

Пыкин А.А., канд. техн. наук, доц.,
Лукутцова Н.П., д-р техн. наук, проф.,
Калугин А.А., аспирант,
Мелешкевич В.И., студент

Брянская государственная инженерно-технологическая академия

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ НАНОМОДИФИКАТОРОВ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА НА СТРУКТУРУ И ПРОЧНОСТЬ КЕРАМИЧЕСКОГО КАМНЯ

leshkin22@rambler.ru

Представлены результаты по оптимизации составов органоминеральных наномодификаторов для керамических строительных материалов конструкционного и декоративного назначения, получаемых в виде высококонцентрированных суспензий путем ультразвукового диспергирования тонкомолотого шунгита в водных средах органических стабилизаторов: суперпластификатора С-3 и поливинилового спирта. Проведен анализ влияния органоминеральных наномодификаторов оптимальных составов на структуру и прочность керамического камня.

Ключевые слова: тонкомолотый шунгит, органический стабилизатор, ультразвуковое диспергирование, органоминеральный наномодификатор, керамический камень, структура, прочность.

Введение. В настоящее время в России и за рубежом интенсивно развиваются научные исследования, связанные с модифицированием строительной керамики углеродными наноматериалами: одно- и многослойными нанотрубками, фуллеренами и фуллероидами. Введение углеродных наночастиц в керамическую шихту дает возможность существенно изменять структуру формованного сырья, снижать температуру обжига, улучшать спекание, что предопределяет повышение механических характеристик керамических изделий [1].

Несмотря на относительно высокую техническую эффективность, большинство углеродных наноматериалов применяется на сегодняшний момент в области критических технологий и государственно важных отраслях промышленности (в энергетике, электронике, биотехнологиях, приборостроении). Широкомасштабному внедрению УНМ в строительную отрасль до сих пор препятствует их высокая стоимость, определяемая трудоемкостью синтеза [2].

Обзорный анализ ранее выполненных исследований показывает, что эффективным решением вопроса по получению доступных наномодифицирующих добавок для строительных материалов, в том числе керамических, является активация природного или техногенного наноструктурного сырья. В данном направлении большой научно-практический интерес представляют шунгитовые породы, частицы которых, как известно, отличаются особенной двухкаркасной структурой, состоящей преимущественно из кристаллов кварца и матрицы из фуллереноподобных глобул аморфного углерода [3].

Целью работы является анализ влияния на структуру и прочность керамического камня (КК) органоминеральных наномодификаторов (ОНМ) оптимальных составов, полученных в виде высоко-

концентрированных суспензий в результате ультразвукового диспергирования (УЗД) тонкомолотого шунгита (ТМШ) в водных средах органических стабилизаторов: суперпластификатора С-3 (СП С-3) и поливинилового спирта (ПВС).

Материалы и методика.

При проведении исследований использовались следующие материалы:

1 Дисперсная среда для получения ОНМ:

1.1 Тонкомолотый шунгит с удельной поверхностью 360-380 м²/кг, полученный путем двухстадийного помола (1 час в шаровой мельнице, 30 мин в виброистирателе) шунгитовой породы III вида Зажогинского месторождения (Карелия) крупностью зерен 5-10 мм, минеральный состав которой, по данным рентгенофазового анализа, характеризуется содержанием (% по массе): кварца β -SiO₂ – более 59; минералов класса силикатов – свыше 15; минералов класса карбонатов (доломита, кальцита) – 0,85; пирита – 0,56. По данным химического анализа, в породе содержится более 56 % (по массе) диоксида кремния SiO₂ и около 30 % углерода С [3].

1.2 Органические стабилизаторы – суперпластификатор С-3 в виде сухого вещества, поливиниловый спирт марки 16/1.

2 Дисперсионная среда для получения ОНМ: дистиллированная вода.

3 Глинистое сырье для получения керамической шихты: легкоплавкая глина Гукалинского месторождения (Брянская обл.). Химический состав (% по массе): SiO₂ – 55-80; (Al₂O₃ + TiO₂) – 7-21; Fe₂O₃ – 3-12; CaO – 0,5-15; MgO – 0,5-3; SO₃ – до 3; (Na₂O + K₂O) – 1-5, потери при прокаливании – 3-15.

