

На правах рукописи



ШАКУРОВА НАТАЛИЯ ВАСИЛЬЕВНА

**ПОВЫШЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО
КИРПИЧА РЕГУЛИРОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ**

**Специальность 2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Белгород – 2025

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»

Научный руководитель: **Дороганов Евгений Анатольевич**
кандидат технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Столбоушкин Андрей Юрьевич**
доктор технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Сибирский государственный
индустриальный университет», профессор
кафедры «Инженерные конструкции,
строительные технологии и материалы»

Вильбицкая Наталья Анатольевна
кандидат технических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Южно-Российский государ-
ственный политехнический университет
(НПИ) имени М.И. Платова», доцент
кафедры «Общеинженерные дисци-
плины»

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Донской государственный
технический университет»**

Защита состоится «18» сентября 2025 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.01 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова». Адрес: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. ГК 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В.Г. Шухова и на сайте: http://gos_att.bstu.ru/dis/Shakurova

Автореферат разослан «03» июня 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор технических наук



В.А. Полуэктова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 широ-

кого 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор и анализ научной литературы, посвященной влиянию различных факторов на формирование пористой структуры керамического кирпича и ее влияние на морозостойкость. Уделено внимание теоретическим аспектам формирования структуры пористости в зависимости

от минералогического состава глин, методам регулирования поровой структуры и ее взаимосвязи с гидродинамическими свойствами материала. Рассмотрены существующие подходы к оценке морозостойкости строительных материалов, включая прямые и косвенные методы.

Во **второй главе** описаны объекты исследования и методики по изучению свойств керамического кирпича.

Предпосылками для разработки научной гипотезы легли теоретические сведения в области формирования пористой структуры при спекании керамики с участием жидкой фазы, 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.

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 различия кривых кинетики водоотдачи и водонасыщения позволят установить регрессивные зависимости, дающие возможность прогнозировать и оценивать морозостойкость керамического кирпича.

В **третьей главе** представлены результаты исследования структурно-текстурных особенностей формирования керамического черепка в зависимости от минералогического состава и модуля крупности кварцевого песка.

С целью подтверждения рабочей гипотезы на первом этапе были проведены исследования лицевого керамического кирпича, изготовленного на предприятии ООО «Тербунский гончар», обладающего высокими показателями морозостойкости. Высокую морозостойкость в данной керамике обеспечивала пористая структура с сочетанием размера капилляров 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.

В рамках исследования влияния минералогического состава глин на формирование 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 с модулем крупности 1,0 - 1,5 и 2,5 - 3,0 (таблица 1).

Для выявления зависимости между минералогическим составом и структурной пористостью керамического кирпича в модельных составах было рассчитано соотношение каолинита к монтмориллониту (К:М), которое уменьшается от первого состава к третьему (таблица 2).

Таблица 1 – Составы модельных масс

Шифр состава	Содержание глин месторождений, мас. %				Кварцевый песок, %	Модуль крупности кварцевого песка
	курдюмовского	лебединского	чибиловского	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 2 – Содержание глинистых минералов модельных составов

Шифр состава	Содержание глинистых минералов, мас. %			К:М
	каолинит	иллит	монтмориллонит	
КМ - 1	22	15	5	4,4
КМ - 2	20	9	11	1,8
КМ - 3	15	18	18	0,8

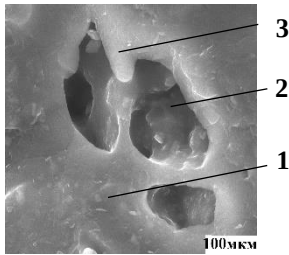
Исследования морозостойкости образцов составов КМ - 1 и КМ - 2, изготовленных методами пластического и полусухого формования и подвергнутых термической обработке при температурах 950, 1000 и 1050 °С, показали низкие значения морозостойкости (12 и 35 циклов), существенно отличающиеся от образцов керамической массы состава КМ - 3, которые продемонстрировали морозостойкость до 100 циклов.

Температура обжига оказывает определяющее влияние на процессы структурообразования в монтмориллонитсодержащей керамической массе состава КМ - 3, что, в свою очередь, существенно влияет на морозостойкость керамического кирпича (таблица 3).

