18) позволил идентифицировать наличие кристаллических фаз полевого шпата (4,058 Å, 3,175 Å, 3,46 Å, 3,22 Å, 3,074 Å, 2,993 Å, 2,567 Å), гематита (2,694 Å, 2,508 Å), кварца (4,27 Å, 3,35 Å, 2,46 Å, 2,28 Å, 2,24 Å, 2,132 Å, 1,983 Å, 1,821 Å, 1,675 Å, 1,663 Å) и следов муллита (5,438 Å).

Многослойная карта ЭДС керамического кирпича пластического формования состава КМ-2 представлен на рисунке 3.19. Энергодисперсионные спектры отдельных участков керамического кирпича пластического формования состава КМ-2 представлены на рисунке 3.20. Основной фазовый состав состава КМ-2 представлен: кварцем - спектр 2, ортоклазом (KSi_3AlO_8) – спектр 4, анортитом ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)- спектры 3,4,8, гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) – спектр 1. Все полевые шпаты со значительной примесью железа.

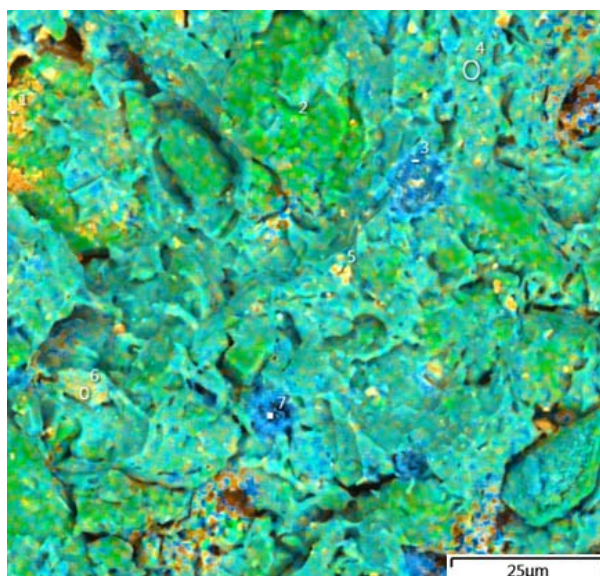


Рисунок 3.19 - Многослойная карта ЭДС керамического кирпича пластического формования состава КМ-2: Fe Ca Si Al

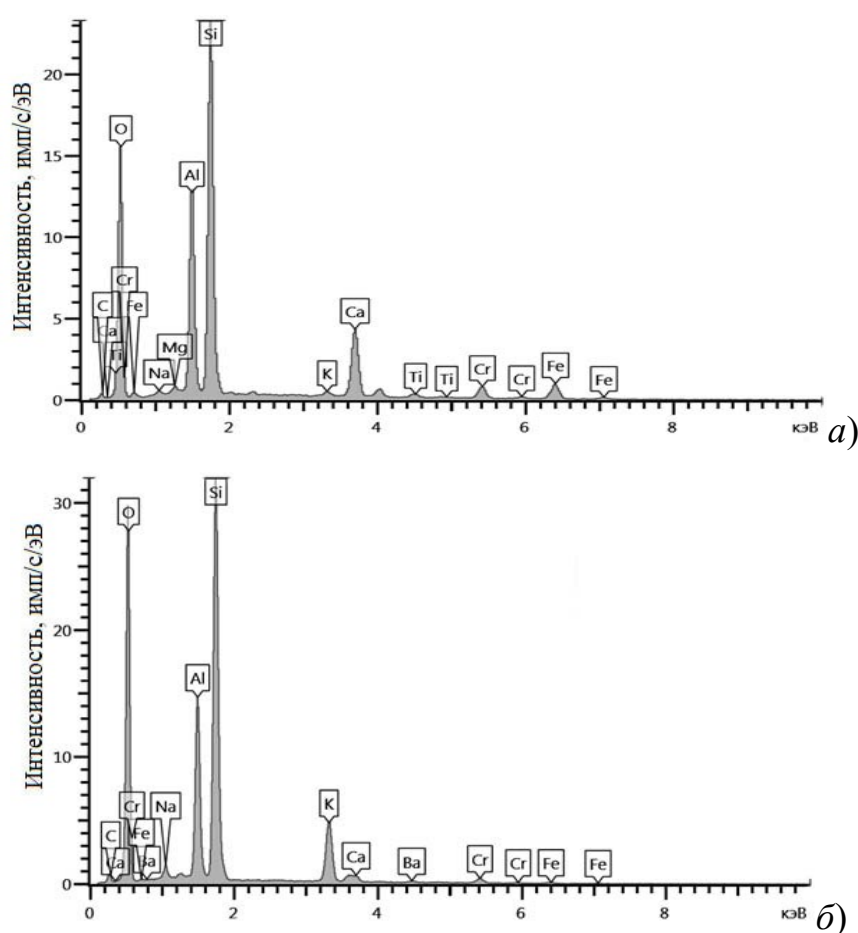


Рисунок 3.20 - Энергодисперсионные спектры отдельных участков керамического кирпича пластического формования состава КМ-2:
 спектр 3 (a) – 37,1 O; 26,6 Si; 13,3 Al; 10,8 Ca; 8,6 Fe; 1,2 C; 0,5 K; 0,4 Mg; 0,4 Ti; 0,3 Na; спектр 4 (б) – 65,8 O; 16,4 Si; 14,3 Al; 1,0 K; 0,9 Na; 0,5 Ca; 0,2 Fe.

Фазовый состав керамического кирпича состава КМ-3 проиллюстрирован на рисунке 3.21, карта ЭДС представлена на рисунке 3.22.

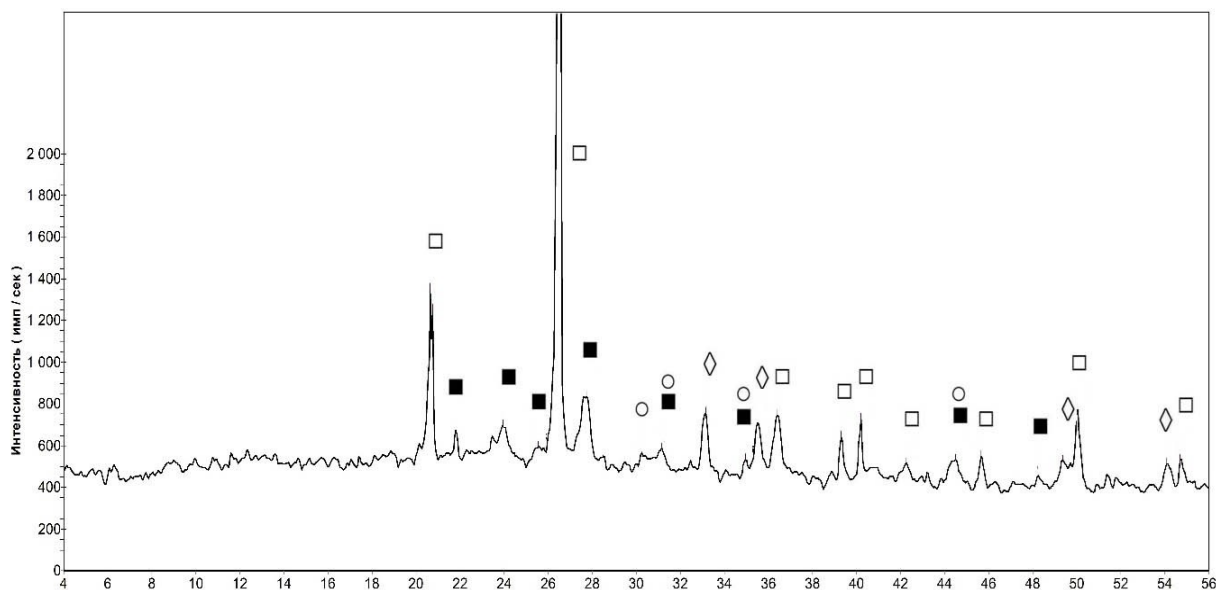


Рисунок 3.21 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма состава КМ-3 обожженного при 1050°C:

■ — полевые шпаты, ◊ - гематит, □ — кварц, ○ — диопсид

Результаты рентгенофазового анализа выявили наличие кварца, полевых шпатов и диопсида ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), минерала из группы пироксенов с d/n , Å: 3,209; 2,954; 2,871; 2,567; 2,036). Интенсивность пиков гематита (d/n , Å: 2,702; 2,629; 1,847; 1,695) свидетельствует о его значительно большем содержании по сравнению с составами КМ-1 и КМ-2.

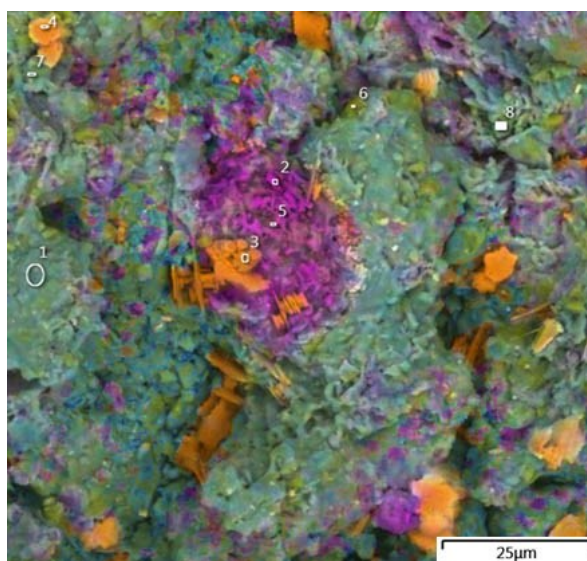


Рисунок 3.22 - Многослойная карта ЭДС керамического кирпича пластического формования состава КМ-3:



Основной фазовый состав состава КМ-3 представлен: кварцем - спектр 6, ортоклазом (KSi_3AlO_8) – спектр 1,7,8, анортитом ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)- спектры 2,5, альбитом ($\text{NaSi}_3\text{AlO}_8$) – спектры 1,7,8. Присутствует гематит – спектры 3,4. Все полевые шпаты со значительной примесью железа.

Энергодисперсионные спектры отдельных участков керамического кирпича пластического формования состава КМ-3 представлены на рисунке 3.23. Содержание кальция в энергодисперсионных спектрах позволяют сделать вывод об образовании диопсида – минерала из группы пироксена ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) - спектры 2,5.

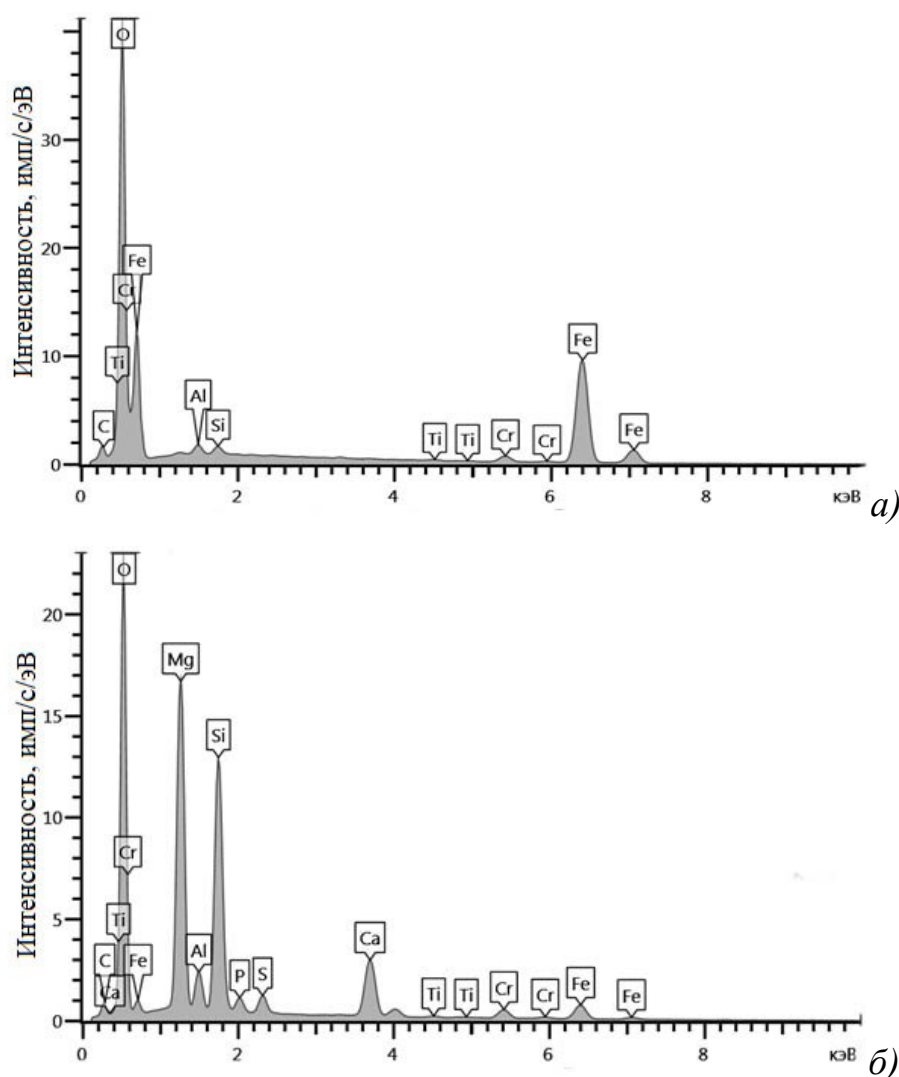


Рисунок 3.23 - Энергодисперсионные спектры отдельных участков керамического кирпича пластического формования состава КМ-3:
 спектр 4 (а) - 58,2 O; 30,8 Fe; 9,2 C; 0,9 Al; 0,7 Si; 0,2 Ti;
 спектр 5 (б) – 54,9 O; 16 Mg; 11,2 Si; 7,9 C; 3,9 Ca; 2,3 Fe; 1,9 Al; 0,1 Ti.

3.4. Закономерности формирования и определения эффективных радиусов капилляров

В подразделе представлены результаты исследований влияния минералогического состава исходных керамических масс с заданным гранулометрическим составом кварцевого песка, способа формования и температуры обжига на эффективный радиус капилляров.

На первом этапе на основе составов КМ-1, КМ-2, КМ-3 была исследована зависимость доли капиллярного подъема воды в сети капилляров от температуры обжига за 180 минут капиллярного насыщения при пластическом способе формования и за 30 минут, при полусухом, результаты представлены на рисунках 3.24 - 3.25. Разное время капиллярного водонасыщения для пластического и полусухого способов зависело от капиллярно-пористой структуры, при полусухом способе с большей скоростью насыщались капилляры водой. Долю высоты подъема воды в капиллярах рассчитывали по приросту объема капиллярного водонасыщения за определенный промежуток времени, от полного объема капиллярного водонасыщения.

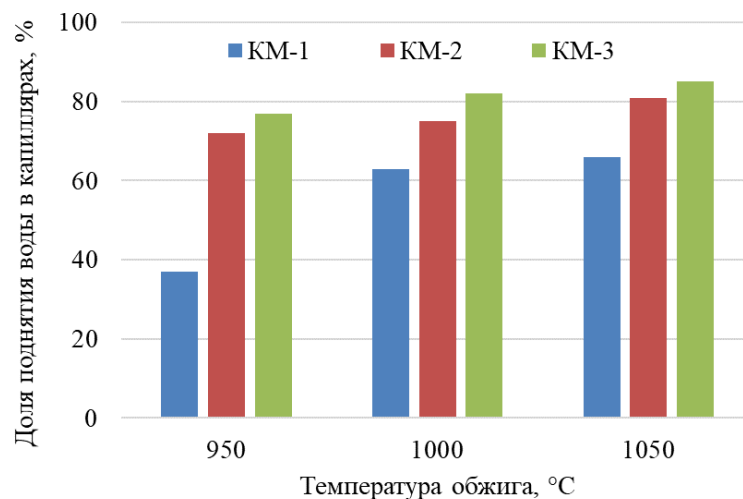


Рисунок 3.24 - Зависимость доли подъема жидкости в капиллярах от температуры обжига за 180 минут насыщения при пластическом способе формования

Установлено, что влияние температуры обжига на капиллярное водонасыщение зависит от состава (рисунок 3.24). Для состава КМ-1, характеризующегося низкой морозостойкостью, увеличение температуры обжига с 950 до 1050°C приводит к незначительному росту капиллярного водонасыщения (с 37% до 66%). В то же время, для состава КМ-2 с морозостойкостью до 35 циклов, наблюдается более выраженное увеличение капиллярного водонасыщения (с 72% до 81%) при увеличении температуры обжига. Наибольшие значения капиллярного водонасыщения (85%) наблюдаются для состава КМ-3, обладающего морозостойкостью до 100 циклов.

Исследование капиллярного водонасыщения образцов, отформованных полусухим способом (рисунок 3.25), показало, что для состава КМ-1 с низкой морозостойкостью, увеличение температуры обжига с 950 до 1050°C слабо влияет на высоту поднятия жидкости в капилляре (рост с 40% до 43%). В то же время, для состава КМ-2, обладающего повышенной морозостойкостью (до 35 циклов), наблюдается значительное увеличение высоты поднятия жидкости с 49% до 78% при увеличении температуры обжига.

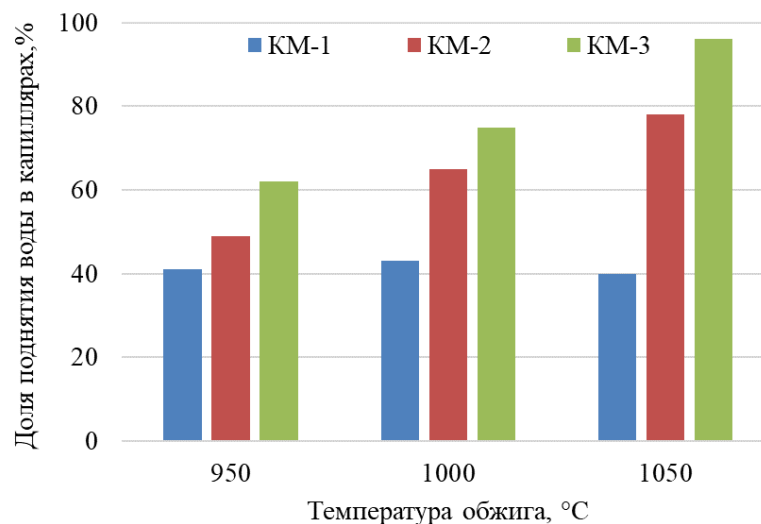


Рисунок 3.25 - Зависимость доли подъема жидкости в капиллярах от температуры обжига за 30 минут капиллярного водонасыщения при полусухом способе формования

Состав КМ-3, характеризующийся максимальной морозостойкостью, демонстрирует наивысшие значения капиллярного водонасыщения (62% при 950°С и 96% при 1050°С).

На втором этапе были проведены экспериментальные исследования по определению эффективного радиуса капилляров, который может количественно характеризовать пористую структуру керамического черепка.

Для расчета эффективных радиусов капилляров образцов составов КМ-1, КМ-2, КМ-3 были построены графики зависимости высоты впитывания воды от времени (рисунок 3.26 - 3.27).