4 Жидкость для затворения керамической шихты: питьевая вода.

Оптимизация состава ОНМ осуществлялась методом трехфакторного планирования экспе-

римента по программам для ПЭВМ (UROFRY, Excel, Sigma Plot) с получением уравнений регрессии и номограмм, связывающих параметр оптимизации (\bar{y} – объем осажденных частиц, мл) с переменными факторами (x_1 – содержание ТМШ, x_2 – содержание стабилизатора, x_3 – время УЗД), варьируемыми в пределах: x_1 – от 10 до 90 г/л (в расчете на 1 л дистиллированной воды), x_2 – от 0 до 100 % (от массы ШП), x_3 – от 1 до 15 мин.

Влияющие факторы и интервалы их варьирования выбирались, исходя из технико-экономической целесообразности, обеспечивающей получение ОНМ с минимальным объемом осадка.

Ультразвуковое диспергирование ТМШ в водных средах стабилизаторов производилось с помощью ультразвукового активатора ванного типа при температуре (20 ± 2) °С.

Диаметр частиц дисперсной фазы ОНМ исследовался на лазерном анализаторе ZetaPlus с многоугловой системой 90Plus/Bi-MAS. Принцип действия анализатора основан на методе фотонно-корреляционной спектроскопии.

Анализ влияния ОНМ оптимальных составов на структуру и прочность керамического камня проводился на образцах КК, изготавливаемых следующим образом. Из глины, высушенной до полного удаления влаги, отбирались пробы, которые подвергались измельчению в шаровой мельнице до удельной поверхности 250

– при использовании стабилизатора СП С-3:

$$\bar{y} = 0,851 + 0,817x_1 - 1,032x_2 - 0,053x_3 + 1,349x_1^2 + 1,538x_2^2 + 0,977x_3^2 - 0,12x_1x_2 - 0,012x_1x_3 - 0,015x_2x_3; \quad (1)$$

– при использовании стабилизатора ПВС:

$$\bar{y} = 0,972 + 0,752x_1 - 1,536x_2 - 0,162x_3 + 0,624x_1^2 + 1,164x_2^2 + 1,326x_3^2 - 0,268x_1x_2 - 0,057x_1x_3 - 0,103x_2x_3. \quad (2)$$

Из уравнений (1, 2) и номограмм (рис. 1) следует, что для получения ОНМ с максимальной устойчивостью к осаждению частиц наиболее оптимальными являются составы, включающие 5 % ТМШ и 50-100 % СП С-3 (или ПВС). При этом продолжительность УЗД должна быть не более 8 мин.

Методом фотонно-корреляционной спектроскопии установлено, что частицы суспензий, получаемых в течение 8-ми минутного ультразвукового диспергирования тонкомолотого шунгита, взятого в количестве 5 %, в водной среде стабилизатора СП С-3, введенного в количестве 50 % (от массы ТМШ), характеризуются следующими размерными величинами (рис. 2): минимальный диаметр – 47,57 нм, максимальный диаметр – 360,69 нм, средний диаметр – 214,48 нм, эффективный диаметр (минимальное рас-

стояние сближения центров двух частиц) – 282,3 нм, полидисперсность – 21,2 %. В приготовленные тонкодисперсные глиняные пробы добавлялись органоминеральные наномодификаторы в количестве 1 % от массы глины вместе с расчетным объемом воды затворения, необходимым для получения смеси формовочной влажности (20 %). После тщательного перемешивания, контрольные и модифицированные смеси пропускались через лабораторные гладкие вальцы (расстояние между валками 1,5 мм), а затем загружались в лабораторный пресс, на котором формовался круглый брус диаметром 51 мм, который нарезался на образцы-цилиндры высотой 59 мм. Сушка образцов осуществлялась в лабораторной сушильной камере до остаточной влажности не более 3 %, а обжиг – в электрической печи при температуре 960 °С.