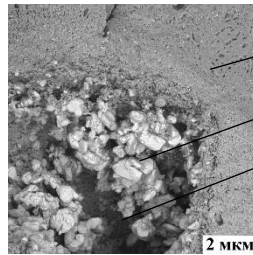
Таблица 3 – Физико-механические и эксплуатационные характеристики керамических образцов состава КМ - 3, полученных пластическим и полусухим способом формования

Способ формования	T _{обж} , °С	R _{сж} , МПа	R _{изг} , МПа	B, %	Потк., %	ρ _{квж} , г/см ³	У _{огн} , %	M, циклы
Пластический	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
Полусухой	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

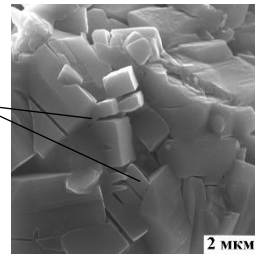
Анализ данных, представленных в таблице 3, показал, что максимальной морозостойкостью обладает керамический кирпич, подвергнутый термической обработке при температуре 1050 °С. Установлены закономерности формирования пористой структуры монтмориллонитсодержащей керамической массы, характеризующейся равномерным распределением сферических пор с оплавленной поверхностью по всему объему черепка. Выделены поры первого и второго типов, причем для пор второго типа характерно наличие новообразований в объеме поры, идентифицированных как кристаллы гематита (рисунок 1), элементный состав которых подтвержден энергодисперсионным анализом (рисунок 2).



Поры первого типа



Поры второго типа



Кристаллы гематита

Рисунок 1 - Микроструктура образцов на основе состава КМ - 3: 1 - керамический черепок, 2 - пора первого типа, 3 - стеклофаза, 4 - пора второго типа, 5 - гематит

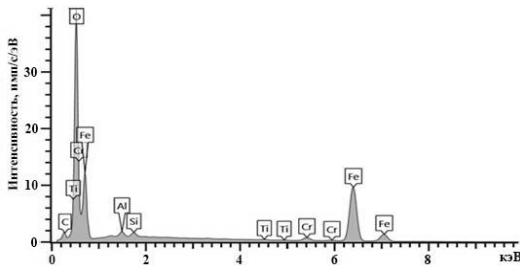


Рисунок 2 - Энергодисперсионный спектр кристаллов гематита ат. %: 58,2 - O; 30,8 - Fe; 0,9 - Al; 0,7 - Si

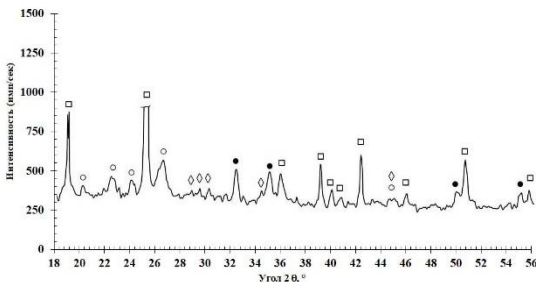


Рисунок 3 - Порошковая рентгеновская дифрактограмма состава КМ - 3: □ – кварц, ○ – полевые шпаты, ● – гематит, ◇ – диопсид

(рисунок 3). Фазовый состав керамического черепка помимо гематита, включает кварц, полевые шпаты, диопсид.

Микроструктура образцов с низкой морозостойкостью составов КМ - 1 представлена щелевидными вытянутыми порами, состава КМ - 2 – эллипсовидными (рисунок 4).

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

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 железо-содержащего монтмориллонита (нонтронит). Перенасыщение расплава оксидами железа за счет разложения глинистых минералов и образования легкоплавких эвтектик, способствует кристаллизации гематита, что подтверждается интенсивными отражениями гематита на дифракционной картине

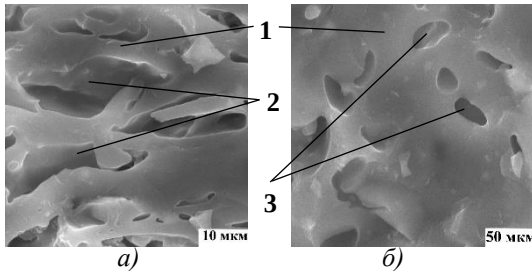


Рисунок 4 - Микроструктура образцов:

a – состав КМ - 1, *б* – состав КМ - 2:

- 1 - керамический черепок, 2 – щелевидные поры,
3 - эллипсовидные поры

Низкие показатели морозостойкости, не превышающие 12 циклов, имели образцы состава КМ - 1 с радиусом капилляров до 9 мкм (60 %) при пластическом формировании и 29 мкм (90 %) – при полусухом. Увеличение радиуса капилляров в образцах состава КМ - 2 до 26 мкм (65 %) при пластическом способе и до 70 мкм (96 %) - при полусу-

хом, положительно влияют на их морозостойкость, которая достигает 35 циклов. Высокую морозостойкость более 50 циклов для образцов пластического формирования 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°C позволит увеличить морозостойкость до 100 циклов, что приведет к образованию структуры с преобладанием (75%) капилляров радиусом более 100 мкм (таблица 4).

Таблица 4 - Радиусы эффективных капилляров в составе КМ - 3 при пластическом и полусухом формировании образцов

Способ формирования	Т _{обж} , °С	Радиусы эффективных капилляров					
		I участок		II участок		III участок	
		г, мкм	%	г, мкм	%	г, мкм	%
Пластический	950	50	48	31	30	0,23	22
	1000	76	65	23	24	0,18	11
	1050	103	75	16	20	0,2	5
Полусухой	950	73	58	41	33	0,51	9
	1000	98	70	35	22	0,38	8
	1050	120	76	28	18	0,24	6

Данное распределение 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.

В четвертой главе представлены результаты исследований по формированию оптимальной пористой структуры керамического кирпича, модифицированным глинистым сырьем с повышенным содержанием монтмориллонита и кварцевым песком заданного гранулометрического состава. Предложен механизм образования оптимальной пористой структуры.

В качестве объекта исследования был выбран состав с низкой морозостойкостью КМ - 1, модифицированный добавлением монтмориллонитсодержащей 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 в массах (таблица 5).

Таблица 5- Содержание глинистых минералов и примесей в составах

Шифр состава	Состав масс, %		К:М	Массовое содержание глинистых минералов и примесей, мас. %				
	КМ-1	хмелев- ская глина		каолинит	иллит	монт- морил- лонит	полевые шпаты	кварц
КМ-1-1	100	0	4,4	22,0	15,0	5,0	8,0	35
КМ-1-2	90	10	3,3	21,3	15,3	6,3	8,9	32,5
КМ-1-3	70	30	2,1	19,9	15,9	9,4	10,7	27,5
КМ-1-4	50	50	1,6	18,5	16,5	11,5	12,5	22,5
КМ-1-5	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 °С. 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.

В образцах после обжига определены эффективные радиусы капилляров. Выявлено, что варьирование составом сырьевой смеси оказывает существенное влияние на формирование пористой структуры и морозостойкость керамических образцов. 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 – 74 %) и капилляров 10 - 15 мкм (не < 20%).

Таким образом, направленное изменение минералогического состава глинистой составляющей (снижение соотношения каолинита к монтмориллониту 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.

Экспериментально полученные данные о положительном влиянии монтмориллонита и кварцевого песка с модулем крупности 2,5 - 3,0 на морозостойкость образцов легли в основу разработки механизма формирования оптимальной пористой структуры керамического черепка.

В связи с тем, что глинистые массы, как известно, обладают пластической деформацией, дополнен деформационный механизм формирования опти-

мальной пористой структуры керамического черепка в процессе сушки и обжига с введением в керамическую массу кварцевого песка повышенного модуля крупности. Предложенный механизм формирования пористой структуры включает несколько независимых друг от друга этапов. На стадии сушки за счет геометрического фактора кварцевого песка 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. В результате формируется первоначальная пористая структура с преобладанием эффективных капилляров крупных размеров, предположительно 150 - 200 мкм.

На следующем 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.

В пятой главе представлены результаты исследований по разработке количественных критериев прогнозирования и оценки морозостойкости керамического кирпича. Предложен метод оценки морозостойкости, согласно которому, структурные характеристики изделий оцениваются комбинацией гидродинамических параметров: кинетики капиллярного водонасыщения и кинетики водоотдачи.

По экспериментально полученным результатам количества поглощенной и испарившейся воды для всех ранее исследуемых образцов были построены графики зависимости в одной системе координат кривых водонасыщения и кривых водоотдачи от времени. 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 (S), которые являются количественными критериями оценки морозостойкости образцов (рисунок 5).