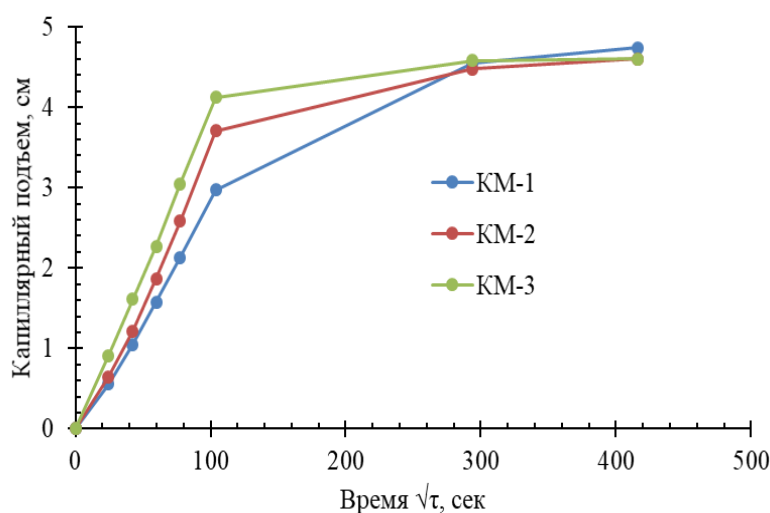


Рисунок 3.26 - Зависимость высоты впитывания воды от времени образцов составов КМ-1, КМ-2 и КМ-3 изготовленных пластическим методом формования

Из анализа рисунков 3.26 и 3.27 следует, что наименьшая скорость заполнения пор наблюдается у образцов состава КМ-1, которые также характеризуются самой низкой морозостойкостью. Состав КМ-3, показывающий морозостойкостью до 100 циклов, имеет наиболее быстрое заполнение капиллярных пор водой.

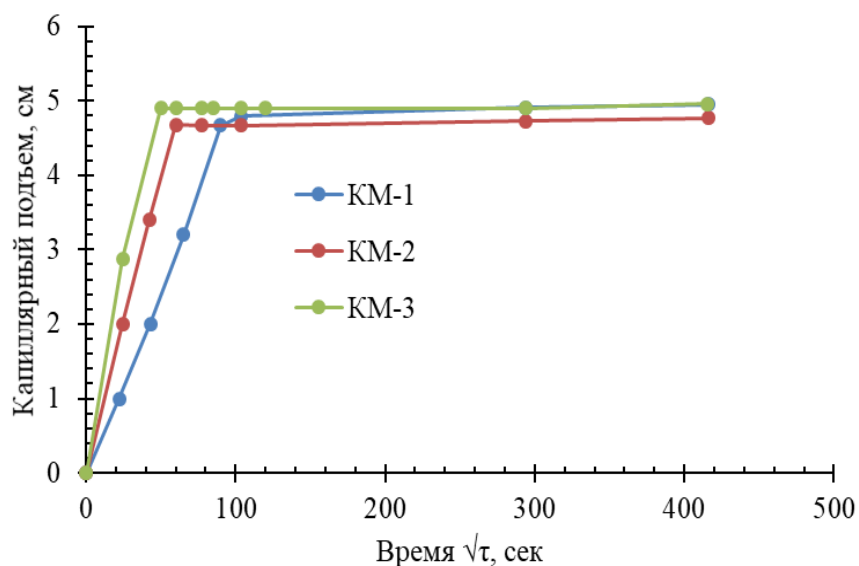


Рисунок 3.27 - Зависимость высоты впитывания воды от времени образцов составов КМ-1, КМ-2 и КМ-3 изготовленных полусухим способом прессования

Радиусы эффективные капилляров рассчитанные для образцов пластического и полусухого формования исследуемых составов представлены в таблицах 3.13 – 3.14.

Таблица 3.13 - Радиусы эффективных капилляров в образцах при пластическом формовании образцов

Шифр состава	Т _{обж} , °С	Радиусы эффективных капилляров					
		I участок		II участок		III участок	
		г, мкм	%	г, мкм	%	г, мкм	%
КМ-1	950	6	66	0,7	31	0,07	4
	1000	8	63	0,7	34	0,07	4
	1050	9	59	0,8	37	0,07	4
КМ-2	950	15	53	3,0	42	0,06	3
	1000	18	60	1,5	37	0,05	3
	1050	26	65	0,5	33	0,03	2
КМ-3	950	50	48	31	30	0,23	22
	1000	76	65	23	24	0,18	11
	1050	103	75	16	20	0,12	5

Таблица 3.14 - Радиусы эффективных капилляров в образцах при полусухом прессовании образцов

Шифр состава	Т _{обж} , °С	Радиусы эффективных капилляров					
		I участок		II участок		III участок	
		г, мкм	%	г, мкм	%	г, мкм	%
КМ-1	950	24	80	7	18	0,02	2
	1000	27	88	4	10	0,02	2
	1050	29	90	3	8	0,02	2
КМ-2	950	44	67	23	25	0,02	8
	1000	58	75	20	19	0,03	3
	1050	70	96	-	-	0,04	4
КМ-3	950	73	58	41	33	0,51	9
	1000	98	70	35	22	0,38	8
	1050	120	76	28	18	0,24	6

Низкие показатели морозостойкости, не превышающие 12 циклов, имели образцы состава КМ-1 с радиусом капилляров до 9 мкм (60%) при пластическом формовании и 29 мкм (90%) – при полусухом (таблица 3.13 – 3.14). Увеличение радиуса капилляров в образцах состава КМ-2 до 26 мкм (65%) при пластическом способе и до 70 мкм (96%) - при полусухом, положительно влияют на их морозостойкость, которая достигает 35 циклов. Высокую морозостойкость более 50 циклов для образцов пластического формования состава КМ-3 обеспечило сочетание соотношения радиуса капилляров более 70 мкм (65%) и 23 мкм (24%), а для полусухого 98 мкм (70%) и 35 (22%) соответственно. Повышение температуры обжига до 1050°С позволит увеличить морозостойкость до 100 циклов, что приведет к образованию структуры с преобладанием (75%) капилляров радиусом более 100 мкм.

Свой вклад в формирование оптимальной пористой структуры состава КМ-3 вносит железосодержащая стеклофаза. В процессе обжига при повышении температуры до 1050°С происходит не только увеличение количества железосодержащей жидкой фазы, за счет образования легкоплавких эвтектик, но

и существенное снижение вязкости расплава. Как известно перенасыщения расплава оксидами железа приводит к кристаллизации из расплава гематита. Данный процесс приводит не только к изменению объема стеклофазы, но и кристаллизацию гематита в поровом и межпоровом пространстве. В результате, протекание процессов диффузии стеклофазы в объем керамического черепка и кристаллизации гематита протекают одновременно два процесса: укрупнение крупных капилляров и устранение мелких. Укрупнение пор происходит благодаря диффузионному процессу по механизму анти - Яндера [151]. На границе раздела фаз образуется диффузионная зона стеклофазы, в результате насыщения расплава оксидами железа и лимитирующей стадией является диффузия компонента А к компоненту В, через слой их взаимодействия (АВ). Наличие градиента температур вызывает миграцию стеклофазы в направлении возрастания температуры, то есть в сторону керамического черепка, тем самым увеличивая размер пор. Процесс уменьшения мелких пор и их объема можно объяснить за счет их заполнения расплавом. Данное распределения пор по размерам в составе КМ-3 позволяет предположить, что морозостойкость образцов возрастает при снижении соотношения каолинита к монтмориллониту в керамической массе и использование кварцевого песка большего модуля крупности.

3.6. Выводы

1. На основе взаимосвязи между исходными материалами, технологией термообработки и показателями качества конечного продукта была установлена закономерность влияния исходного минералогического состава, модуля крупности кварцевого песка и температуры обжига на процессы формирования оптимального количества эффективных капилляров заданных размеров, обеспечивающей высокую морозостойкость керамического кирпича.

2. Установлено, что высокая морозостойкость (более 100 циклов) керамического кирпича, производимого ООО «Тербунский гончар» (г. Липецк), обеспечивается за счет формирования капиллярной структуры, характеризующейся преобладанием капилляров с размерами 40 - 70 мкм (не менее 70%) и 12 - 19 мкм в количестве 18%.

3. На основе разработанных модельных составов из глин Курдюмовского, Чибисовского, Лебединского и Хмелевского месторождений установлена взаимосвязь между количественным соотношением каолинита к монтмориллониту в исходной массе (0,8 - 4,4) и модулем крупности кварцевого песка (1,0 - 1,5; 2,5 - 3,0) с характеристиками капиллярно-пористой структуры керамического черепка. Показано, что наличие капилляров с радиусами более 70 мкм (не менее 65%) и 23 мкм (не менее 20%), обеспечивает морозостойкость более 50 циклов, а повышение температуры обжига до 1050°C и формирование капилляров с радиусами до 100 мкм (70 - 75%) и 16 мкм (не менее 18%) увеличивает морозостойкость до 100 циклов. Процесс полусухого формования способствовал образованию в керамическом материале более крупных капилляров.

4. Установлены закономерности структурообразования в монтмориллонитсодержащей керамической массе, заключающиеся в образовании в объеме керамического черепка пор первого и второго типов. Выявлено, что добавление кварцевого песка с модулем крупности 2,5 - 3,0 способствует образованию крупных капилляров в процессе сушки изделия, последующее уменьшение которых в процессе термической обработки вызывает образование пор первого типа (70 - 100 мкм). Отличительной особенностью пор второго типа (16 мкм) является наличие новообразований в объеме пор, представленных гематитом, которые влияют на формирование оптимальной структуры, повышающей морозостойкость изделий.

ГЛАВА 4. ОПТИМИЗАЦИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

4.1. Регулирование структуры пористости керамического кирпича

По результатам экспериментальных исследований было установлено, что уменьшение отношения каолинита к монтмориллониту в глинистом сырье, приводит к изменению структурно-текстурных особенностей образцов, что в свою очередь повышает морозостойкость изделий. Так же выявлено, что на формирование пористой структуры оказывает влияние модуль крупности используемого песка, применяемого в качестве отощителя в сырьевой смеси. Исходя из выше указанных факторов, в данном подразделе была решена задача по разработке морозостойкой структуры керамического кирпича путем регулирования его микроструктуры за счет изменения минералогического состава глин и гранулометрического состава кварцевого песка.

В качестве объекта исследования был выбран состав с низкой морозостойкостью КМ-1, модифицированный добавлением монтмориллонит содержащей глины в количестве 10, 30, 50 и 70 мас.%. Рассчитан минералогический состав полученных композиций, показавший, что соотношение каолинита к монтмориллониту снижается от 4,4 до 1,2 по мере увеличения доли монтмориллонита (таблица 4.1).

Таблица 4.1 - Содержание глинистых минералов и примесей в составах

Состав масс, %		К:М	Массовое содержание глинистых минералов и примесей, мас. %				
КМ-1	хмелевская глина		каолинит	иллит	монтмориллонит	полевые шпаты	кварц
100	0	4,4	22,0	15,0	5,0	8,0	35
90	10	3,3	21,3	15,3	6,3	8,9	32,5
70	30	2,1	19,9	15,9	9,4	10,7	27,5
50	50	1,6	18,5	16,5	11,5	12,5	22,5
30	70	1,2	17,1	17,1	14,1	14,3	17,5

Образцы, полученные методом пластического формования, после сушки термообрабатывали при температуре 1050°C. Для исследования влияния модуля крупности кварцевого песка на формирование оптимальной пористой структуры керамического черепка в составы вводился кварцевый песок в количестве 15 мас. % с модулем крупности 1,0 - 1,5 и 2,5 - 3,0. Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамических образцов представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамических образцов

Шифр состава	Состав масс, %		Модуль крупности	R _{сж} , МПа	В, %	П _{отк} , %	ρ _{каж} , г/см ³	У _{огн} , %	М, циклы	К:М
	КМ-1	хмелев- ская глина								
КМ-1-01	100	0	М _{кр} = 1,0 - 1,5	71	7,9	16,7	2,12	1,0	12	4,4
КМ-1-02	90	10		67	7,7	16,2	2,12	1,2	12	3,3
КМ-1-03	70	30		67	7,1	15,1	2,14	3,9	12	2,1
КМ-1-04	50	50		67	6,9	14,8	2,16	5,4	12	1,6
КМ-1-05	30	70		70	6,7	14,5	2,22	5,9	14	1,2
КМ-1-1	100	0	М _{кр} = 2,5 - 3,0	50	8,1	17,0	2,11	0,8	10	4,4
КМ-1-2	90	10		52	7,8	16,5	2,12	2,0	12	3,3
КМ-1-3	70	30		54	7,5	15,9	2,12	3,2	25	2,1
КМ-1-4	50	50		57	7,0	15,3	2,17	5,0	50	1,6
КМ-1-5	30	70		59	7,1	15,0	2,21	5,3	75	1,2

На основании данных таблицы 4.2 можно заключить, что увеличение морозостойкости керамических образцов более 50 циклов, достигается за счет применения в исходной массе большего модуля крупности 2,5 - 3,0 и высокого содержания добавки Хмелевской глины (50 – 70%), несмотря на незначительные изменения других физико-механических характеристик. Это позволяет

предположить, что гранулометрический состав кварцевого песка и использование железосодержащей глины играют ключевую роль в формировании оптимальной пористой структуры керамического черепка, определяющей его морозостойкость.

В образцах после обжига определены эффективные радиусы капилляров (таблица 4.3).

Таблица 4.3 - Радиусы эффективных капилляров

Шифр состава	Состав масс, %		Груша песка	Радиусы эффективных капилляров					
	КМ-1	хмелев- ская глина		I участок		II участок		III участок	
				г, мкм	%	г, мкм	%	г, мкм	%
КМ-1-01	100	0	M _{кр} = 1,0-1,5	7,5	74	1,9	17	0,03	9
КМ-1-02	90	10		8,0	68	1,4	29	0,03	4
КМ-1-03	70	30		11,3	43	3,5	52	0,04	5
КМ-1-04	50	50		22,0	26	4,8	57	0,05	17
КМ-1-05	30	70		34,0	24	5,7	38	0,3	38
КМ-1-1	100	0	M _{кр} = 2,5-3,0	8,4	85	1,5	16	0,03	9
КМ-1-2	90	10		24,2	65	2,8	24	0,06	11
КМ-1-3	70	30		35,0	58	6,0	35	0,3	7
КМ-1-4	50	50		73,4	65	10,2	26	0,06	9
КМ-1-5	30	70		90,7	75	15,1	20	0,2	6

Увеличение содержания монтмориллонитовой глины и использование кварцевого песка с модулем крупности 1,0 - 1,5 приводит к образованию в черепке капилляров с радиусом 7 - 28 мкм (до 20%), при этом преобладают капилляры с размером до 6 мкм (60%), что не способствует повышению морозостойкости. Наилучшие показатели по величине морозостойкости, достигающей 50-75 циклов, демонстрировали образцы составов КМ-1-4 и КМ-1-5, содержащие кварцевый песок наибольшего модуля крупности. Повышение морозостойкости обеспечило формирование структуры черепка с преобладанием

крупных капилляров более 70 мкм (65 - 75%) и капилляров 10 - 15 мкм (не < 20%) (таблица 4.3).

Таким образом, направленное изменение минералогического состава глинистой составляющей (снижение соотношения каолинита к монтмориллону до 1,6 - 1,2) и гранулометрического состава (увеличение модуля крупности песка до 2,5 - 3,0) позволяет обеспечить требуемый уровень морозостойкости для изделий состава КМ-1.

4.2. Механизм образования оптимальной пористой структуры

Экспериментально полученные данные о положительном влиянии монтмориillonита и кварцевого песка с модулем крупности 2,5 - 3,0 на морозостойкость образцов легли в основу разработки механизма формирования оптимальной пористой структуры керамического черепка. При разработке механизма учтены сведения в области температурных интервалов, вызывающих эндо- и экзотермические эффекты монтмориillonита, каолинита и иллита. Важным фактором является $\beta \rightarrow \alpha$ переход кварца при 573°C. При разработке механизма, фактором, влияющим на соотношение мелких и крупных пор, является гранулометрический состав кварцевого песка и температура обжига.

Предположен деформационный механизм формирования оптимальной пористой структуры. В процессе сушки и обжига происходит воздушная и огневая усадка материала. Усадочные процессы можно рассматривать как деформацию [152 - 153].

Предложенный механизм формирования пористой структуры включает три этапа (рисунок 4.1).

На начальном этапе сушки происходит деформация материала, сопровождающаяся его воздушной усадкой в результате удаления воды из межпорового пространства с образованием первоначальной пористой структуры. Введение в состав керамической массы кварцевого песка заданного гранулометрического состава вносит свои коррективы в формирование оптимальной пористой

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ОПТИМАЛЬНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ						
ЭТАП	T, °C	ПРОЦЕССЫ				
I ЭТАП	100	ВОЗДУШНАЯ УСАДКА				
		УДАЛЕНИЕ ВОДЫ				
		ОБРАЗОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕФОРМАЦИИ МАТЕРИАЛА				
		ФАКТОРЫ, ФОРМИРУЮЩИЕ ПОРИСТОЮ СТРУКТУРУ				
		МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ГЛИН				
		МОДУЛЬ КРУПНОСТИ КВАРЦЕВОГО ПЕСКА				
II ЭТАП		ДЕГИДРАТАЦИЯ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ				
		ЭНДОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ				
	105-115	КАОЛИНИТ	АДСОРБИРОВАННАЯ ВОДА			
	110-115	ИЛЛИТ	АДСОРБИРОВАННАЯ ВОДА			
	130-160	МОНТМОРИЛЛОНИТ	УДАЛЕНИЕ МЕЖСЛОЕВОЙ ВОДЫ			
	540-580	КАОЛИНИТ	УДАЛЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ВОДЫ: ПРОЦЕССЫ ПРИ ДЕГИДРАТАЦИИ: -ОБРАЗОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ - ДЕФОРМАЦИЯ МАТЕРИАЛА - ОБРАЗОВАНИЕ МИКРОТРЕЩИНОВАТОЙ СТРУКТУРЫ			
	550-600	ИЛЛИТ				
	660-710	МОНТМОРИЛЛОНИТ				
	573	β → α ПЕРЕХОД КВАРЦА				
III ЭТАП		ФОРМИРОВАНИЕ ОПТИМАЛЬНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ				
		ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ				
	890-920	МОНТМОРИЛЛОНИТ				
	980-990	КАОЛИНИТ				
	900-1050	Огневая усадка	Образование и накопление жидкой фазы	Деформация материала	Возникновение внутренних напряжений и их релаксация за счет жидкой фазы	Кристаллизация гематита в порах
		ОБРАЗОВАНИЕ ПОР ПЕРВОГО И ВТОРОГО ТИПОВ				

Рисунок 4.1 - Механизм образования оптимальной пористой структуры

структуры. На стадии сушки за счет геометрического фактора в процессе удаления воды крупные зерна кварца замедляют процессы образования супермелких капилляров. Это приводит к тому, что процессы деформации материала в процессе сушки замедляются или останавливаются на определенном этапе сушки. В результате формируется первоначальная пористая структура с преобладанием эффективных капилляров крупных размеров, предположительно 150 - 200 мкм.

На втором этапе в процессе обжига в интервале температур 540 - 710°C протекают процессы дегидратации монтмориллонита, каолинита и иллита, сопровождающиеся разрушением их кристаллической структуры, накладываются процессы полиморфного превращения кварца, что уменьшает размер образовавшихся пор.

Свой вклад в формирование оптимальной пористой структуры вносит железосодержащая стеклофаза, обеспечивающая при обжиге керамики образование пор второго типа. В процессе обжига при повышении температуры до 1050°C происходит не только увеличение количества железосодержащей жидкой фазы, за счет образования легкоплавких эвтектик, но и существенное снижение вязкости расплава. Данный процесс перенасыщения расплава оксидами железа приводит к изменению объема стеклофазы и кристаллизации гематита в поровом пространстве. В результате протекания процессов диффузии стеклофазы в объем керамического черепка и кристаллизации гематита протекают одновременно два процесса: укрупнение крупных капилляров и устранение мелких.

4.3. Выводы

1. Экспериментально показано, что модификация состава с низкой морозостойкостью (не более 12 - 20 циклов) монтмориллонитсодержащей глины, путем снижения соотношения каолинита к монтмориллониту с 4,4 до 1,2 и использования кварцевого песка с модулем крупности 2,5 - 3,0, позволяет значительно повысить морозостойкость керамического кирпича. При соотношении каолинита к монтмориллониту 1,6 морозостойкость достигает 50 циклов, а при 1,2 – 70 циклов. Установлено, что повышение морозостойкости связано с формированием структуры, характеризующейся наличием эффективных капилляров с радиусами более 70 мкм (65 - 75%) и капилляров 10 - 15 мкм (не < 20%).