Структура контрольных и модифицированных образцов КК оценивалась с помощью рентгенофазового анализа (РФА) по методу порошковой дифрактометрии на приборе ДРОН-3М и методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN MIRA 3 LMU. Прочность образцов КК контрольного и модифицированного составов определялась по пределу прочности при сжатии.

Основная часть. По данным трехфакторного планирования эксперимента, функции отклика объема осадка, образующегося в ОНМ, от влияющих факторов описываются следующими уравнениями регрессии:

стояние сближения центров двух частиц) – 282,3 нм, полидисперсность – 21,2 %.

В прочих равных условиях, УЗД шунгита в водной среде стабилизатора ПВС способствует получению суспензий, частицы которых имеют следующие размерные величины (рис. 3): минимальный диаметр – 236,86 нм, максимальный диаметр – 334,45 нм, средний диаметр – 303,54 нм, эффективный диаметр – 303,2 нм, полидисперсность – 8,8 %.

Результаты исследований показали, что частицы шунгита, диспергируемого в водной среде без стабилизатора, характеризуются следующими размерными величинами (рис. 4): минимальный диаметр – 200,75 нм, максимальный диаметр – 5112,33 нм, средний диаметр – 3576,93 нм, эффективный диаметр – 2685,3 нм, полидисперсность – 39 %.

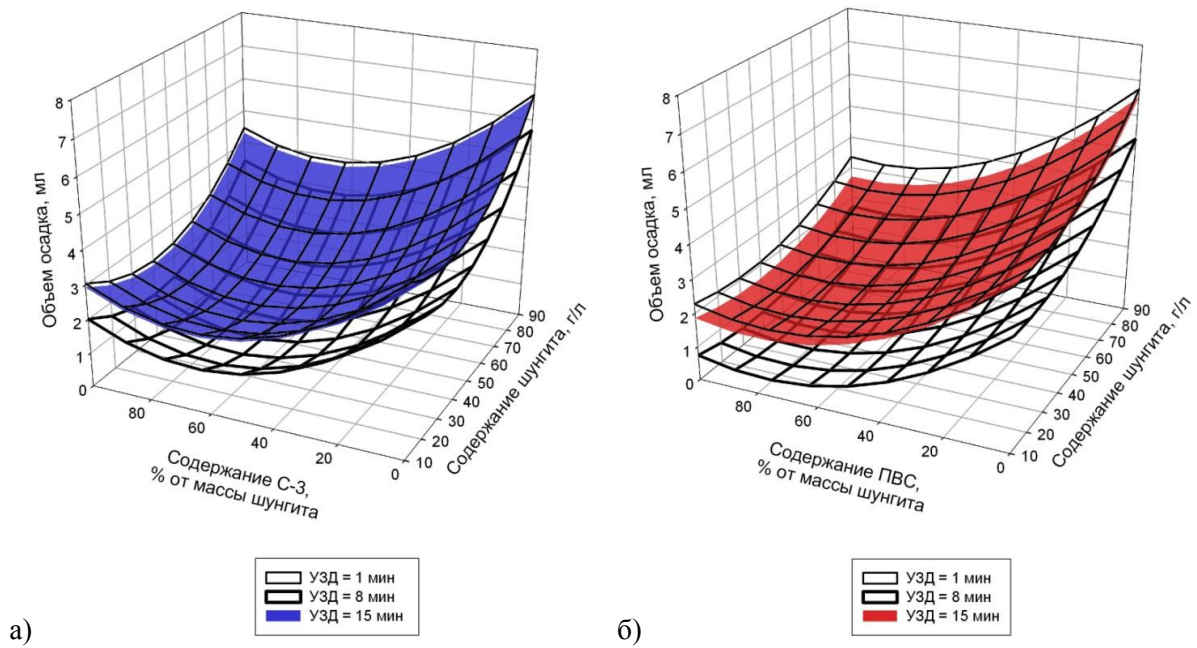


Рис. 1. Номограммы зависимости объема осаждаемых частиц от содержания тонкомолотого шунгита, СП С-3 (а), ПВС (б) и времени ультразвукового диспергирования