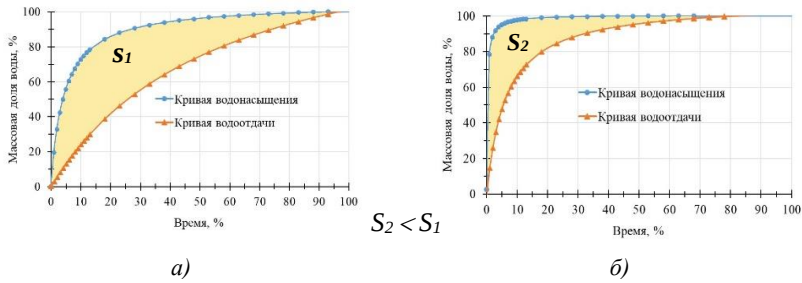


Рисунок 5 – Кинетика водонасыщения и водоотдачи образцов: *а* – состав КМ – 1 ($S_1 = 2246$ ед.), *б* – состав КМ – 3 ($S_2 = 1017$ ед.) изготовленных пластическим способом формования, термообработанных при 1050°C

Площадь петли гистерезиса (S) для каждого образца была рассчитана путем интегрирования уравнений регрессий, подобранных к каждой кривой водонасыщения и кривой водоотдачи. В составе КМ - 1 (рисунок 5) площадь петли гистерезиса при максимальной температуре обжига составляет 2246 ед., в составе КМ - 3 – 1017 ед.

На рисунке 6 представлена зависимость морозостойкости образцов от площади петли гистерезиса. Анализ данной зависимости показал, что морозостойкость образцов возрастает с уменьшением площади петли гистерезиса в диапазоне 3180 - 600 ед. Установленная корреляция легла в основу разработки количественных критериев оценки и прогнозирования морозостойкости.

На основе установленной закономерности влияния площади петли гистерезиса на морозостойкость получено выражение (1), позволяющее рассчитывать количественные значения морозостойкости:

$$M = a + b \cdot S^{0.5} + \frac{c}{S}, \quad (1)$$

где M - морозостойкость, циклы;
 a, b, c – коэффициенты уравнения регрессии: $a = -266,23$; $b = 3,39$;
 $c = 261143,96$; S - площадь петли гистерезиса, относит. ед.

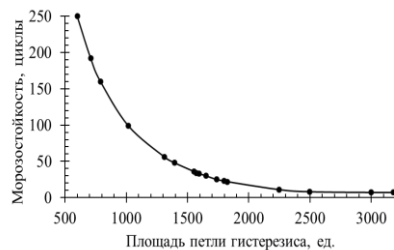


Рисунок 6 - Зависимость морозостойкости образцов от площади петли гистерезиса

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. По графикам зависимости площади петли гистерезиса от коэффициента водонасыщения и водоотдачи определены уравнения регрессии и рассчитаны коэффициенты корреляции.

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), что обусловило выбор данного процента времени для построения графика зависимости морозостойкости от коэффициента водонасыщения и водоотдачи (рисунок 7). Данная зависимость описывается уравнением (2), позволяющим рассчитывать морозостойкость:

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

где K – коэффициент водонасыщения и водоотдачи, равен результату частного чисел количества поглощенной воды 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: $a = 22,195$; $b = -204,845$; $c = 682,944$.

Для оценки адекватности способов расчета был проведен сравнительный анализ морозостойкости составов КМ - 2, КМ – 3 и керамического кирпича, изготовленного на предприятии ООО «Тербунский гончар», рассчитанной по уравнениям (1, 2) с морозостойкостью, определенной согласно ГОСТ 7025-91. Полученные результаты демонстрируют высокую степень корреляции (таблица 6).