2. Установлены закономерности поэтапного формирования оптимальной пористой структуры монтмориллонит содержащей керамической массы с кварцевым песком с модулем крупности 2,5 - 3,0 на стадиях сушки и обжига, заключающиеся в том, что благодаря геометрическому фактору кварцевого песка на стадии сушки формируется первоначальная крупнопористая структура, а в результате процесса обжига формируется пористая структура с порами первого и второго типов.

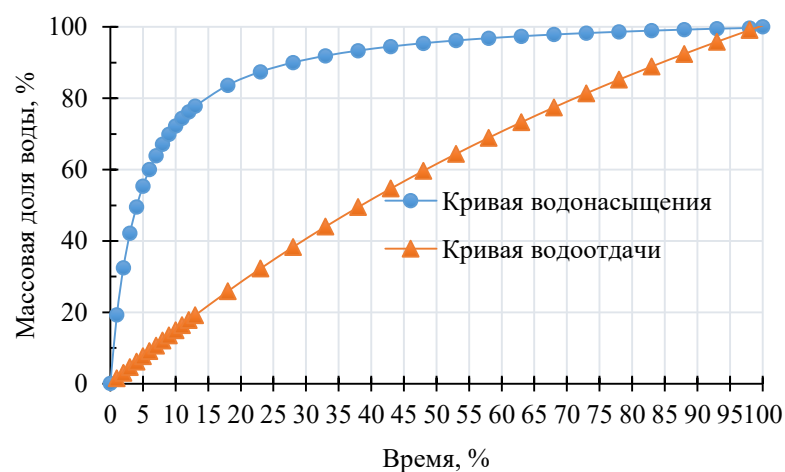
ГЛАВА 5. РАЗРАБОТКА КОЛИЧЕСТВЕННЫХ КРИТЕРИЕВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И ОЦЕНКИ МОРОЗОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

5.1. Установление закономерностей между процессами водонасыщения и водоотдачи и показателями морозостойкости керамического кирпича

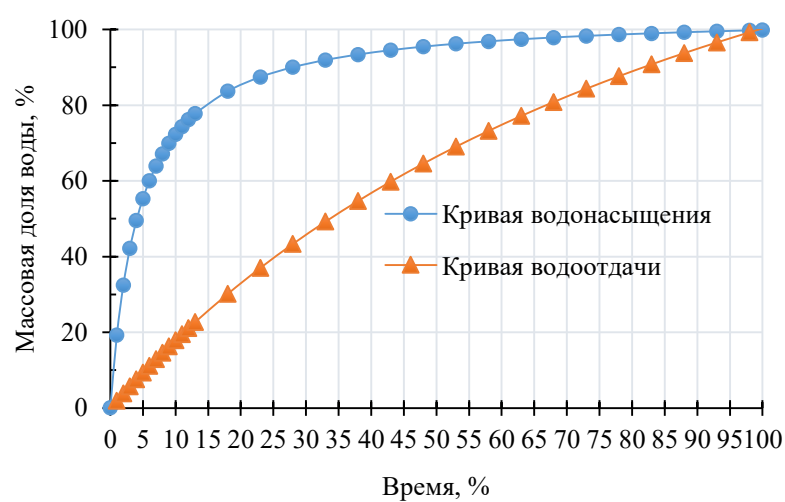
В данном подразделе представлены результаты исследований изучения кинетики водопоглощения и водоотдачи керамического кирпича. В качестве объектов исследования были использованы керамические массы, составы которых представлены в соответствующем разделе диссертации и обработанные при температурах обжига 950, 1000 и 1050°C. Всего было изучено 21 состав по показателям водонасыщения и водоотдачи.

По экспериментально полученным результатам количества поглощенной и испарившейся воды для всех исследуемых образцов были построены графики зависимости в одной системе координат кривых водонасыщения и кривых водоотдачи от времени водонасыщения и сушки образцов. Анализ полученных кривых позволил установить, что с увеличением скорости водонасыщения возрастает и скорость водоотдачи, тем самым уменьшая образовавшиеся между ними области, так называемые площади петель гистерезиса, которые являются количественными критериями оценки морозостойкости стеновых материалов (рисунок 5.1- 5.7).

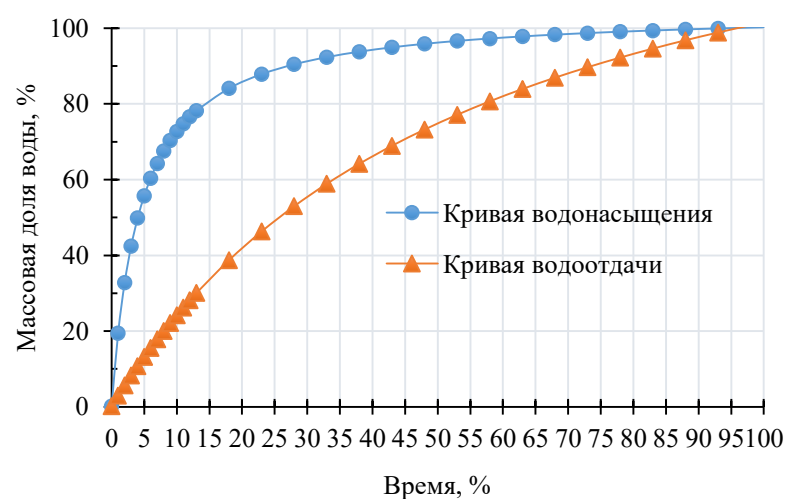
Площадь петли гистерезиса для каждого образца была рассчитана путем интегрирования уравнений кривых регрессий, подобранных к каждой кривой водонасыщения и кривой водоотдачи (Приложение В), которая варьируется от 600 ед. до 3179 ед. Варьирование площади петли гистерезиса связано изменением следующих факторов: количественным соотношением каолинита к монтмориллониту, фракционным составом кварцевого песка, способом формования и температурной обработкой образцов.



a)



б)



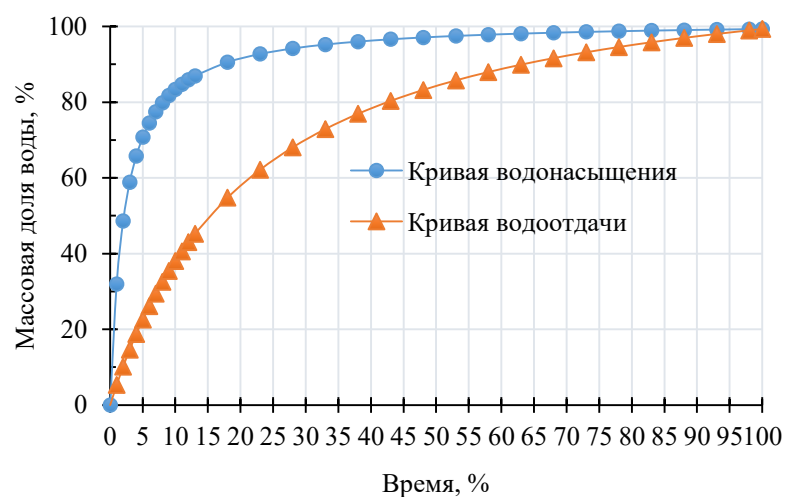
в)

Рисунок 5.1 - Кинетика водонасыщения и водоотдачи образцов состава КМ-1 полученных пластическим способом формования:

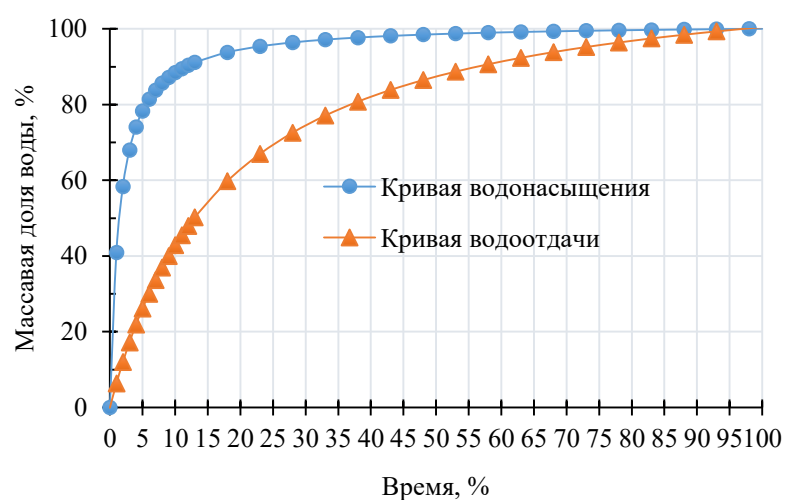
a – $t_{\text{обж.}} = 950^{\circ}\text{C}$, $S = 3159$ ед.;

б – $t_{\text{обж.}} = 1000^{\circ}\text{C}$, $S = 3000$ ед.;

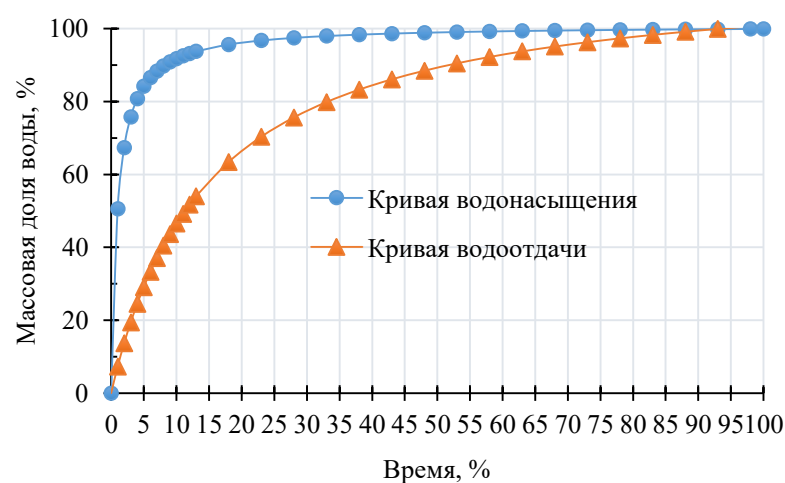
в – $t_{\text{обж.}} = 1050^{\circ}\text{C}$, $S = 2246$ ед.



а)



б)



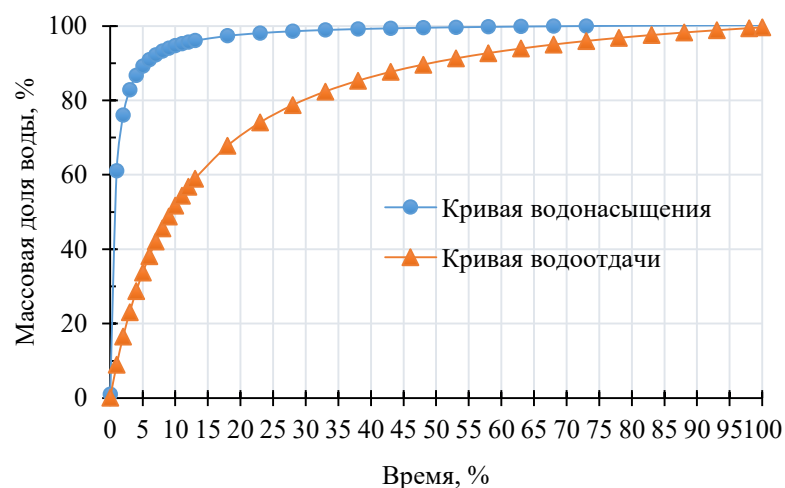
в)

Рисунок 5.2 - Кинетика водонасыщения и водоотдачи образцов состава КМ-2 полученных пластическим способом формования:

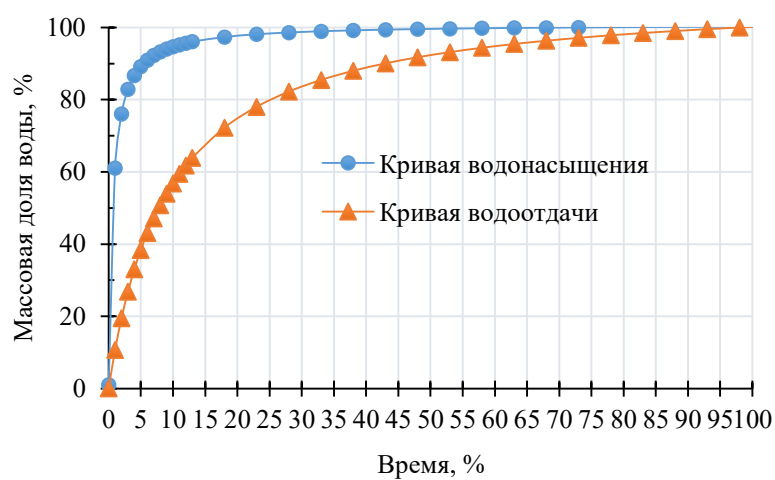
а - $t_{\text{обж.}} = 950^{\circ}\text{C}$, $S = 1797$ ед.;

б - $t_{\text{обж.}} = 1000^{\circ}\text{C}$, $S = 1650$ ед.;

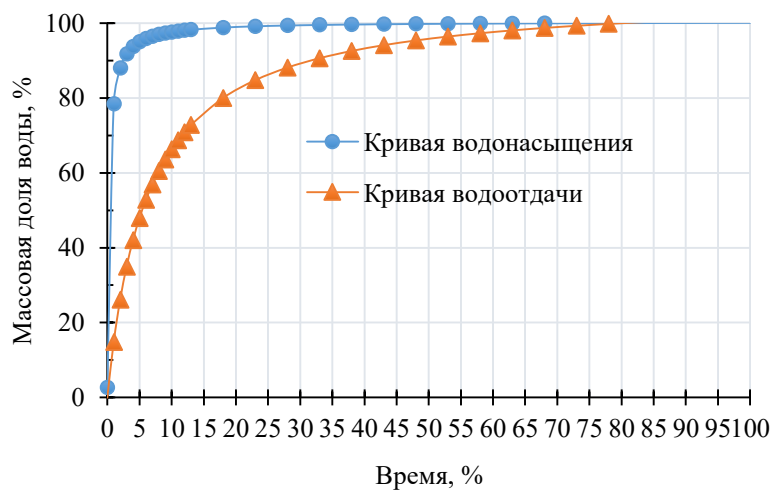
в - $t_{\text{обж.}} = 1050^{\circ}\text{C}$, $S = 1570$ ед.



а)



б)



в)

Рисунок 5.3 - Кинетика водонасыщения и водоотдачи образцов состава КМ-3 полученных пластическим способом формования:

а - $t_{\text{обж.}} = 950^{\circ}\text{C}$, $S = 1552$ ед.;

б - $t_{\text{обж.}} = 1000^{\circ}\text{C}$, $S = 1341$ ед.;

в - $t_{\text{обж.}} = 1050^{\circ}\text{C}$, $S = 1017$ ед.

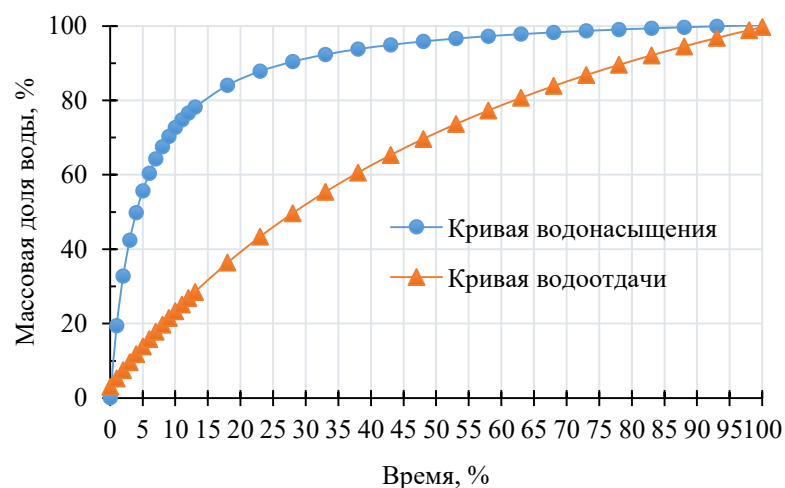
На рисунке 5.1 представлены кривые кинетики водонасыщения и водоотдачи для образцов, полученных из смесей Курдюмовской и Лебединской глин с соотношением каолинита к монтмориллониту 4,4. Как следует из рисунка 5.1, увеличение температуры обжига с 950°С до 1050°С приводит к уменьшению площади петли гистерезиса с 3160 до 2246 единиц. При этом морозостойкость, хотя и увеличивается, остается ниже стандартных значений (12 циклов).

На рисунке 5.2 представлены результаты исследований по кинетике водонасыщения и водоотдачи образцов на основе Лебединской и Чибисовской глин в которых соотношение каолинита к монтмориллониту снижается до 1,8. Анализ рисунка 5.2 показывает, что с увеличением температуры обжига с 950°С до 1050°С площадь петли гистерезиса уменьшается с 1797 единиц до 1570, что вызывает повышение морозостойкости с 25 до 35 циклов.

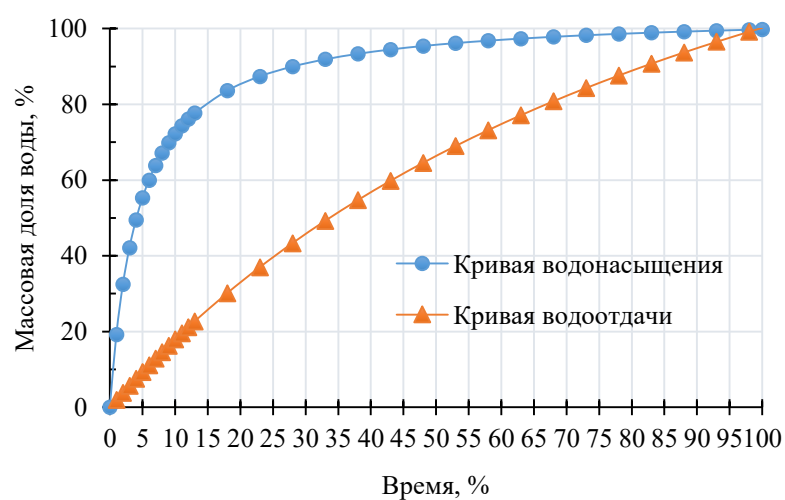
На рисунке 5.3 представлены результаты исследований кинетики водонасыщения и водоотдачи образцов на основе чистой Хмелевской глины с повышенным содержанием монтмориллонита, при соотношении каолинита к монтмориллониту равным 0,8. С увеличением температуры обжига с 950°С до 1050°С наблюдается устойчивая тенденция (рисунок 5.3) снижения площади петли гистерезиса с 1552 до 1017 единиц, морозостойкость образцов данного состава увеличивается с 35 до 100 циклов.

Особенности влияния процессов водонасыщения и водоотдачи на показатели морозостойкости образцов полусухого формования представлены на рисунках 5.4 - 5.6.