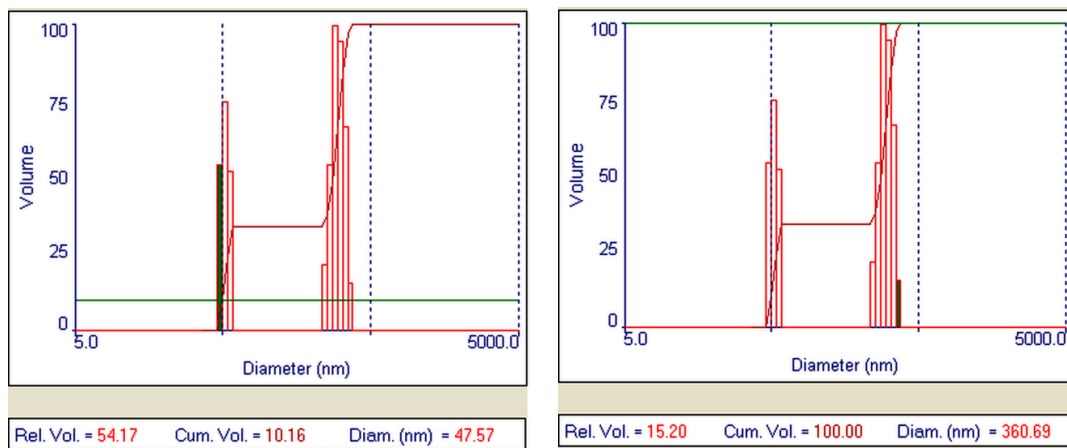


Рис. 2. Гистограммы распределения по размерам частиц шунгита, диспергируемого в водной среде стабилизатора СП С-3

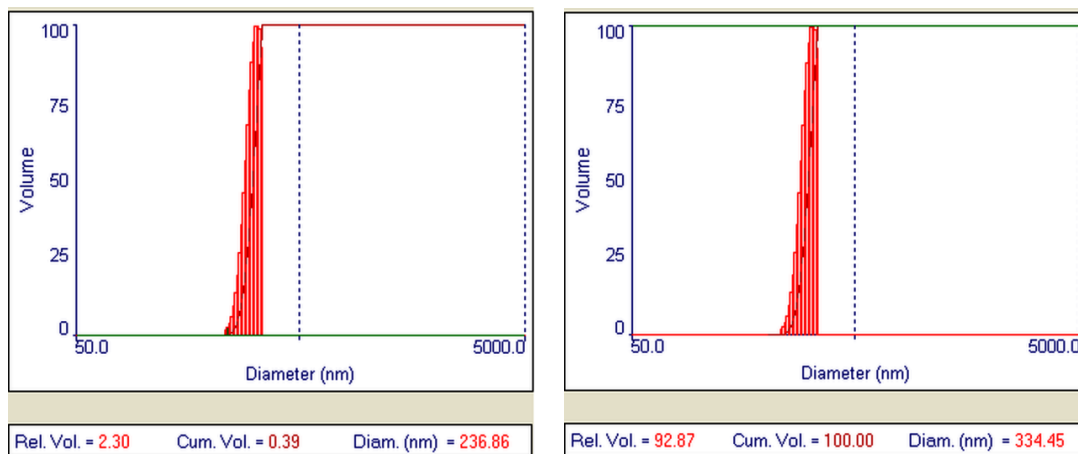


Рис. 3. Гистограммы распределения по размерам частиц шунгита, диспергируемого в водной среде стабилизатора ПВС