Таблица 6 - Значения расчета морозостойкости по предложенным уравнениям и согласно ГОСТ 7025-91

Состав	Т _{обж} , °С	S, ед.	K, %	Морозостойкость, циклы		
				уравнение (1)	уравнение (2)	ГОСТ 7025-91
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

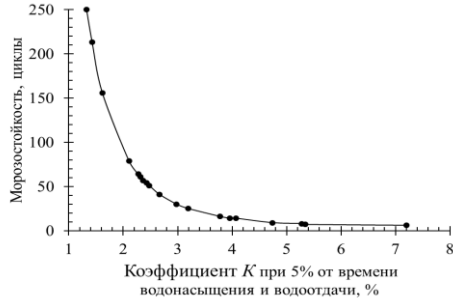


Рисунок 7 - Зависимость морозостойкости образцов от коэффициента водонасыщения и водоотдачи (K) при 5% от времени водонасыщения и водоотдачи

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 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

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. 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 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 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.

Автор выражает глубокую благодарность профессору, доктору технических наук В.С. Бессмертному за ценные рекомендации в процессе обсуждения результатов исследований.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

В журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз данных и систем цитирования, рекомендованных ВАК РФ

1. **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 БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2024. – № 11. – С. – 81-91.

2. **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, No 3-4. – P. 137-142. (*Web of Science*, Scopus Q3)

3. **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. Пиленко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2020. – № 8. – С. 87-95.

4. **Гончаров, Ю.И.** Разработка технологии лицевого керамического кирпича на основе высокожелезистых глин Актюбинского месторождения (Казахстан) / Ю.И. Гончаров, **Н.В. Городова** // Строительные материалы. – 2004. – № 4. – С.26-27.

В сборниках трудов конференций и иных изданиях

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

6. **Шакурова, Н.В.** Оценка влияния глинозем-титан-железистого модуля на свойства керамики. / **Н.В. Шакурова**, В.В. Скляр, А.В. Сычева // Образование. Наука. Производство: материалы XI Международного молодежного форума. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. - С. 1153-1157.

7. **Шакурова, Н.В.** Влияние способа формования на микроструктуру и морозостойкость керамического кирпича. / Е.А. Дороганов, О.К. Сыса, **Н.В. Шакурова** // Наукоемкие технологии и инновации: международная научно-практическая конференция, посвящ. 65-летию БГТУ им. В.Г. Шухова. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. - С. 46-50.

8. **Шакурова, Н.В.** Структура и морозостойкость кирпича в зависимости от способа производства / **Н.В. Шакурова**, Е.В. Локтионова // Образование. Наука. Производство: материалы XI Международного молодежного форума. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2019. - С. 1148-1152.

9. **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** // Образование. Наука. Производство: материалы IX Международного молодежного форума. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 77-81.

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

11. **Журавлева, Е. В.** Изучения влияния способа формования масс на основе каолинито-гидрослоудистой глины на свойства керамического кирпича / Е. В. Журавлева, **Н.В. Шакурова** // Международная научно-техническая

конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова: сб. докладов. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 133-136.

12. **Шакурова, Н.В.** Исследование глин Белгородской области, как сырье для производства керамического кирпича / **Н.В. Шакурова**, Т.А. Вареникова // Образование. Наука. Производство: материалы IX Международного молодежного форума. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2017. - С. 11-15.

13. **Гончаров, Ю.И.** Оценка сырьевой базы глин Актюбинского месторождения и разработка на их основе технологии керамического кирпича / Ю.И. Гончаров, **Н.В. Городова**, Т.А. Вареникова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. - 2003. - № 5. - С.87-89.

14. **Городова, Н.В.** Особенности фазообразования при обжиге известковых монтмориллонит содержащих четвертичных глин / **Н.В. Городова**, Т.А. Вареникова, А.Б. Андреева, Т.Н. Ларина // Успехи в химии и химической технологии: сб. научных трудов. - М.: РХТУ им. Менделеева, 2002. - Т.XVI. - № 3. - С.105-108.

15. **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. научно-практической конференции молодых ученых аспирантов и докторантов. - Белгород: Изд-во БГТУ, 2001. - Ч. 1. - С. 167-169.

Объекты интеллектуальной собственности

16. Патент на изобретение 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.

17. Патент на изобретение 2796577 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.

ШАКУРОВА НАТАЛИЯ ВАСИЛЬЕВНА

**ПОВЫШЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО
КИРПИЧА РЕГУЛИРОВАНИЕМ ПРОЦЕССОВ
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ**

2.6.14. Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Подписано в печать 20.05.2025.
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,1. Тираж 100 экз. Заказ № 62

Отпечатано в Белгородском государственном
технологическом университете им. В.Г. Шухова
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46