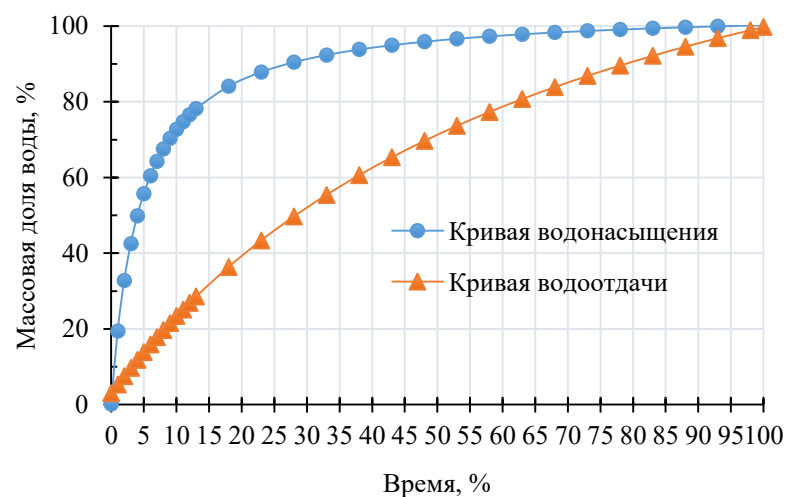
На рисунке 5.4 исследована кинетика водонасыщения и водоотдачи керамических масс состава КМ-1 на основе полиминеральных глин и термообработанных при 950, 1000, 1050°С. Наблюдается аналогичный характер снижения площади петли гистерезиса с повышением температуры обжига и незначительным повышением морозостойкости.



a)



б)



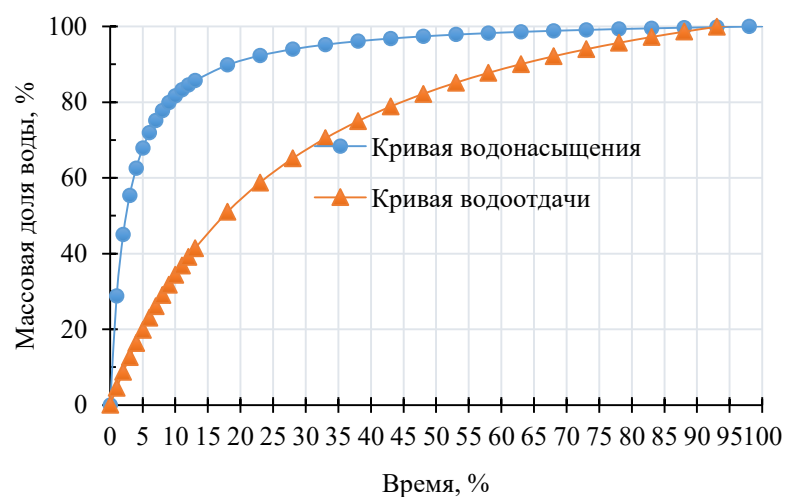
в)

Рисунок 5.4 - Кинетика водонасыщения и водоотдачи образцов состава КМ-1 полученных полусухим способом прессования:

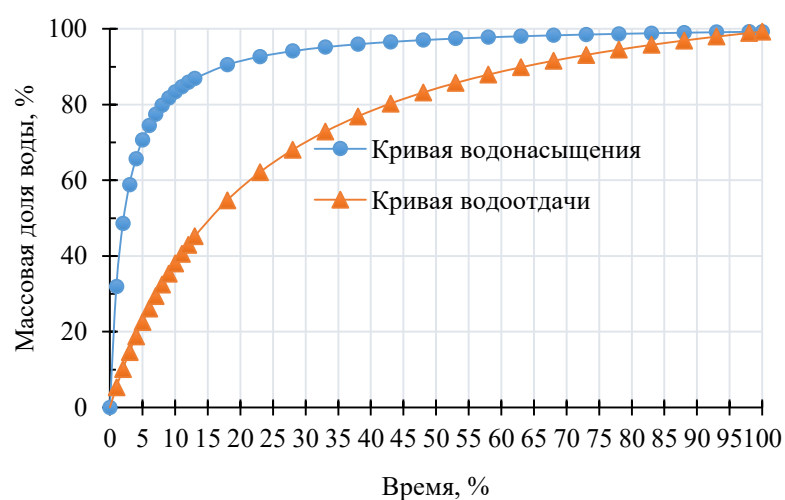
a - $t_{\text{обж.}} = 950^{\circ}\text{C}$, $S = 3179$ ед.;

б - $t_{\text{обж.}} = 1000^{\circ}\text{C}$, $S = 3000$ ед.;

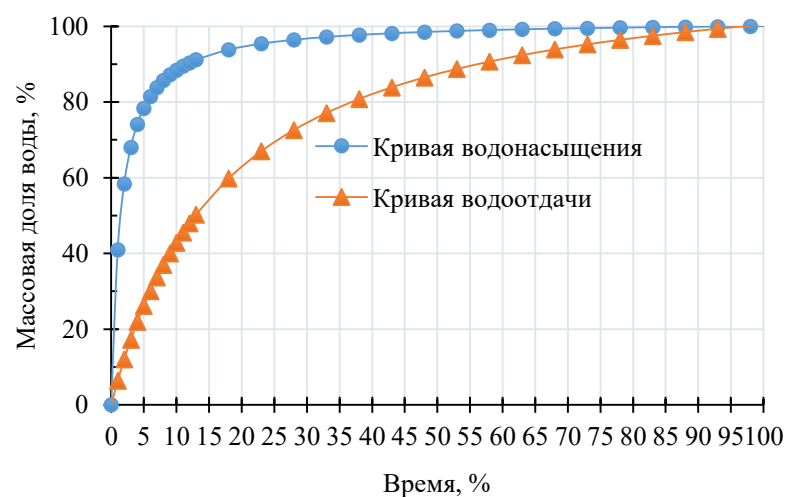
в - $t_{\text{обж.}} = 1050^{\circ}\text{C}$, $S = 2495$ ед.



а)



б)



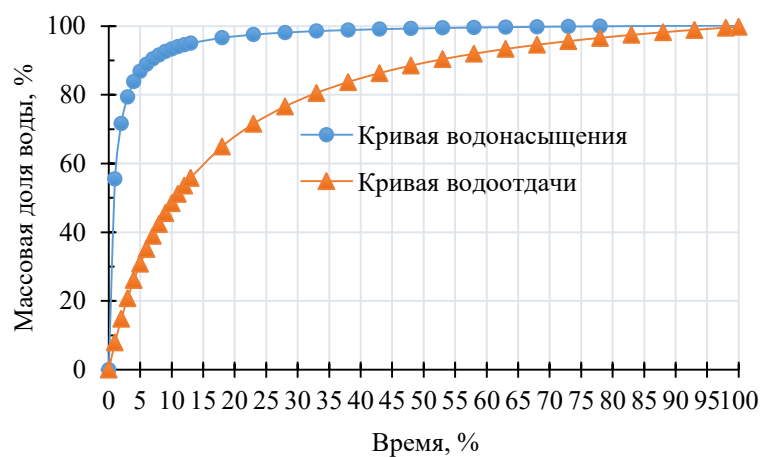
в)

Рисунок 5.5 - Кинетика водонасыщения и водоотдачи образцов состава КМ-2 полученных полусухим способом прессования:

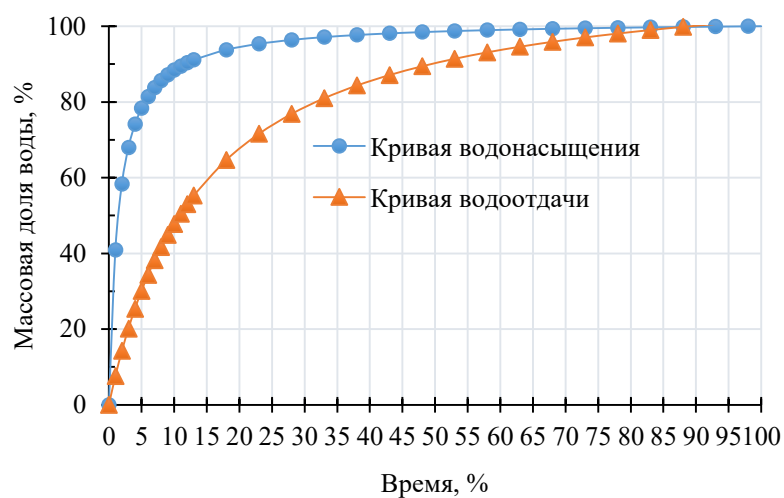
а - $t_{\text{обж.}} = 950^{\circ}\text{C}$, $S = 1823 \text{ ед.}$;

б - $t_{\text{обж.}} = 1000^{\circ}\text{C}$, $S = 1737 \text{ ед.}$;

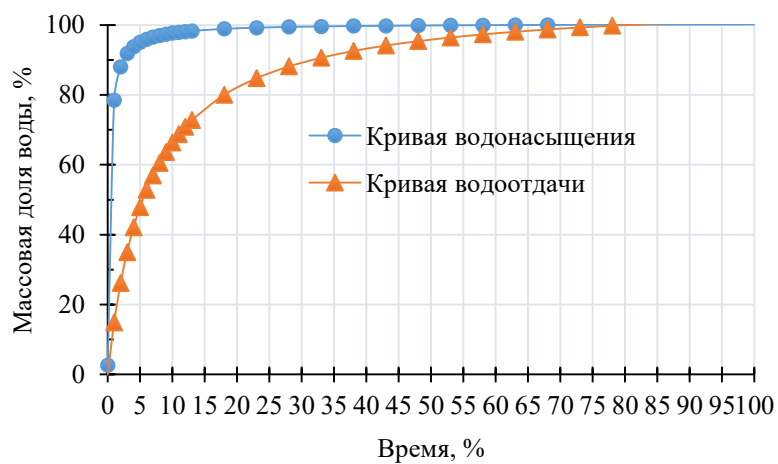
в - $t_{\text{обж.}} = 1050^{\circ}\text{C}$, $S = 1650 \text{ ед.}$



а)



б)



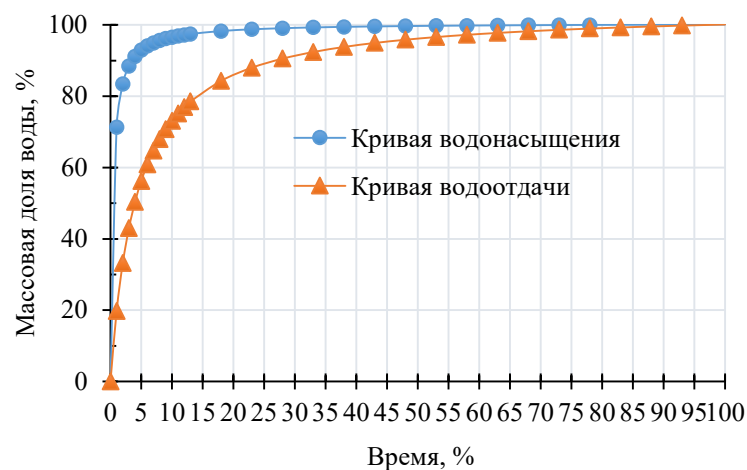
в)

Рисунок 5.6 - Кинетика водонасыщения и водоотдачи образцов состава КМ-3 полученных полусухим способом прессования:

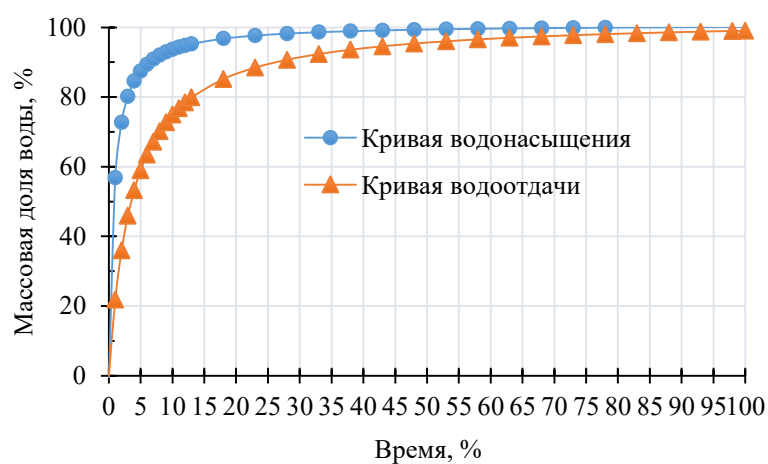
а - $t_{\text{обж.}} = 950^{\circ}\text{C}$, $S = 1594$ ед.;

б - $t_{\text{обж.}} = 1000^{\circ}\text{C}$, $S = 1394$ ед.;

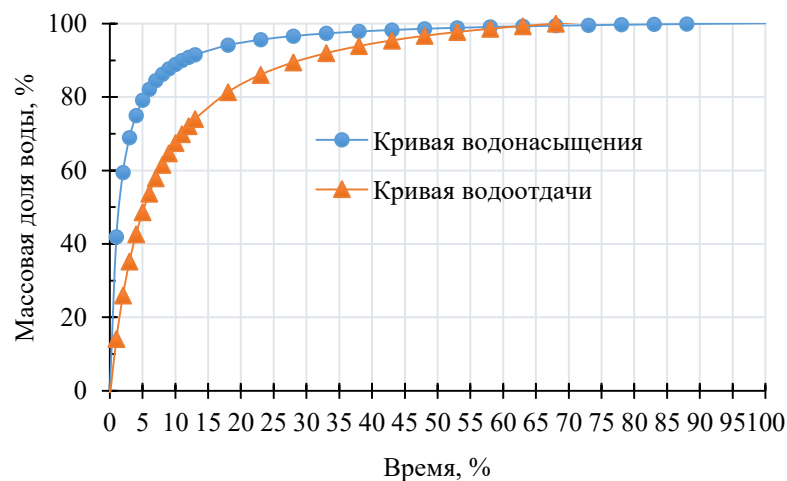
в - $t_{\text{обж.}} = 1050^{\circ}\text{C}$, $S = 1017$ ед.



а)



б)



в)

Рисунок 5.7 - Кинетика водонасыщения и водоотдачи керамического кирпича ООО «Тербунский гончар»:

а - БЗ, $S = 815$ ед.;

б - КЗ, $S = 698$ ед.;

в - ЖЗ, $S = 600$ ед.

На рисунке 5.5 приведены результаты исследований влияния температуры обжига керамических масс полусухого прессования на основе смеси полиминеральных глин состава КМ-2 на площадь петли гистерезиса. Аналогично выше представленными исследованиями наблюдается тенденция снижения площади петли гистерезиса с 1823 единиц при 950° до 1650 единиц при 1050°С.

На рисунке 5.6 представлены результаты исследования кинетики водонасыщения и водоотдачи керамических масс на основе глинистого сырья с высоким содержанием монтмориллонита, термообработанного при 950, 1000 и 1050°С. Установлено, что с повышением температуры обжига с 950°С до 1050°С площадь петли снизилась с 1594 единиц до 1017 единиц, соответственно, что также приводит к повышению от 30 до 100 циклов замораживания-оттаивания.

В качестве эталонных образцов керамического кирпича с морозостойкостью более 100 циклов для исследования зависимости гидродинамических параметров и морозостойкости использовался кирпич производства ООО «Тербунский гончар». Результаты исследований представлены на рисунке 5.7.

Анализ кривых водонасыщения и водоотдачи, а также площади петли гистерезиса промышленного керамического кирпича позволяет заключить, что с уменьшением площади петли гистерезиса с 815 до 600 единиц морозостойкость повышается с 150 до 250 циклов.

Различие площади петель гистерезиса, образовавшихся между кривыми водонасыщения и водоотдачи, объясняются особенностями пористой структуры и определяют кинетику водонасыщения и высыхания образцов. В частности, наличие мелких пор затрудняет удаление влаги и замедляет процесс высыхания, в то время как формирование однородных и крупных пор облегчает удаление влаги и способствует более быстрому высыханию.

Полученные результаты позволяют заключить устойчивую обратную зависимость между процессами водонасыщения и водоотдачи и показателями

морозостойкости керамического кирпича и , могут быть использованы для прогнозирования и оценки морозостойкости керамического кирпича [154 - 155].

5.2. Получение уравнений оценки морозостойкости с использованием регрессионных зависимостей

Для построения регрессионной зависимости использовалась кривая, отражающая связь между морозостойкостью исследуемых образцов и площадью петли гистерезиса (рисунок 5.8). Анализ данной зависимости показал, что морозостойкость образцов возрастает с уменьшением площади петли гистерезиса в диапазоне 3180 – 600 ед. [154 - 155].

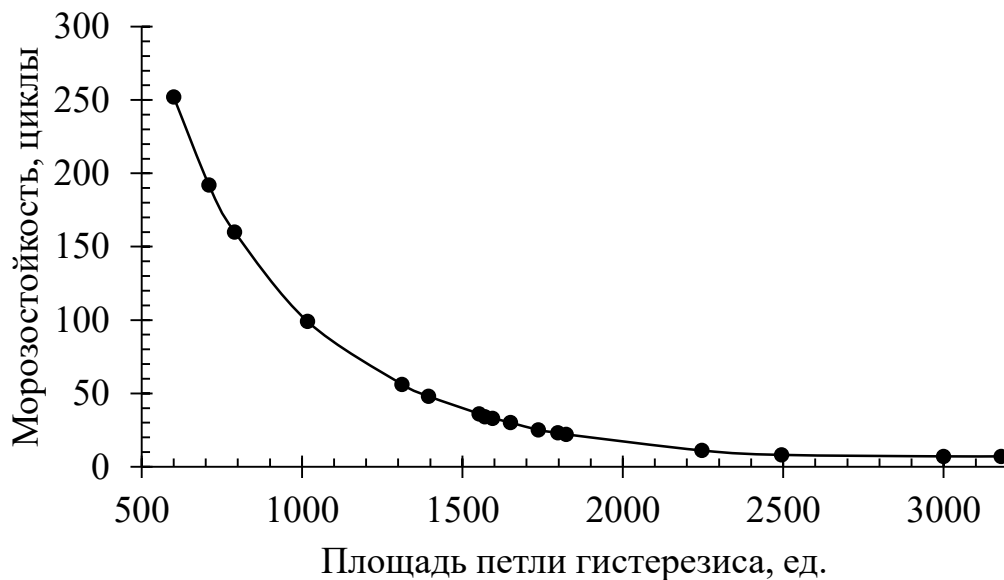


Рисунок 5.8 - Зависимость морозостойкости образцов от площади петли гистерезиса

На основе установленной зависимости влияния площади петли гистерезиса на морозостойкость получено выражение (5.1), позволяющее рассчитывать количественные значения морозостойкости:

$$M = a + b \cdot S^{0.5} + \frac{c}{S}, \quad (5.1)$$

где M - морозостойкость, циклы; S - площадь петли гистерезиса, относит. ед.;

a, b, c – коэффициенты уравнения регрессии: $a = -266,23$; $b = 3,39$;

$c = 261143,96$.

Анализ полученных результатов позволил установить пропорциональные зависимости между площадью петли гистерезиса и коэффициентом водонасыщения и водоотдачи (K) в фиксированных точках времени (5, 10, 20%), рассчитанный как результат частного чисел количества поглощенной воды и количества испарившейся воды в данных точках (таблицы 5.1 - 5.2):

- 5%, соответствует 2,4 ч. водонасыщения (%) и 0,6 ч. сушки (%);
- 10%, соответствует 4,8 ч. водонасыщения (%) и 1,2 ч. сушки (%);
- 20 %, соответствует 9,6 ч. водонасыщения (%) и 2,4 ч. сушки (%).

Построены графики зависимости площади петли гистерезиса от коэффициента водонасыщения и водоотдачи (K) в фиксированных точках времени (5, 10, 20%) (рисунок 5.9).

При коэффициенте водонасыщения и водоотдачи при 5% от времени водонасыщения и сушки (рисунок 5.9, а) уравнение регрессии имеет вид:

$$y=0,0023x - 0,3985,$$

где коэффициент корреляции имеет максимальное значение, равное 0,982.

При коэффициенте водонасыщения и водоотдачи при 10% от времени водонасыщения и сушки (рисунок 5.9, б) уравнение регрессии имеет вид:

$$y=0,0012x+0,2571,$$

однако коэффициент корреляции снизился на 0,062 и составил 0,922.

При коэффициенте водонасыщения и водоотдачи при 20% от времени водонасыщения и сушки (рисунок 5.9, в) уравнение регрессии имеет вид:

$$y=0,0006x+0,5353,$$

а коэффициент корреляции имеет наименьшее значение, равное 0,815.

Установлено, что при 5% времени водонасыщения и сушки достигается максимальное значение коэффициента корреляции (0,982) по сравнению с 10% (0,922) и 20% (0,815). Более высокое значение коэффициента корреляции, равное 0,982, может быть объяснено тем, что именно при этом времени происходит наиболее важное капиллярное водонасыщение и испарение, а размер поровых каналов способствует более свободному передвижению воды и миграции на поверхность материала.

Таблица 5.1 - Значения коэффициента водонасыщения и водоотдачи в фиксированных точках времени образцов полученных пластическим способом формования

Состав	Температура обжига, °С	Количество поглощенной воды в фиксированных точках времени, %			Количество испарившейся воды в фиксированных точках времени, %			Коэффициент водонасыщения и водоотдачи в фиксированных точках времени (K), %		
		5%	10%	20%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
КМ-1	950	55,3	72,3	83	7,65	15	26	7,23	4,82	3,19
	1000	55,3	72,2	83,7	9,3	17,9	30,1	5,95	4,03	2,78
	1050	56	72,7	84,1	13,1	24,2	38,7	4,27	3,00	2,17
КМ-2	950	70,7	83,3	90,5	22,6	38,1	54,7	3,13	2,19	1,65
	1000	78,3	88,4	93,8	23,1	42,8	59,8	3,00	2,07	1,57
	1050	84,2	91,8	95,6	29,1	46,5	63,4	2,89	1,97	1,51
КМ-3	950	89,2	94,7	97,3	33,7	51,7	67,8	2,80	1,83	1,44
	1000	89,2	94,7	97,3	38,4	56,8	72,3	2,39	1,67	1,35
	1050	95	97,7	99,2	49,5	66,3	80,0	1,92	1,47	1,24

Таблица 5.2 - Значения коэффициента водонасыщения и водоотдачи в фиксированных точках времени образцов полученных полусухим способом прессования и промышленных образцов керамического кирпича

Состав	Темпе- ратура обжига, °С	Количество поглощенной воды в фиксированных точках времени, %			Количество испарившейся воды в фиксированных точках времени, %			Коэффициент водонасыщения и водоотдачи в фиксирован- ных точках времени (K), %		
		5%	10%	20%	5%	10%	20%	5%	10%	20%
КМ-1	950	55,3	72,2	83,6	7,65	15,1	25,9	7,23	4,78	3,23
	1000	55,3	72,5	83,8	9,3	17,9	30,1	5,95	4,05	2,78
	1050	57,8	72,9	85	11,2	23,3	36,4	5,16	3,13	2,34
КМ-2	950	67,8	81,7	90,1	19,8	34,4	51	3,42	2,38	1,77
	1000	70,7	83,3	90,6	22,6	38,2	54,7	3,13	2,18	1,66
	1050	78,3	88,4	93,8	26,1	42,9	59,8	3,00	2,06	1,57
КМ-3	950	78,3	88,4	96,6	26,7	47,7	64,7	2,93	1,85	1,49
	1000	86,7	93,4	93,8	34,9	48,7	66,2	2,48	1,92	1,42
	1050	95,1	97,7	98,9	48,7	66,3	80,5	1,95	1,47	1,23
Керамический кирпич ООО «Тербунский гончар»										
БЗ	92,9	96,5	98,3	56,2	73,1	84,4	1,65	1,32	1,16	92,9
КЗ	87,4	93,7	96,8	59,8	75,1	88,2	1,46	1,25	1,10	87,4
ЖЗ	79,1	88,9	94,1	58,9	70,1	82,7	1,34	1,27	1,14	79,1

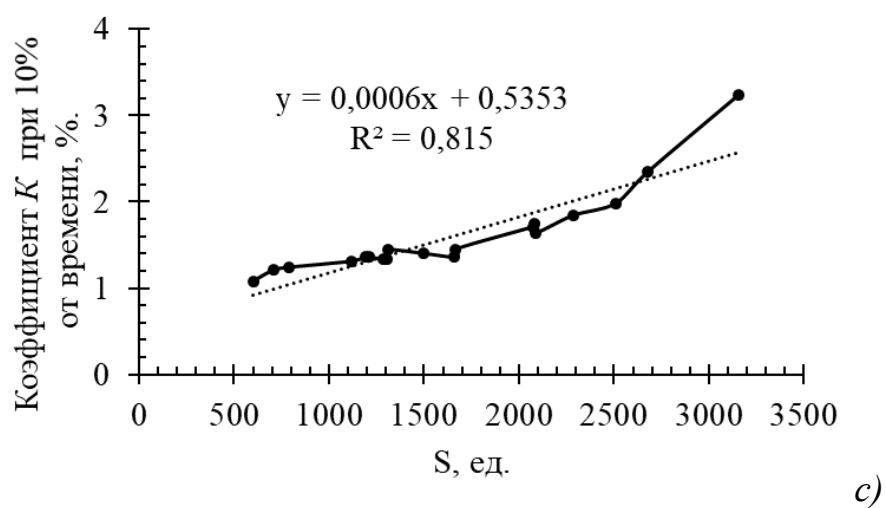
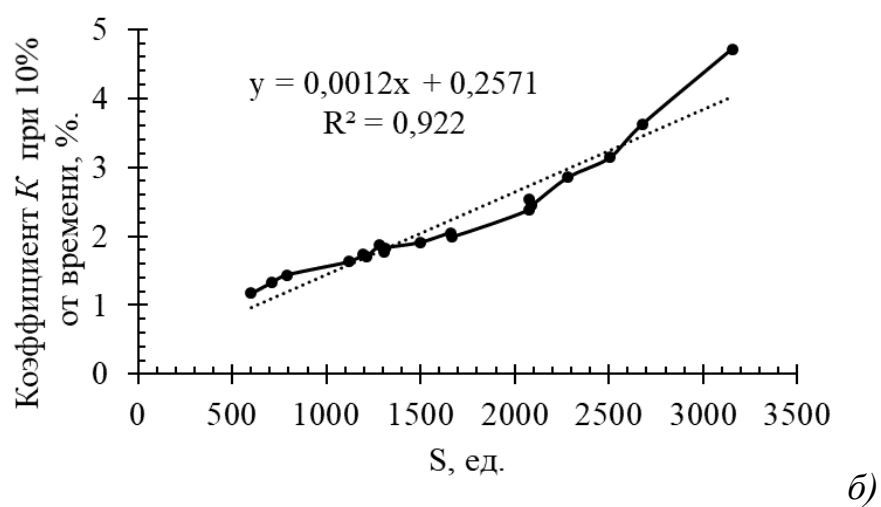
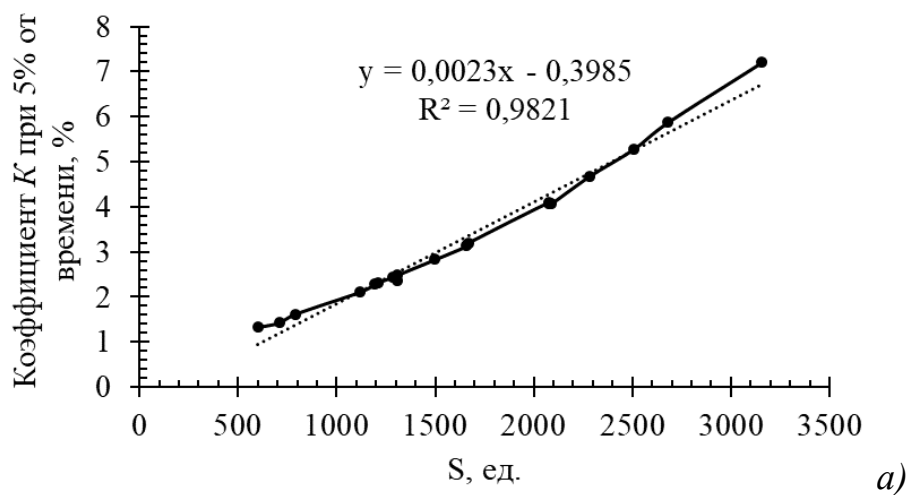


Рисунок 5.9 - Зависимость площади петли гистерезиса от коэффициента водонасыщения и водоотдачи:

a - при 5%; *б* - 10%; *с* - 20% от времени водонасыщения и водоотдачи

Таким образом, для построения графика зависимости (рисунок 5.10) морозостойкости от коэффициента водонасыщения и водоотдачи были взяты значения коэффициента водонасыщения и водоотдачи при 5 % от времени водонасыщения и сушки, где наблюдался коэффициент корреляции с максимальным значением (0,982).

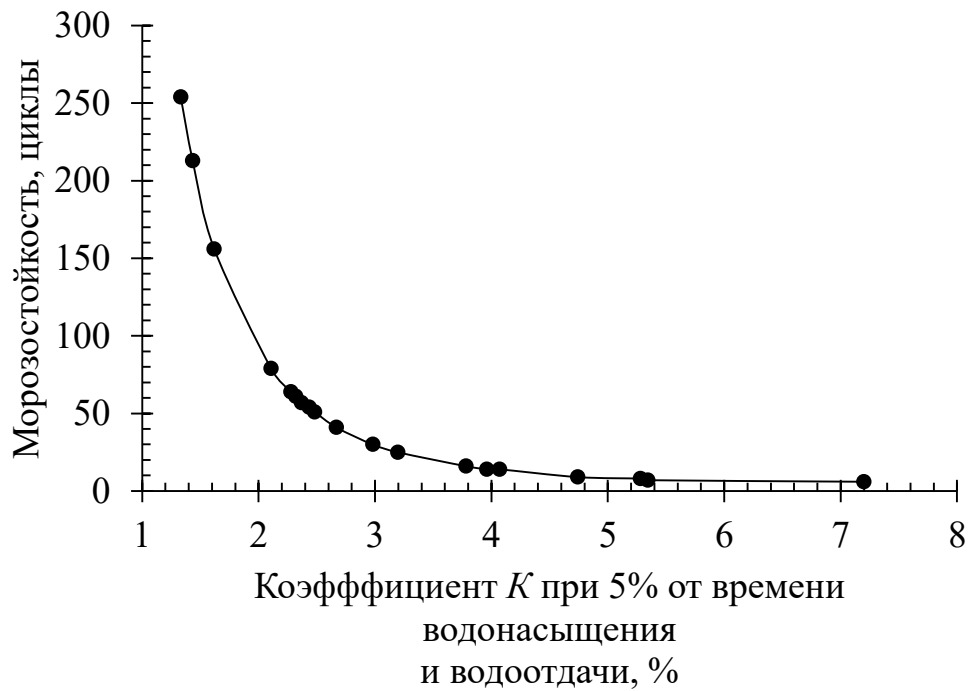


Рисунок - 5. 10 - График зависимости морозостойкости образцов от коэффициента водонасыщения и водоотдачи (K) при 5% от времени водонасыщения и водоотдачи

Выявленная зависимость морозостойкости от коэффициента водонасыщения и водоотдачи пористого образца описывается следующим уравнением (5.2) позволяющим рассчитывать морозостойкость:

$$M = a + \frac{b}{K} + \frac{c}{K^2}, \quad (5.2)$$

где K – коэффициент водонасыщения и водоотдачи, равен результату частного чисел количества поглощенной воды $C_{кан}$ и количества испарившейся воды

$C_{исп}$ при 5% от времени водонасыщения и сушки, что соответствует 2,4 ч. водонасыщения и 0,6 ч. сушки; a , b , c – коэффициенты уравнения регрессии: $a = 22,195$; $b = -204,845$; $c = 682,944$.

5.3. Оценка адекватности уравнений расчета морозостойкости с результатами испытаний согласно ГОСТ 7025-91

Значения морозостойкости образцов полученные пластическим, полусухим способом формования, а также керамического кирпича, изготовленного на предприятии ООО «Тербунский гончар» рассчитанной по уравнениям (5.1) и (5.2) и согласно ГОСТ – 7025-91 представлены в таблицах 5.3 - 5.4.

Таблица 5.3 - Значения расчета морозостойкости по предложенным уравнениям и согласно ГОСТ 7025-91 - пластический способ формования

Состав	$T_{обж},$ °C	S, ед.	K, %	Морозостойкость, циклы		
				уравнение (5.1)	уравнение (5.2)	ГОСТ – 7025-91
КМ-1	950	3159	7,23	7	7	7
	1000	3000	5,95	7	7	9
	1050	2246	4,27	11	12	12
КМ-2	950	1797	3,13	23	26	25
	1000	1650	3,00	30	30	30
	1050	1570	2,89	34	33	35
КМ-3	950	1552	2,80	36	36	35
	1000	1341	2,39	53	56	55
	1050	1017	1,92	99	101	100
Керамический кирпич ООО «Тербунский гончар»	-	815	1,65	151	148	150
	-	698	1,46	197	202	200
	-	600	1,34	252	250	250

Таблица 5.4 - Значения расчета морозостойкости по предложенным уравнениям и согласно ГОСТ 7025-91 – полусухой способ формования

Состав	T _{обж} , °C	S, ед.	K, %	Морозостойкость, циклы		
				уравнение (5.1)	уравнение (5.2)	ГОСТ – 7025-91
КМ-1	950	3179	7,23	7	6	9
	1000	3000	5,95	7	8	8
	1050	2495	5,16	8	10	10
КМ-2	950	1823	3,42	21	20	20
	1000	1737	3,13	26	25	25
	1050	1650	3,00	30	31	31
КМ-3	950	1594	2,93	32	30	30
	1000	1394	2,48	50	51	51
	1050	1017	1,95	97	100	100

Определение морозостойкости образцов по уравнениям (5.1 и 5.2) демонстрируют высокую степень корреляции с морозостойкостью определенным прямым объемным замораживанием согласно ГОСТ 7025-91. Данные способы оценки морозостойкости позволяют существенно сократить время проведения испытаний за счет исключения трудоемкого и длительного процесса циклического тестирования кирпичей на циклы замораживания и оттаивания, который требует от 35 до 100 дней.

На предприятии ООО «Тербунский гончар» (г. Липецк) были проведены сопоставительные испытания морозостойкости керамического кирпича с применением предложенных методов, что позволило подтвердить достоверность полученных результатов.

На данные способы определения морозостойкости получены патенты Российской Федерации на изобретение № 2796577, № 2794714. Рекомендованные способы позволяют оценивать морозостойкость пористых изделий с водопоглощением от 6 до 20 % [156 - 157].

5.4. Выводы

1. На основе экспериментальных исследований установлена закономерность между гидродинамическими параметрами (процессами водонасыщения и водоотдачи) и показателями морозостойкости керамического кирпича. Подобраны эмпирические уравнения зависимости, позволяющие оценивать морозостойкость в зависимости от капиллярно-пористой структуры материала.
2. Предложено уравнение расчета морозостойкости, в котором структурная характеристика материала оценивается по численному значению области (площадь петли гистерезиса), образовавшейся между кривой водонасыщения и водоотдачи.
3. Установлена зависимость морозостойкости от коэффициента водонасыщения и водоотдачи при 5 % от времени водонасыщения и сушки, выведено выражение, позволяющее прогнозировать и оценивать морозостойкость керамического кирпича.
4. Использование предложенных количественных критериев метода оценки морозостойкости керамического кирпича с водопоглощением не более 20%, регрессивных зависимостей позволяет существенно сократить время проведения испытаний за счет исключения трудоемкого и длительного процесса циклического тестирования кирпичей на циклы замораживания и оттаивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлена взаимосвязь между количественным соотношением каолинита к монтмориллониту в исходной массе (0,8 - 4,4), модулем крупности кварцевого песка (1,0-1,5; 2,5-3,0) и характеристиками капиллярно-пористой структуры керамического черепка на основе исследования образцов модельных составов из глин Курдюмовского, Чибисовского, Лебединского и Хмелевского месторождений и характеристиками капиллярно-пористой структуры керамического черепка. Показано, что наличие капилляров с радиусами более 70 мкм (не менее 65%) и 23 мкм (не менее 20%) обеспечивает морозостойкость более 50 циклов, а повышение температуры обжига до 1050°C и формирование капилляров с радиусами до 100 мкм (70 - 75%) и 16 мкм (не менее 18%) увеличивает морозостойкость до 100 циклов.

2. Установлены закономерности структурообразования в монтмориллонитсодержащей керамической массе, заключающиеся в образовании в объеме керамического черепка пор первого и второго типов. Выявлено, что добавление кварцевого песка с модулем крупности 2,5-3,0 способствует образованию крупных капилляров в процессе сушки изделия, последующее уменьшение которых в процессе термической обработки вызывает образование пор первого типа. Отличительной особенностью пор второго типа является наличие новообразований в объеме пор, представленных гематитом, которые влияют на формирование оптимальной структуры, повышающей морозостойкость изделий.

3. Экспериментально показано, что модификация состава с низкой морозостойкостью (не более 12 - 20 циклов) монтмориллонитсодержащей глиной, путем снижения соотношения каолинита к монтмориллониту с 4,4 до 1,2 и использования кварцевого песка с модулем крупности 2,5 - 3,0, позволяет значительно повысить морозостойкость керамического кирпича. При соотношении каолинита к монтмориллониту 1,6 морозостойкость достигает 50 цик-

лов, а при 1,2 – 70 циклов. Установлено, что повышение морозостойкости связано с формированием структуры, характеризующейся наличием эффективных капилляров с радиусами более 70 мкм (65 – 75%) и 10 мкм (не менее 20%).

4. Установлена закономерность между гидродинамическими параметрами (процессами водонасыщения и водоотдачи) и показателями морозостойкости керамического кирпича. Подобраны эмпирические уравнения зависимости, позволяющие оценивать морозостойкость в зависимости от капиллярно-пористой структуры материала.

5. Предложен метод расчета морозостойкости, в котором структурная характеристика материала оценивается по численному значению области, образовавшейся между кривой водонасыщения и водоотдачи.

6. Установлена регрессионная зависимость морозостойкости от коэффициента водонасыщения и водоотдачи при 5 % от времени водонасыщения и сушки и предложен метод, позволяющий прогнозировать и оценивать морозостойкость керамического кирпича. Использование предложенных количественных критериев позволяет с достаточной точностью прогнозировать морозостойкость керамического кирпича с водопоглощением 6 - 20%.

7. Сопоставительные испытания морозостойкости керамического кирпича в лаборатории ОТК ООО «Тербунский гончар» подтвердили соответствие расчета значений морозостойкости по предложенным способам оценки с морозостойкостью, определенной согласно ГОСТ 7025-91 (Акт о результатах испытаний керамического кирпича на морозостойкость с применением методики определения морозостойкости, разработанной на кафедре ТСК БГТУ им. В.Г. Шухова в диссертационной работе Шакуровой Н.В. в период с 01.09.2024 г. по 30.10.2024 г.).

Теоретические и практические результаты диссертационной работы **могут быть рекомендованы** к использованию при разработке керамических масс повышенной морозостойкости, а разработанные способы определения морозостойкости к использованию на предприятиях по производству керамического кирпича для контроля морозостойкости.

Перспективы дальнейших исследований связаны с определением лимитирующих стадий, связанных с диффузионными процессами при формировании оптимальной пористой структуры керамического черепка и процессами зародышеобразования в железосодержащей жидкой фазе с последующей кристаллизацией гематита.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. *Мороз, И.И.* Технология строительной керамики: учеб. пособие для вузов / И.И. Мороз. - Киев.: Вища школа, 1980. – 384 с.
2. *Осипов, В.И.* Микроструктура глинистых пород / В.И. Осипов, В.Н. Соколова, Н.А. Румянцева. – М.: Недра, 1989. – 211 с.
3. *Марясев, И. Г.* Поры: их классификация и роль в реальных структурах огнеупорных материалов / И. Г. Марясев, Л. М. Михайловская, Л. Д. Бочаров // Новые огнеупоры. — 2011. — № 6. — С. 99–109.
4. *Cultrone, G.* Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks // G. Cultrone, E. Sebastian, K. Elert, M. Jose de la Torre, O. Cazalla, C. Rodriguez–Navarro // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. - V. 24, № 3. – P. 547-564.
5. *Pitak, I.* Experimental study effect of bottom ash and temperature of firing on the properties, microstructure and pore size distribution of clay bricks: a Lithuania point of view / I. Pitak, A. Baltusnikas, R. Kalpokaitė-Dickuvienė, R. Kriukiene, G. Denafas // Case Studies in Construction Materials. - 2022. - V. 17. – P. 1-16.
6. *Фандеев, В.П.* Методы исследования пористых структур / В.П. Фандеев, К.С. Самохина // Интернет журнал «Науковедение». - Том 7, № 4. - 2015. URL: [http:// www. naukovedenie.ru](http://www.naukovedenie.ru) (Дата обращения 15.04. 2023г.)
7. *Салахов, А.М.* Влияние структуры материалов на свойства керамики / Салахов А.М., Салахова Р.А., Ильичева О.М. // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 8. - С. 343-349.
8. *Pasculli, A.* A numerical one-dimensional modelling of water transport through a porous material under saturated and unsaturated condition: parametric studies / A. Pasculli, N. Sciarra // Memorie della Societa geologica italiana. – 2001. - № 1. – P. 367–374.

9. *Медведев, А.* Кинетика влагонасыщения композиционных материалов / А. Медведев, А. Разоренов, А. Сержантов. // Технология в электронной промышленности - 2014. - № 4. - С. 11-16.
10. *Charola, A. E.* Salts in the deterioration of porous materials: an overview / A. E. Charola // Journal of the American Institute for Conservation. – 2013. - V.39, № 3. - P. 327–343.
11. *Straube, J.F.* Moisture in buildings / J.F. Straube // ASHRAE Journal. – 2002. – V. 44, № 1. - P.15–19.
12. *Старцев, С.А.* Оценка степени влияния капиллярного подсоса на увлажнение кирпичной кладки / С.А. Старцев, М.В. Ступак, А.С. Чиркин // Инновации и инвестиции. – 2021. - № 4. - С. 293-297.
13. *Neville, A.M.*, Properties of Concrete / A.M. Neville. - Pearson, New York, USA, 2011. – 716 с.
14. *Camuffo, D.* Physical weathering of stones / D. Camuffo // Science of the Total Environment. - 1995. – V. 167, № 1–3. - P.1–14.
15. *Ишанходжаева, М.М.* Физическая химия. Часть 1. Диффузия в системах с твердой фазой: учеб. метод. пособие. / М.М. Ишанходжаева. - СПб., 2012 – 35 с.
16. *Макарова, И.А.* Физико-химические методы исследования строительных материалов: учеб. пособие / И.А. Макарова, Н.А. Лохова. – Братск.: Изд. БрГУ, 2011. – 139 с.
17. *Беркман, А.С.* Структура и морозостойкость стеновых материалов / А. С. Беркман, И. Г. Мельникова. – Ленинград; Москва: Госстройиздат, 1962 – 166 с.
18. *Гуров, Н.Г.* Пути повышения морозостойкости кирпича полусухого прессования / Н.Г. Гуров, А.А. Наумов, Н.Н. Иванов // Строительные материалы. – 2012. - № 3. - С. 40-42.

19. *Наумов, А.А.* Повышение морозостойкости керамического черепка из глинистого сырья Шахтинского завода / А.А. Наумов, А.Н. Юдин // Материалы междун. науч. - практ. конф. Строительство. – Изд.: Ростов-на-Дону, 2012. - С. 46-47.
20. *Maage, M.* Frost resistance and pore size distribution in bricks / M. Maage // Materials and Structures. - 1984. - V. 17. - P. 345-350.
21. *Абдрахимов, А.В.* Технические свойства черепицы из техногенного сырья с пиритными огарками / А.В. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // Стекло и керамика. -2006. - № 4. - С. 26-28.
22. *Лохова, Н.А.* Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья: монография / Н.А. Лохова. - Братск: БрГУ, 2009 - 268 с.
23. *Delgado, J. M. P. Q.* Salt damage and rising damp treatment in building structures / J. M. P. Q. Delgado, A.S. Guimaraes, V.P. Freitas, Inigo Antepara // Advances in materials science and engineering. - 2016. – V. 2016, № 1280894. – P. 1- 13.
24. *Лыков, А.В.* Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. - Москва: Гостехиздат, 1954 - 296 с.
25. *Nieminen, P.* Porosity and frost resistance of clay bricks // P. Nieminen, P. Romu // Elsevier Applied Science. - 1988. – V. 1 - P. 103–109.
26. *Nieminen, P.* The role of pore properties of rocks in the decay problem of building stones / Nieminen P., Uusinoka R. // Environmental science, Materials science.- 1988. - P. 809-813.
27. *Инчик, В.В.* Капиллярный подсос стенового керамического материала в зависимости от поровой структуры кирпича / В.В. Инчик, А.А. Царенко // Строительные материалы и изделия. - 2021. - № 1. - С.103-108.
28. *Беркман, А.С.* Пористая проницаемая керамика / А.С. Беркман, И.Г. Мельникова. - Ленинград, 1969 - 141 с.
29. *Vercher, J.* Estimation by capillary water absorption method to building natural stones durability against freeze-thaw / J. Vercher, J. G. Borrás, C. Lerma,

A. Mas, E. Gil // *Construction and Building Materials*. – 2024. - V. 427. - № 5, 136274.

30. *Абдрахимова, Е.С.* Исследование фазового состава и структуры пористости керамического материала возрастом более четырехсот лет (Испания) / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов // *Новые огнеупоры*. – 2020. - № 7. - С. 57-62.

31. *Stryszewska, T.* Forms of damage of bricks subjected to cyclic freezing and thawing in actual conditions / T. Stryszewska, S. Kanka // *Materials*. – 2019. - № 12, V. 7. – P. 1165.

32. *Netinger Grubesa, I.* Influence of pore-size distribution on the resistance of clay brick to freeze-thaw cycles / I. Netinger Grubesa, M. Vracevic, J. Ranogajec, S. Vucetic // *Materials*. – 2020. – V. 13. – P. 2364.

33. *Cultrone, G.* Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks / G. Cultrone, E. Sebastian, K. Elert, M. J. Torre, O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004. - V. 24, № 3. – P. 547–564.

34. *Mallidi, S. R.* Application of mercury intrusion porosimetry on clay bricks to assess freeze-thaw durability -a bibliography with abstracts / S. R. Mallidi // *Construction and Building Materials*. -1996. - V. 10, № 6. – P. 461-465.

35. *Абдрахимов, В. З.* Изменение пористой структуры керамических материалов из отходов производств при испытании на морозостойкость / В. З. Абдрахимов, Д. В. Абдрахимов // *Комплексное использование минерального сырья*. – 2000. - № 3 – 4. - С. 103 – 105.

36. *Долгий, В. П.* Взаимосвязь пористо-капиллярной структуры и морозостойкости керамического материала / В. П. Долгий, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // *Огнеупоры и техническая керамика*. – 2005. - № 4. - С. 20 – 23.

37. *Наумов, А.А.* Модифицированный керамический кирпич повышенной морозостойкости: дис. канд. техн. наук. - Ростов-на-Дону, 2012. - 177 с.

38. *Ерохина, Л.В.* Зависимость пористой структуры кислотоупорной керамики от минералогического состава исходных глин и методы снижения проницаемости: дис. канд. техн. наук. – Москва, 1984. -172 с.
39. *Ma, H.* Freeze–thaw damage to high-performance concrete with synthetic fibre and fly ash due to ethylene glycol deicer / H. Ma, H. Yu, C. Li, Y. Tan, W. Cao, B. Da // *Construction and Building Materials*. - 2018. – V. 187, № 10. - P. 197-204.
40. *Wang, J.* Frost durability and stress–strain relationship of lining shotcrete in cold environment / J. Wang, D. Niu, H. He // *Construction and Building Materials*. – 2019. - V. 198, № 2. - P. 58-69.
41. *Беляков, А.В.* Получение прозрачной керамики. Синергетический подход / А.В. Беляков // *Стекло и керамика*. - 2009. - № 12. – С. 18 – 24.
42. *Rusin, Z.* Effect of microstructure on frost durability of rock in the context of diagnostic needs / Z. Rusin, P. Swiercz, Z. Owsiak // *Procedia Engineering*. – 2015. – V. 108, № 12. - P. 177-184.
43. *Третьяков, Ю.Д.* Введение в химию твердофазовых материалов: учебное пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев. – М.: Изд. Моск. Ун-та: Наука, 2006 – 400 с.
44. *Elgamouz, A.* Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support / A. Elgamouz, N. Tijani, I. Shehadi, K. Hasan, M.A. Kawam // *Heliyon*. – 2019. - № 8. - P. e02281.
45. *Везенцев, А.И.* Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин / А.И. Везенцев, Н.А. Воловичева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. - 2007. - Т.7, Вып. 4. - С. 639-643.
46. *Caspar, J. McConville.* Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite / J. McConville Caspar, William Edward Lee // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. - V. 88, № 5. - P. 2267-2276.

47. *Гольдберг, В.М.* Проницаемость и фильтрация в глинах / В.М. Гольдберг, Н.П. Скворцов. – М.: Недра, 1986 – 160 с.
48. *Седмале, Г.П.* Влияние иллитовых глин на спекание, свойства и структуру керамических каменных материалов / Г.П. Седмале, И.А. Покшанс, М.А. Рандерс // Стекло и керамика. – 2021. - № 7. - С.40-45.
49. *Гомес, М.Ж.* Ультрафиолетовая (УФ) активация природных глин ангольских месторождений для повышения их сорбционной активности в процессах водоочистки: дис. канд. техн. наук. - Белгород, 2015. – 168 с.
50. *Езерский, В.А.* Исследования глин для производства керамического кирпича и черепицы / В.А. Езерский // Строительные материалы. – 2002. - № 3. - С. 48-50.
51. *Павлов, В. Ф.* Физико – химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. - М.: Стройиздат, 1977 - 240 с.
52. *Эминов, А.М.* Гурленская гидрослюдистая глина- низкотемпературный флюс в производстве керамики / А.М. Эминов, И.Р. Бойжанов, Р.Г. Алламов. – 2022. - № 12. - С. 50-55.
53. *Павлов, В.Ф.* Легкоплавкие глины в керамических массах / В.Ф. Павлов. - М.: ВНИИЭСМ, 1983 – 46 с.
54. *Веричев, Е.Н.* Кислотоупорные массы с добавкой легкоплавких глин / Е.Н. Веричев, В.Ф. Павлов // Стекло и керамика. – 1981. - № 2. - С.15-16.
55. *Муканова, А.Ж.* Проблема создания порового пространства в кремнеземистой керамике для экологически чистых фильтров / А.Ж. Муканова, О.Н. Каныгина // Вектор науки ТГУ. – 2013. - № 3. - С. 77-79.
56. *Истерин, Е.В.* Получение агрегированных комплексов из непластичного сырья для керамических матричных композитов / Е.В. Истерин, О.А. Фомина, А.Ю. Столбоушкин // В сборнике: Качество. Технологии. инновации: материалы VII международной научно- практической конференции. - Новосибирск, 2024. - С. 41-48.

57. *Истерин, Е.В.* Исследование структуры керамических образцов на основе золы-уноса ТЭЦ / *Е.В. Истерин, А.Ю. Столбоушкин, О.А. Фомина* // В сборнике: Инновации в строительстве. Материалы международной научно-практической конференции. Брянск, 2024. - С. 58-60.
58. *Столбоушкин, А. Ю.* Использование отходов теплоэнергетики для снижения средней плотности стеновых керамических материалов с матричной структурой / *А. Ю. Столбоушкин, Е. В. Истерин, О. А. Фомина* // Строительные материалы. – 2024. – № 4. – С. 13-19.
59. *Истерин, Е. В.* Оптическая микроскопия керамических материалов на основе золы-уноса ТЭС / *Е. В. Истерин, А. Ю. Столбоушкин* // Строительные материалы. – 2024. – № 9. – С. 16-21.
60. *Истерин, Е. В.* Выбор способа получения покрытых оболочкой зольных гранул в технологии матричных композитов / *Е. В. Истерин, О. А. Фомина, А. Ю. Столбоушкин* // Эксперт: теория и практика. – 2024. – № 2 (25). – С. 24-30.
61. *Усов, П.Г.* Изменение механической прочности изделий из глин в связи со структурными изменениями глинистых минералов при обжиге / *П.Г. Усов, Э.А. Губер* // Известия томского политехнического университета. - 2003. - Т. 306, № 7. - С. 66-71.
62. *Абдрахимов, Д.В.* Степень спекания глинистых материалов / *Д.В. Абдрахимов, Е.С. Абдрахимова* // Стекло и керамика. - 1999. - № 6. - С. 25-27.
63. *Ивлева, И. А.* Минералогический состава глин как один из основополагающих факторов морозостойкости теплоэффективной керамики / *И. А. Ивлева, М. Е. Беликова* // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2016. - № 8. - С. 185-188.
64. *Павлов, В.Ф.* Фазовые превращения при обжиге глин различного химико-минералогического состава и их влияние на свойства кислотоупоров / *В.Ф. Павлов* // Стекло и керамика. – 1969. - № 2. - С. 32-35.

65. Павлов, В.Ф. Исследование глин Куманского месторождения для производства кислотоупоров / В.Ф. Павлов // Стекло и керамика. 1970. - № 7. - С. 33-35.
66. Павлов, В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1977. – 239 с.
67. Raimondo, M. Durability of clay roofing tiles: the influence of microstructural and compositional variables / M. Raimondo, C. Ceroni, M. Dondi, G. Guarini, M. Marsigli, I. Venturi, C. Zanelli // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – V. – 29. – С. 3121–3128.
68. Абдрахимов, В.З. Влияние отходов производства минеральной ваты – диабазовой шихты на физико-механические показатели и фазовый состав керамического кирпича / В.З. Абдрахимов // Известия вузов. Строительство. - 2019. - № 8. - С. 37-43.
69. Robinson, G.C. The relationship between pore structure and durability of brick / G.C. Robinson // Materials science. - 1984. - V. - 63 - P. 295-300.
70. Maciulaitis, R. New quality regulation system for manufacture of ceramic products / R. Maciulaitis, J. Malaiskienė // Construction and Building Materials. – 2007. – V. 21. – P. 258-268.
71. Гильмутдинова, Р.А. К вопросу о повышении качества строительных материалов / Р.А. Гильмутдинова // Стратегии инновационного развития товарных рынков: материалы международной научно-практической конференции. - Воронеж: Научная книга, – 2009. - С. 34-37.
72. Пат. 2389705 Российская Федерация, МПК 51 С 04 В 33/13. Сырьевая смесь для изготовления керамических стеновых материалов / Петряков В.Г., Фаюршин А.Ф., Гильмутдинова Р.А.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Башкирский государственный аграрный университет". - №2008152499/03, заявл. 29.12.2008; опубл. 20.05.2010. Бюл. № 14. – 6 с.

73. *Гурьева, В.А.* Исследование влияния модифицирующих добавок на морозостойкость и свойства керамики / В.А. Гурьева, А.В. Дорошин, В.В. Дубинецкий // Керамические строительные материалы. - 2018. - № 8. - С. 52-56.
74. *Наумов, А.А.* Влияние удельного давления прессования и температуры обжига на морозостойкость керамического черепка из модифицированного Атюхтинского глинистого сырья / А.А. Наумов, А.Н. Юдин // Инженерный вестник Дона. - 2013. - № 4. - С. 251-256.
75. *Наумов, А.А.* Увеличение морозостойкости кирпича полусухого прессования минеральной модифицирующей добавкой / А.А. Наумов, А.Н. Юдин // Известия вузов. Строительство. - 2011. - № 8-9. - С.27-31.
76. *Dondi, M.* Microstructure and mechanical properties of clay bricks: comparison between fast firing and traditional firing / M. Dondi, M. Marsigli, I. Ventui // British Ceramic Transactions. – 1999. - V. – 98. - P. 12–18.
77. *Valdeon, L.* Hydric properties of some Spanish building stones: a petro-physical interpretation / L. Valdeon, R. M. Esbert, C. M. Grossi // Materials Research Society symposia proceedings. – 1993. - V. 3. – P. 911-916.
78. *Гурьева, В. А.* Подготовка карбонатсодержащего сырья для его применения в технологии керамического кирпича / В. А. Гурьева, В. В. Дубинецкий // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре. Строительство и строительные технологии: сборник статей 78-ой всероссийской научно-технической конференции, Самара, 19–23 апреля 2021 года / Под редакцией М.В. Шувалова, А.А. Пищулева, А.К. Стрелкова. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2021. – С. 868-875.
79. *Гурьева, В. А.* Керамический кирпич полусухого прессования на основе композиции алюмосиликатного сырья и минерального продукта отходов бурения / В. А. Гурьева, В. В. Дубинецкий // Строительные материалы. – 2023. – № 9. – С. 18-22.

80. *Захаров, Д.Е.* Исследование добавок, увеличивающих морозостойкость керамического кирпича / Д.Е. Захаров, А.И. Аксенов, В.В. Николаенко // Наука через призму времени. - 2017. - № 3. - С. 13-19.
81. *Добщиц, Л.М.* Влияние цементного камня при различной дисперсности цемента и наполнителя на долговечность бетонов / Л.М. Добщиц, О.В. Кононова // Технология бетонов. - 2014. - № 5. - С. 37-43.
82. *Хердтл, Р.* Долговечность бетонов на основе многокомпонентных цементов / Р. Хердтл, М. Дитерманн, К. Шмидт // Цемент и его применение. – 2011. - № 1. - С. 76-80.
83. *Яценко, А. И.* Применение стекловолокна для упрочнения керамического пористого композита / А. И. Яценко, Н. А. Вильбицкая // Строительство и архитектура. – 2022. – Т. 10, № 2. – С. 26-30.
84. *Яценко, А.И.* Исследование влияния армирующих добавок на свойства и структуру пористой керамики / А. И. Яценко, Н. А. Вильбицкая, Н. Д. Яценко, О. И. Сазонова // Современные прикладные исследования: материалы четвертой национальной научно-практической конференции, Шахты, 16–18 марта 2020 года. – Новочеркасск: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 2020. – С. 442-448.
85. *Гурьева, В. А.* Приготовление керамического пресс-порошка на основе алюмосиликатного глинистого сырья, золошлаковых отходов ТЭЦ и синтезированных стекловидных микросфер / В. А. Гурьева, А. В. Дорошин // Строительные материалы. – 2024. – № 4. – С. 27-31.
86. *Гурьева, В. А.* Влияние порометрии на морозостойкость керамического кирпича, выпускаемого методом полусухого прессования / В. А. Гурьева, А. В. Дорошин // Актуальные проблемы интеграции науки и образования в регионе: материалы Всероссийской научно-практической конференции. – Бузулук: Оренбургский государственный университет, 2020. – С. 424-430.
87. *Yatsenko, N. D.* Role of the liquid phase in the formation of the phase composition and characteristics of structural cladding ceramics / N. D. Yatsenko,

N. A. Vilbitskaya, A. I. Yatsenko // Glass Physics and Chemistry. – 2021. – Vol. 47, № 1. – P. 56-61.

88. Яценко, Н. Д. Особенности формирования фазового состава и свойств высококальциевой низкоплотной керамики на основе глинистого сырья различного химико-минералогического состава / Н. Д. Яценко, Н. А. Вильбицкая, А. И. Яценко // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2021. – № 2 (210). – С. 75-80.

89. Гурьева, В. А. Влияние техногенных отходов на структуру и свойства керамического кирпича / В. А. Гурьева, А. А. Ильина // Строительные материалы. – 2020. – № 8. – С. 25-29.

90. Гурьева, В. А. Низкокачественные кирпичные глины и золошлаковые отходы в производстве керамического кирпича / В. А. Гурьева, А. В. Дорошин // Строительные материалы. – 2023. – № 5. – С. 30-34.

91. Вильбицкая, Н. А. Интенсификация спекания керамических масс / Н. А. Вильбицкая, Р. Ю. Пасат // Результаты исследований - 2021 : материалы VI Национальной конференции профессорско-преподавательского состава и научных работников. – Новочеркасск: Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 2021. – С. 85-86.

92. Ивлева, И.А. Структурно-текстурные особенности теплоэффективного композиционного материала на основе глин различного минералогического состава / И.А. Ивлева, И.И. Немец // Стекло и керамика. - 2015. - № 3. - С. 17-21.

93. Malauskienė, J. Frost resistant ceramics produced from local raw materials and wastes / J. Malauskienė, R. Maciulaitis // Procedia Engineering. - 2013. – V. 57. - P. 739-745.

94. Салахова, Р.А. Вопросы оптимизации состава и дисперсности керамических масс для производства стеновой керамики / Р.А. Салахова, А.М. Салахов, А.И. Хацринов // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 8. - С.335-342.

95. *Воробьев, Х.С.* Керамические и пористые материалы из отходов промышленности / Х.С. Воробьев // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. – 1982. - Т. 27, № 5 - С.558-568.
96. *Столбоушкин, А.Ю.* Отходы углеобогащения как сырьевая и энергетическая база заводов керамических стеновых материалов / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко // Строительные материалы. - 2011. - № 4. - С.43-46.
97. *Furlani, F.* Sintering and characterisation of ceramics containing paper sludge, glass cullet and different types of clayey materials / F. Furlani, G. Tonello, S. Maschio, E. Aneggi, D. Minichelli, S. Bruckner, E. Lucchini // Advances in Science and Technology. – 2010. - V. 37. – С. 1293-1299.
98. *Mymrin, V.* Red clay application in the utilisation of paper production sludge and scrap glass to fabricate ceramic materials/ V. Mymrin, W. Klitzke, K. Alekseev, R.E. Catai, A. Nagalli, Luis dos Santos, R. Izzo, C.A. Romano // Applied Clay Science. – 2015. - V. 107. – С. 28-35.
99. *Kizinievic, O.* Analysis of the effect of paper sludge on the properties, microstructure and frost resistance of clay bricks / O. Kizinievic, V. Kizinievic, J. Malaikiene // Construction and Building Materials. – 2018. - V. 169. – P. 689-696.
100. *Будников, П. П.* Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будникова, В.Л. Балкевич, А.С. Бережной, Д. Н. Полубояринов. - Москва: Стройиздат, 1972 - 551 с.
101. *Наумов А.А.* Влияние технологических параметров на пористую структуру керамического черепка / А.А. Наумов // Сборник: Строительство и архитектура: материалы международной научно-практической конференции. ФГБЦУ ВПО «Ростовский государственный строительный университет». - 2015. - С.345-346.
102. *Смирнова, К.А.* Пористая керамика для фильтрации и аэрации / К.А. Смирнова. - Москва: Стройиздат, 1968 - 171 с.

103. *Maciulaitis, R.* The dependence of the value of ceramics resistance to frost on the composition of raw material mixture / R. Maciulaitis, J. Malaikiene // Journal of Civil Engineering and Management. – 2011. - V. 17. – P.72–78.
104. *Кара-Сал Б.К.* Повышение морозостойкости керамических изделий путем обжига при пониженном давлении / Б.К. Кара-Сал // Строительные материалы. - 2006. - № 8. - С.67-68.
105. *Raimondo, M.* Equilibrium moisture content of clay bricks: the influence of the porous structure / M. Raimondo, M. Dondi, F. Mazzanti, P. Stefanizzi // Building and Environment. – 2007. - V. 42. P. 926–932.
106. *Коровкин, М.О.* Исследование кинетики водопоглощения мелкозернистого бетона / М.О. Коровкин, Н.А. Ерошкина, М.Ф. Теплова // Технические науки «Молодой ученый». - 2015. - № 13. - С.132-134.
107. *Gummerson, R. J.* The Suction Rate and the Sorptivity of Brick / R. J. Gummerson, C. Hall, W. D. Hoff // Transactions and journal of the British ceramic society. 1981. - V. 80, № 5. - P. 150-152.
108. *Hoffman, D.* Quantifying capillary rise in columns of porous material / D. Hoffman, K. Niesel // American ceramic society bulletin. - 1988. - V. 67. - P. 1483-1486.
109. *Hoffman, D.* Capillary rise and subsequent evaporation process measured on columns of porous material / D. Hoffman, K. Niesel // American ceramic society bulletin. – 1990. - V. 69, № 3. – 392 – 396.
110. *Hall, C.* Sorptivity – porosity relations in clay brick ceramic / C. Hall, W.D. Hoff, W. Prout // American ceramic society bulletin. - 1992. - V. 71, № 7. – P. 1112 - 1116.
111. ГОСТ 12730.4–78. «Бетоны. Методы определения показателей пористости».
112. *Raimondo, M.* Predicting the initial rate of water absorption in clay bricks / M. Raimondo, M. Dondi, D. Gardini, G. Guarini, F. Mazzanti // Construction and building materials. – 2009. - V. 23, № 7. – P. 2623–2630.

113. *Ehrlich, R.* Petrography and reservoir physics I: objective classification of reservoir porosity / R. Ehrlich, S.J. Crabtree, K.O. Horkowitz, J.P. Horkowitz // American association of petroleum geologists bulletin. – 1995. - V.75, № 10. - P. 1547-1562.
114. *Никитин, В.И.* Влияние анизотропии изделий строительной керамики на показатели капиллярного влагопереноса / В.И. Никитин, В.А. Кофанов // Вестник Брестского государственного технического университета. - 2012. -№ 1. - С. 132-136.
115. ГОСТ 7025-91. «Кирпич и камни керамические и силикатные».
116. ГОСТ 379-2015. «Кирпич, камни, блоки и плиты перегородочные силикатные».
117. Межгосударственный стандарт EN 772-22:2018. Methods of test for masonry units. Determination of Freeze / thaw resistance of clay masonry units; European Committee: Brussels, Belgium, 2018. Гост европейский.
118. ASTM C 216. Standard Specification for Facing Brick (Solid Masonry Units Made from Clay or Shale, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA (USA).
119. *Denis, A.* Testing and freeze-thaw durability prediction for clay bricks / A. Denis // International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT). - 2014. - V. 3, № 7. – P. 1270-1275.
120. *Sereda, P.J.* Durability of building materials and components / P.J. Sereda, G. G. Litvan // American Society for Testing and Materials. – 1980. – V. 8. - P. 455-463.
121. ГОСТ 10060-2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости».
122. *Воробьев, В.А.* Лабораторный практикум по общему курсу строительных материалов: уч. пособие / В.А Воробьев. - М.: Высшая школа, 1972. - 264 с.

123. МИ 2490-98 «Рекомендация. Материалы силикатные. Методика ускоренного определения морозостойкости по структурно-механическим характеристикам», Москва 1998. ГНМЦ ГП ВНИИФТРИ отдел метрологии в строительстве».

124. *Bourges, A.* Holistic correlation of physical and mechanical properties of selected natural stones for assessing durability and weathering in the natural environment: dissertation der Fakultat fur Geowissenschaften der Ludwigs-Maximilians-Universitat Munchen. – 2006. – с. 201.

125. *Koroth, S.* Comparative study of durability indices for clay bricks / S. Koroth, P. Fazio, D. Feldman // Journal of Architectural Engineering. – 1998. - V. 4, № 1 – P. 26-33.

126. *Netinger Grubesa, I.* New methods for assessing brick resistance to freeze-thaw cycles / I. Netinger Grubesa, M. Bensic, M. Vracevic // Materiales de Construcción. - 2021. - V. 71, № 8. - P. e258.

127. *Rusin, Z.* Frost resistance of rock materials / Z. Rusin, P. Swiercz // Construction and Building Materials. - 2017. -V.148 - P.704–714.

128. *Собина, Е.П.* Метрология пористости и проницаемости твердых веществ и материалов: монография / Е. П. Собина. - Уральский научно-исследовательский институт метрологии – филиал Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева». – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2021. – 428 с.

129. *Горшков, В.С.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учебное пособие / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. – М.: «Высшая школа», 1981. - 335 с.

130. *Гончаров, Ю.И.* Рентгенофазовый и термографический методы исследования минерального сырья. Зерновой состав и пластические свойства: Учеб. метод. пособие / Ю.И. Гончарова, В.М. Шамшуров, Е.А. Дороганов. - Белгород: Изд-во БелГТАСМ, 2002. – 103 с.

131. *Августинник, А.И.* Керамика / А.И. Августинник. - Изд.: Стройиздат, 1975 - 592 с.
132. *Ромачандран, В.С.* Применение дифференциального термического анализа в химии цементов / В.С. Ромачандран. - Под редакцией В.Б. Ритинова. Пер. с англ. М.: Стройиздат, 1977. - 408 с.
133. *Бессмертный, В.С.* Организация научных исследований в профессиональной деятельности: методические указания для практических занятий и самостоятельной работы / В.С. Бессмертный Белгород: Издательство БУКЭП, 2017 - 155 с.
134. *Иванова, В.П.* Термический анализ минералов и горных пород / В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина. - Л.: Недра, 1974. - 399 с.
135. *Вакалов, Т.В.* Инженерно-технологические расчеты: Методические указания / Т.В. Вакалов, В.М. Погребенков, И.Б. Ревва - Изд.: Ротапринт ТПУ Томск, 2007. - 36 с.
136. *Гончаров, Ю.И.* Разработка технологии высокомарочного керамического кирпича на основе глин Чернянского месторождения Белгородской области / Гончаров Ю.И., **Городова Н.В.** // Современные проблемы строительного материаловедения: материалы III Междунар. науч.-практич. конф.-шк.-сем. молодых ученых аспирантов и докторантов. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2001. - Ч.1. - С. 167-169.
137. **Шакурова, Н. В.** Исследование глины Чернянского месторождения в качестве сырья для получения керамического кирпича / Н. В. Шакурова, Е.В. Кривоножко // В сборнике: IX Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство»: материалы форума. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 6-10.
138. **Shakurova, N. V.** Influence of the mineralogical composition of clays on the capillary-porous structure and the frost resistance of ceramic brick / N. V. Shakurova, I. A. Ivleva, E. A. Doroganov, V. A. Doroganov, E. I. Evtushenko // Glass and Ceramics. – 2023. – Vol. 80. № 3-4. – P. 22-29.

139. **Шакурова, Н.В.** Возможность использования глин Саздинского месторождения в производстве керамического кирпича / Н.В. Шакурова, Е.А. Дороганов, В.И. Бедина, Ю.Н. Трепалина, О.А. Добринская, А.В. Пилленко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 8. – С. 87-95.

140. **Шакурова, Н. В.** Исследование глины Чернянского месторождения в качестве сырья для получения керамического кирпича / Н. В. Шакурова, Е.В. Кривоножко // В сборнике: IX Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство»: материалы форума. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 6-10.

141. **Кривоножко, Е.В.** Исследование влияния способа формования на марочность керамического кирпича на основе составов масс ОАО «ОСМ и БТ» / Е.В. Кривоножко, **Н.В. Шакурова** // В сборнике: IX Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство»: материалы форума. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 77-81.

142. **Журавлева, Е. В.** Изучения влияния способа формования масс на основе каолинито-гидрослюдистой глины на свойства керамического кирпича / Е. В. Журавлева, **Н. В. Шакурова** // В сборнике: Международная научно-техническая конференция молодых ученых. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 133-136.

143. **Шакурова, Н.В.** Влияние способа формования на микроструктуру и морозостойкость керамического кирпича. / Н.В. Шакурова, Е.А. Дороганов, О.К. Сыса // В сборнике: «Наукоемкие технологии и инновации» (XXIII научные чтения). Сборник докладов Международной научно-практической конференции. Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. - С. 46-50.

144. **Шакурова, Н.В.** Структура и морозостойкость кирпича в зависимости от способа производства / Н.В. Шакурова, Е.В. Локтионова // В сборнике: XI Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство»: материалы форума. Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. - С. 1148-1152.

145. **Шакурова, Н.В.** Исследование глин Белгородской области, как

сырье для производства керамического кирпича / Н.В. Шакурова, Т.А. Вареникова // В сборнике: IX Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство»: материалы форума. Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 11-15.

146. *Гончаров, Ю.И.* Разработка технологии лицевого керамического кирпича на основе высокожелезистых глин Актюбинского месторождения (Казахстан) / Ю.И. Гончаров, **Н.В. Городова** // Строительные материалы. – 2004. – № 3. – С.26-27.

147. **Шакурова, Н.В.** Оценка влияния глинозем-титан-железистого модуля на свойства керамики. / Н.В. Шакурова, В.В. Скляр, А.В. Сычева // В сборнике: XI Международный молодежный форум «Образование. Наука. Производство»: материалы форума. Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. - С. 1153-1157.

148. *Зубехин, А.П.* Фазовый состав керамического кирпича из глин различного состава / А.П. Зубехин, Н.С. Бельмаз, Е.В. Филатова // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2003. - № 2. - С. 90-92.

149. *Руденко, Т.С.* Низкотемпературные массы для керамических плиток / Т.С. Руденко, Л.А. Скоморовская, А.И. Нестерцов // Физикохимия композиционных строительных материалов. - Белгород: БТИСМ. – 1989. – С.76-84

150. *Митрофанов, К.П.* Спектры ЯГР и структура железосодержащих стекол / К.П. Митрофанов, Т.А. Сидоров // Стеклообразное состояние: сб. науч. работ. М. - Л.: Наука, 1971. - С. 219 - 221.

151. *Гаврилова, Л.Я.* Методы синтеза и исследование перспективных материалов: Учебное пособие / Л.Я. Гаврилова. Уральский государственный университет им. А.М. Горького. Екатеринбург, 2008. - 74 с.

152. *Симонов, Ю.Н.* Физика прочности и механические испытания металлов : курс лекций / Ю.Н. Симонов, Н.Ю Симонов. - Пермь: Изд. Перм. нац. исслед. политехн. университета, 2020. - с. 199.

153. *Трофимов, В. Т.* Грунтоведение / В. Т. Трофимов, В. А. Королёв, Е. А. Вознесенский, Г. А. Голодковская, Ю. К. Васильчук, Р. С. Зиангиров. - М.: Изд. МГУ, 2005. - 1024 с.

154. *Шакурова, Н.В.* Количественные критерии оценки морозостойкости на основе анализа гидродинамических параметров стеновой керамики // Н.В. Шакурова, Е.А. Дороганов, В.С. Бессмертный, И.А. Ивлева // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2024. – № 11. – С. – 81-91.

155. *Шакурова, Н.В.* Оценка эксплуатационной морозостойкости керамического кирпича / Н.В. Шакурова, Е.Ю. Мартынова, В.И. Дюкарева // В сборнике: «Технологические инновации и научные открытия: материалы XV международной научно-практической конференции». – Уфа: Изд. НИЦ Вестник науки, 2024. – С. 46-50.

156. Пат. 2794714 Российская Федерация МПК G01N 17/100, G01N 25/02 Способ определения морозостойкости пористых материалов / **Шакурова Н.В.**, Дороганов Е.А.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022119139; заявл. 13.07.2022; опубл. 24.04.2023, Бюл. № 12. – 12 с.

157. Пат. 2794714 Российская Федерация МПК G01N 25/02 Способ определения морозостойкости пористых материалов / **Шакурова Н.В.**, Дороганов Е.А.; заявитель и патентообладатель БГТУ им. В.Г. Шухова. – № 2022125339; заявл. 27.09.2022; опубл. 25.05.2023, Бюл. № 15. – 16 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Пример расчета минералогического состава глины Чибисовского месторождения

Расчет ведем исходя из того, что глина Чибисовская по минералогическому составу относится к каолинитово-гидрослюдистой, с преобладанием каолинита. С примесью монтмориллонита, кварца и незначительным количеством примесей полевого шпата и гетита.

Исходные данные для расчетов приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав глины Чибисовского месторождения

Содержание оксидов, мас. %								ппп, %	сумма, %
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O		
63,67	23,13	2,69	0,93	0,23	0,75	1,55	0,21	6,84	100

1. Определяем содержание ортоклаза $K_2O \times Al_2O_3 \times 6SiO_2$ по количеству оксида K_2O . Содержание ортоклаза согласно рентгенофазовому анализу, незначительное. Поэтому для расчета количества ортоклаза содержание оксида K_2O берем 0,17 мас. %. Относительные молекулярные массы ортоклаза $K_2O \times Al_2O_3 \times 6SiO_2$ - 556 г/моль, K_2O – 94 г/моль. Количество ортоклаза $K_2O \times Al_2O_3 \times 6SiO_2$ в 100 мас. ч. глины вычисляем из пропорции:

94 г/моль K_2O содержится в 556 г/моль ортоклаза
 0,17 мас. ч. K_2O содержится в X мас. ч. ортоклаза
 Откуда, $X = (556 \times 0,17) / 94 = 1,0$ мас. ч. ортоклаза

Далее определяем количество Al_2O_3 и SiO_2 , содержащихся в вычисленном выше количестве ортоклаза. В соответствии с молекулярной массой ортоклаза (556 г/моль):

102 г/моль Al_2O_3 - содержится в 556 г/моль ортоклаза
 X_1 мас. ч. Al_2O_3 - содержится в 2,54 мас. ч. ортоклаза
 Откуда, $X_1 = (1,0 \times 102) / 556 = 0,18$ мас. ч. Al_2O_3

(6×60) г/моль SiO_2 - содержится в 556 г/моль ортоклаза
 X_2 мас. ч. SiO_2 - содержится в 2,54 мас. ч. ортоклаза
 Откуда, $X_2 = (1,0 \times 360) / 556 = 0,65$ мас. ч. SiO_2

2. Определяем содержание альбита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ по количеству оксида Na_2O . Относительные молекулярные массы альбита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ - 524, Na_2O - 62. Количество альбита в 100 масс.ч. глины:

62 г/моль Na_2O содержится в 524 г/моль альбита
 0,21 мас. ч. Na_2O содержится в X мас. ч. альбита
 Откуда, $X = (524 \times 0,21) / 62 = 1,77$ мас. ч. альбита

Далее определяем количество Al_2O_3 и SiO_2 , содержащихся в вычисленном выше количестве альбита. В соответствии с молекулярной массой альбита (524 г/моль):

102 г/моль Al_2O_3 - содержится в 524 г/моль альбита
 X_1 мас. ч. Al_2O_3 - содержится в 1,77 мас. ч. альбита
 Откуда, $X_1 = (1,77 \times 102) / 524 = 0,35$ мас. ч. Al_2O_3
 360 г/моль SiO_2 - содержится в 524 г/моль альбита
 X_2 мас. ч. SiO_2 - содержится в 1,77 мас. ч. альбита
 Откуда, $X_2 = (1,77 \times 360) / 524 = 1,22$ мас. ч. SiO_2

3. Определяем содержание анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ по количеству оксида CaO . Относительные молекулярные массы анортита $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ - 278, CaO - 56.

52 г/моль CaO содержится в 278 г/моль анортита
 0,25 мас. ч. CaO содержится в X мас. ч. анортита
 Откуда, $X = (278 \times 0,25) / 52 = 1,24$ мас. ч. анортита

Далее определяем количество Al_2O_3 и SiO_2 , содержащихся в вычисленном выше количестве анортита. В соответствии с молекулярной массой анортита (278 г/моль):

102 г/моль Al_2O_3 - содержится в 278 г/моль анортита
 X_1 мас. ч. Al_2O_3 - содержится в 1,24 мас. ч. анортита
 Откуда, $X_1 = (1,24 \times 102) / 278 = 0,46$ мас. ч. Al_2O_3

120 г/моль SiO_2 - содержится в 278 г/моль анортита
 X_2 мас. ч. SiO_2 - содержится в 1,24 мас. ч. анортита
 Откуда, $X_2 = (1,24 \times 120) / 278 = 0,54$ мас. ч. SiO_2

4. Определяем содержание *иллита* $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ по количеству оксида K_2O . Так как 0,17 мас.% оксида K_2O входит в состав ортоклаза, для расчета берем содержание оксида K_2O – 1,38 мас.%. Относительные молекулярные массы иллита $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 998, K_2O – 1,38. Количество иллита $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 100 мас. ч. глины вычисляем из пропорции:

94 г/моль K_2O содержится в 998 г/моль иллита
 1,38 мас. ч. K_2O содержится в X мас. ч. иллита
 Откуда, $X = (998 \times 1,38) / 94 = 14,65$ мас. ч. иллита

Далее определяем количество Al_2O_3 , MgO и SiO_2 , содержащихся в вычисленном выше количестве иллите, в соответствии с молекулярной массой иллита (998 г/моль):

(4×102) г/моль Al_2O_3 - содержится в 998 г/моль иллита
 X_1 мас. ч. Al_2O_3 - содержится в 14,65 мас. ч. иллита
 Откуда, $X_1 = (14,65 \times 408) / 998 = 5,99$ мас. ч. Al_2O_3

40 г/моль MgO - содержится в 998 г/моль иллита
 X_2 мас. ч. MgO - содержится в 14,65 мас. ч. иллита
 Откуда, $X_2 = (14,65 \times 40) / 998 = 0,59$ мас. ч. MgO

(7×60) г/моль SiO_2 - содержится в 998 г/моль иллита
 X_2 мас. ч. SiO_2 - содержится в 1,24 мас. ч. иллита
 Откуда, $X_2 = (14,65 \times 420) / 998 = 6,17$ мас. ч. SiO_2

5. Определяем содержание *монтмориллонита* $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по остатку количества связанного оксида MgO в иллите ($\text{MgO} = 0,75 - 0,59 = 0,16\%$). Относительные молекулярные массы монтмориллонита

$MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ - 400, MgO – 40,3. Количество монтмориллонита в 100 масс.ч. глины:

40,3 г/моль MgO содержится в 400 г/моль монтмориллонита
 0,16 мас. ч. MgO содержится в X мас. ч. монтмориллонита
 Откуда, $X = (400 \times 0,16) / 40,3 = 1,59$ мас. ч. монтмориллонита

Далее определяем количество Al_2O_3 и SiO_2 , содержащихся в вычисленном выше количестве монтмориллонита:

102 г/моль Al_2O_3 - содержится в 400 г/моль монтмориллонита
 X_1 мас. ч. Al_2O_3 - содержится в 1,59 мас. ч. монтмориллонита
 Откуда, $X_1 = (1,59 \times 102) / 400 = 0,4$ мас. ч. Al_2O_3

(4×60) г/моль SiO_2 - содержится в 400 г/моль монтмориллонита
 X_2 мас. ч. SiO_2 - содержится в 1,59 мас. ч. монтмориллонита
 Откуда, $X_2 = (1,59 \times 240) / 400 = 0,95$ мас. ч. SiO_2

6. Рассчитываем содержание каолинита $Al_2O_3 \times 2 SiO_2 \times 2H_2O$ по количеству Al_2O_3 , в соответствии с молекулярной массой каолинита 258 г/моль. Для определения количественного содержания Al_2O_3 , необходимо из валового содержания Al_2O_3 (в химическом составе глины) вычесть содержание алюминия, вносимое альбитом, ортоклазом, анортитом, иллитом и монтмориллонитом. Количество связанного алюминия составляет:

$$0,35 + 0,18 + 0,46 + 5,99 + 0,4 = 7,38 \text{ масс. ч. } Al_2O_3.$$

Всего в глине по данным химического анализа Al_2O_3 23,13 масс. ч., следовательно, $23,13 - 7,38 = 15,75$ масс. ч. Al_2O_3 .

102 г/моль Al_2O_3 содержится в 258 г/моль каолинита
 15,75 мас. ч. Al_2O_3 содержится в X масс. ч. каолинита
 $X = (15,75 \times 258) / 102 = 39,86$ масс. ч. каолинита.

Количество SiO_2 связанное с рассчитанным количеством каолинита вычисляем исходя из пропорции:

120 г/моль SiO_2 содержится в 258 г/моль каолинита X мас. ч. SiO_2 содержится в 39,86 масс. ч. каолинита Откуда, $X = (120 \times 39,86) / 258 = 18,54$ мас. ч. SiO_2 .

7. Определяем содержание свободного кварца SiO_2 , содержащегося в глине.

Для установления содержания свободного кварца необходимо из валового содержания SiO_2 (в химическом составе глины) вычесть содержание кремнезема, вносимого с полевыми шпатами, иллитом, монтмориллоном и каолинитом:

$$\text{SiO}_2_{\text{своб.}} = 63,67 - (0,65 + 0,54 + 1,22 + 6,17 + 0,95 + 18,54) = 28,07 \text{ мас. ч.}$$

8. Далее, исходя из данных химического анализа глины, по количеству Fe_2O_3 определяем содержание в ней гематита Fe_2O_3 . Относительная молекулярная масса Fe_2O_3 – 160.

160 г/моль Fe_2O_3 содержится в 160 г/моль гематита
2,69 мас. ч. Fe_2O_3 содержится в X мас. ч. гематита
Откуда, $X = (160 \times 2,69) / 160 = 2,69$ мас. ч. гематита

Таким образом, расчетный минералогический состав глины Чибисовского месторождения представлен следующим количеством минералов, мас. ч. (таблица 2):

Таблица 2 – Расчетный минералогический состав глины

Минералы	мас.ч., %
Свободный кремнезем ($\beta\text{-SiO}_2$)	35,6
Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	39,86
Монтмориллонит ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)	1,59
Иллит ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	14,65
Ортоклаз ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)	1,0
Альбит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)	1,77
Анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)	1,24
Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	2,69
Итого	98,4

Поскольку результаты расчетов отличаются от 100 %, необходимо приведение полученного минералогического состава к 100 % (таблица 3):

Таблица 3 – Расчетный минералогический состав глины Чибисовского месторождения

<i>Минералы</i>	<i>%</i>
<i>Свободный кремнезем (β- SiO_2)</i>	<i>36,18</i>
<i>Каолинит ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)</i>	<i>40,51</i>
<i>Монтмориλλονит ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)</i>	<i>1,62</i>
<i>Иллит ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)</i>	<i>14,89</i>
<i>Ортоклаз ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)</i>	<i>1,02</i>
<i>Альбит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)</i>	<i>1,8</i>
<i>Анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)</i>	<i>1,26</i>
<i>Гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)</i>	<i>2,73</i>
<i>Итого</i>	<i>100</i>

Приложение Б

Пример расчета площади петли гистерезиса

Расчет площади петли гистерезиса осуществляли математическим методом путем интегрирования кривых водонасыщения и водоотдачи. Образец расчета для образца, полученного пластическим способом формования **состава КМ-3** обожженного при температуре 1000°C представлен ниже.

Площадь петли гистерезиса:

$$S = \int_{\alpha}^{\beta} (y_2 - y_1) dx = \int_{\alpha}^{\beta} y_2 dx - \int_{\alpha}^{\beta} y_1 dx = \int_{\alpha}^{\beta} \frac{a_2 + c_2 x}{1 + b_2 x} dx - \int_{\alpha}^{\beta} \frac{a_1 + c_1 x}{1 + b_1 x} dx$$

Коэффициенты уравнения регрессии для кривой водонасыщения:

$$a_2 = -0,325; b_2 = 0,8866; c_2 = 89,737$$

$$\alpha = 0; \beta = 100$$

Рассчитываем интеграл для кривой водонасыщения:

$$\begin{aligned} \int_{\alpha}^{\beta} \frac{a_2 + c_2 x}{1 + b_2 x} dx &= \int_{\alpha}^{\beta} \frac{c_2 x + a_2}{b_2 x + 1} dx = \int_{\alpha}^{\beta} \left(\frac{c_2}{b_2} + \frac{\frac{a_2 b_2 - c_2}{b_2}}{b_2 x + 1} \right) dx = \frac{c_2}{b_2} \int_{\alpha}^{\beta} dx + \frac{a_2 b_2 - c_2}{b_2} \int_{\alpha}^{\beta} \frac{dx}{b_2 x + 1} = \\ &= \frac{c_2}{b_2} \int_{\alpha}^{\beta} dx + \frac{a_2 b_2 - c_2}{b_2} \int_{\alpha}^{\beta} \frac{dx}{b_2 x + 1} = \frac{c_2}{b_2} x \Big|_{\alpha}^{\beta} + \frac{a_2 b_2 - c_2}{b_2} \cdot \frac{1}{b_2} \ln |b_2 x + 1| = \\ &= \frac{89,737}{0,8866} \cdot (100 - 0) + \frac{-0,325 \cdot 0,8866 - 89,737}{(0,8866)^2} \cdot (\ln(0,8866 \cdot 100 + 1) - \ln(0,8866 \cdot 0 + 1)) = \\ &= \frac{8873,7}{0,8866} - \frac{90,025}{(0,8866)^2} \cdot (\ln 89,66 - \ln 1) = \frac{8873,7}{0,8866} - \frac{90,025}{0,786} \ln 89,66 = 10008,685 - 114,536 \cdot \ln 89,66 = \\ &= 10008,685 - 114,536 \cdot 4,496 = 10008,685 - 514,954 = 9493,73 \end{aligned}$$

Коэффициенты уравнения регрессии для кривой водоотдачи:

$$a_2 = -0,7603; b_2 = 0,0806; c_2 = 9,0698$$

$$\alpha = 0; \beta = 100$$

Рассчитываем интеграл для кривой водоотдачи:

$$\begin{aligned}
 \int_{\alpha}^{\beta} \frac{a_2 + c_2 x}{1 + b_2 x} dx &= \int_{\alpha}^{\beta} \frac{c_2 x + a_2}{b_2 x + 1} dx = \int_{\alpha}^{\beta} \left(\frac{c_2}{b_2} + \frac{\frac{a_2 b_2 - c_2}{b_2}}{b_2 x + 1} \right) dx = \frac{c_2}{b_2} \int_{\alpha}^{\beta} dx + \frac{a_2 b_2 - c_2}{b_2} \int_{\alpha}^{\beta} \frac{dx}{b_2 x + 1} = \\
 &= \frac{c_2}{b_2} x \Big|_{\alpha}^{\beta} + \frac{a_2 b_2 - c_2}{b_2} \cdot \frac{1}{b_2} \ln|b_2 x + 1| = \\
 &= \frac{9,0698}{0,0806} \cdot (100 - 0) + \frac{-0,7603 \cdot 0,0806 - 9,0698}{(0,0806)^2} \cdot (\ln(0,0806 \cdot 100 + 1) - \ln(0,0806 \cdot 0 + 1)) = \\
 &= \frac{9,0698}{0,0806} + \frac{(-0,061 - 9,0698)}{(0,0806)^2} \cdot (\ln 8,06 + 1) = 11252,85 - \frac{9,13}{0,00649} \ln 9,06 =
 \end{aligned}$$

$$11253 - 1406,78 \cdot 2,204 = 8152,31$$

Площадь петли гистерезиса:

$$S = 94937,73 - 8152,31 = 1341,42 \text{ ед.}$$

Приложение В

АКТ

о результатах испытаний керамического кирпича на морозостойкость с применением методики определения морозостойкости, разработанной на кафедре ТСК БГТУ им. В.Г. Шухова в диссертационной работе Шакуровой Н.В.

Мы, нижеподписавшиеся, начальник лаборатории ОТК ООО «Тербунский гончар» О.Н. Малаханова с одной стороны и доцент БГТУ им. В.Г. Шухова В.А. Дороганов, ведущий инженер БГТУ им. В.Г. Шухова Н.В. Шакурова, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период с 1 сентября по 30 октября 2024 г., было проведено испытание изделий керамического кирпича изготовленного на предприятии ООО «Тербунский гончар» № партии 875 дата выпуска 30.08.2024г на морозостойкость с использованием методик разработанных в диссертационной работе Н.В. Шакуровой и согласно стандартной методике испытаний керамического кирпича.

1. Определение морозостойкости керамического кирпича по методике 1

1.1. Определение кинетики капиллярного водонасыщения керамического кирпича. Керамический кирпич в количестве 5 единиц погружали в воду на глубину 2 мм так, чтобы нижняя поверхность кирпичей контактировала с водой, и в таком положении выдерживали заданное время (10, 20, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 480, 660, 840, 1020, 1440, 2880 мин) в герметично закрытой емкости, где поддерживался постоянный уровень воды. По истечении заданного времени, кирпичи извлекали из воды, взвешивали и вновь погружали в воду. Отсчет времени выдержки кирпичей в воде вели с момента первого погружения их в воду. Количество поглощенной воды вычисляли по формуле 1:

$$C_{\text{кап}} = \frac{(m_{\tau} - m_{\text{сух}})}{(m_{48} - m_{\text{сух}})} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где, $C_{\text{кап}}$ - количество поглощенной воды, %; m_{τ} - масса кирпича через определенное время водонасыщения, г; $m_{\text{сух}}$ - масса сухого кирпича, г; m_{48} - масса кирпича через 2880 мин (48 часов) капиллярного водонасыщения, г.

1.2. Определение кинетики сушки керамического кирпича.

После полного капиллярного водонасыщения керамические кирпичи подвергали сушке в сушильном шкафу при постоянной температуре 120 °С. Измерение количества испарившейся воды производили путем взвешивания через промежутки времени с шагом 15 минут до полного испарения воды. Количество испарившейся воды вычисляли по формуле 2:

$$C_{\text{исп}} = \frac{(m_{48} - m_{\tau})}{(m_{48} - m_{\text{сух}})} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $C_{\text{исп}}$ - количество испарившейся воды, %; m_{48} - масса кирпича через 2880 мин (48 часов) капиллярного водонасыщения, г; m_{τ} - масса кирпича через определенное время сушки, г; $m_{\text{сух}}$ - масса сухого кирпича, г.

1.3. Построение графиков кривых водонасыщения и кривых водоотдачи, расчет площади петли гистерезиса. По экспериментально полученным результатам количества поглощенной и испарившейся воды для всех исследуемых кирпичей были построены графики зависимости в одной системе координат кривых водонасыщения и кривых водоотдачи от времени водонасыщения и сушки кирпичей. Нанесение полученных результатов измерений водопоглощения и водоотдачи на общий график в координатах «изменение количества воды, % - время, %». Расчет площади петли гистерезиса образовавшейся между кривой водонасыщения и кривой водоотдачи кирпичей математическим способом для всех керамических кирпичей.

1.4. Расчет морозостойкости керамического кирпича. Расчет морозостойкости керамических кирпичей производили по формуле 3:

$$M = -266,23 + 3,39 \cdot S^{0,5} + \frac{261143,96}{S}, \quad \% \quad (3)$$

где M - морозостойкость, циклы; S - площадь петли гистерезиса, относит. ед. Результаты расчета морозостойкости керамических кирпичей по методике 1 приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты расчета морозостойкости керамических кирпичей по методике 1

№ образца	Площадь петли гистерезиса, ед.	Морозостойкость, циклы
1	991	104
2	997	103
3	1000	102
4	991	104
5	1000	102
Среднее значение морозостойкости		103

2. Определение морозостойкости керамического кирпича по методике 2

2.1. Определение водонасыщения керамического кирпича. Керамический кирпич в количестве 5 единиц погружали в воду (согласно методике 1, пункт. 1.1) и выдерживали в течение 2,4 ч. и 48 ч. По истечении заданного времени, образцы извлекали из воды и взвешивали. Расчет количества поглощенной воды в данных точках времени производили по формуле 1 (методика 1, пункт. 1.1).

2.2. Определение количества испарившейся воды в керамическом кирпиче. После капиллярного водонасыщения керамические кирпичи подвергали сушке в сушильном шкафу при постоянной температуре 120 °С и производили измерение количества испарившейся воды через 0,6 часов сушки. Количество испарившейся воды вычисляли по формуле 2 (методика 1, пункт. 1.2.)

2.3. Определение коэффициента водонасыщения и водоотдачи керамического кирпича. Коэффициент водонасыщения и водоотдачи керамических кирпичей рассчитывали по формуле 4:

$$K = \frac{C_{\text{кат}}}{C_{\text{исп}}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{кат}}$ - количество поглощенной воды в кирпиче при 2,4 ч. водонасыщении; $C_{\text{исп}}$ - количество испарившейся воды в кирпиче при 0,6 ч. сушки от времени сушки.

2.3. Расчет морозостойкости керамического кирпича. Расчет морозостойкости керамических кирпичей производили по формуле 5:

$$M = 22,195 + \frac{(-204,845)}{K} + \frac{682,944}{K^2}, \quad (5)$$

где K – коэффициент водонасыщения и водоотдачи керамического кирпича. Результаты расчета морозостойкости по методике 2 приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты расчета морозостойкости керамических кирпичей по методике 2

№ образца	Коэффициент водонасыщения и водоотдачи, %	Морозостойкость, циклы
1	1,90	104
2	1,92	101
3	1,91	102
4	1,90	104
5	1,91	102
Среднее значение морозостойкости		103

3. Определение морозостойкости керамического кирпича по стандартной методике согласно ГОСТ 7025-91.

Были проведены циклические испытания керамического кирпича путем объемного замораживания - оттаивания, насыщенного водой керамического кирпича. Морозостойкость керамических кирпичей составила 100 циклов.

Вывод: Результаты определения морозостойкости по методикам, разработанным в диссертационной работе Н.В. Шакуровой коррелируют с результатами определения морозостойкости по стандартной методике в соответствии ГОСТ 7025-91.

**Подписали со стороны
БГТУ им. В.Г. Шухова:**

доц. В.А. Дороганов

вед. инж. Н.В. Шакурова

**Подписали со стороны
ООО «Тербунский гончар»:**

нач. лаборатории ОТК

О.Н. Малаханова



Приложение Г

УТВЕРЖАЮ
Первый проректор
БГТУ им. В.Г. Шухова д.т.н., проф.
_____ Е.И. Евтушенко
«19» августа 2024 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования Шакуровой Наталии Васильевны на тему «Повышение морозостойкости керамического кирпича регулированием процессов структурообразования», в учебный процесс Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова

Настоящий акт составлен комиссией в составе: председатель - В.А. Дороганов, канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой технологии стекла и керамики; О.К. Сыса, канд. техн. наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики; Ю.Н. Трепалина, канд. техн. наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.

Комиссия подтверждает, что основные положения диссертационного исследования Шакуровой Наталии Васильевны на тему «Повышение морозостойкости керамического кирпича регулированием процессов структурообразования» используются в учебном процессе по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология».

Председатель комиссии:

Заведующий кафедрой ТСК
к.т.н., доцент

_____ В.А. Дороганов



Члены комиссии:

доцент кафедры ТСК
к.т.н., доцент

_____ О.К. Сыса



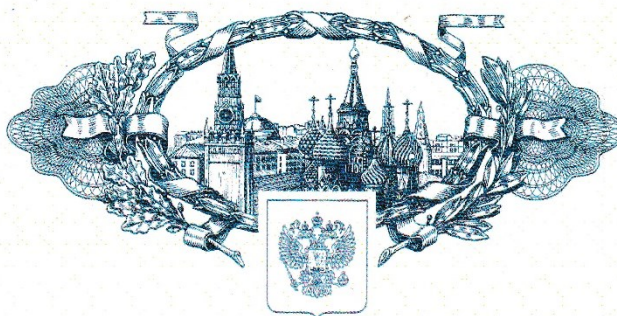
доцент кафедры ТСК
к.т.н., доцент

_____ Ю.Н. Трепалина



Приложение Д

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2794714**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОСТИ
ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Патентообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
"Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова" (RU)*

Авторы: *Шакурова Наталия Васильевна (RU), Дороганов
Евгений Анатольевич (RU)*

Заявка № 2022119139

Приоритет изобретения 13 июля 2022 г.

Дата государственной регистрации
в Государственном реестре изобретений
Российской Федерации 24 апреля 2023 г.Срок действия исключительного права
на изобретение истекает 13 июля 2042 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Ю. С. Зубов



Приложение Е