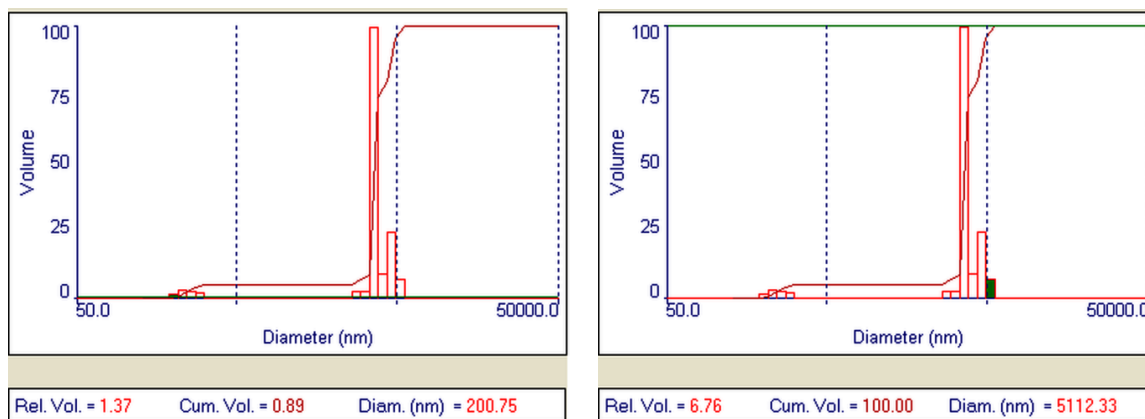


Рис. 4. Гистограммы распределения по размерам частиц шунгита, диспергируемого в водной среде без стабилизатора

По данным РФА установлено, что фазовый состав контрольного и модифицированных образцов керамического камня представлен наличием кварца SiO_2 (d , нм: 0,427; 0,335; 0,246; 0,182), минералов типа альбита $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ и

анортита $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (d , нм: 0,411; 0,324), а также аморфного вещества в виде стеклофазы, фиксируемой по превышению фона (так называемое гало) (рис. 5).

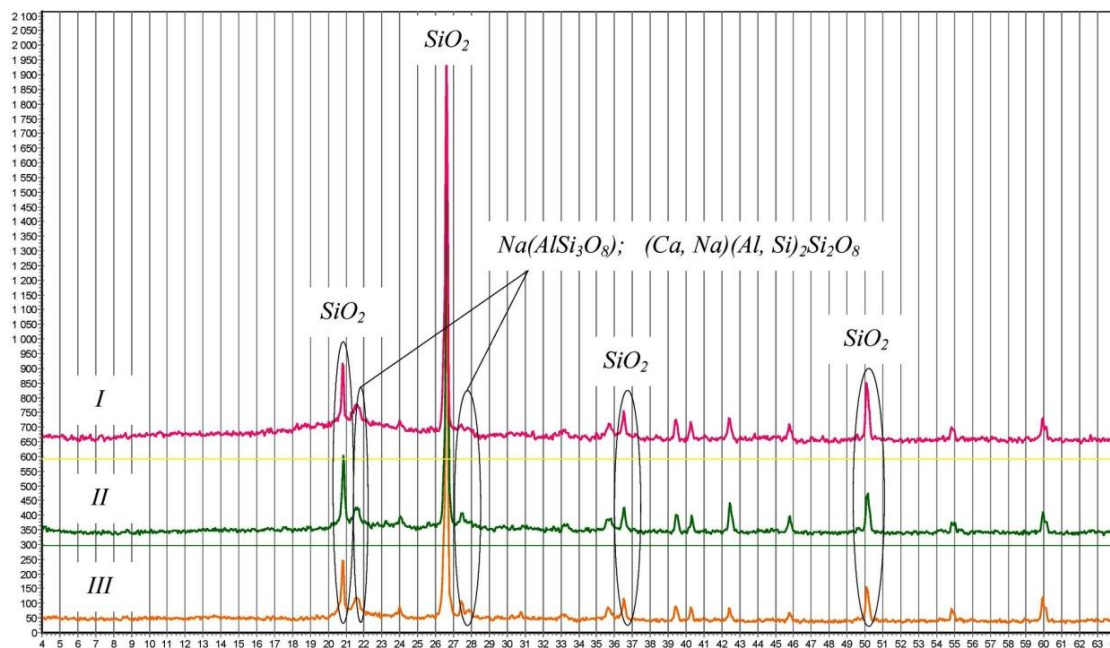


Рис. 5. Рентгенограммы керамического камня: I – контрольный образец; II – образец с ОНМ (шунгит + ПВС); III – образец с ОНМ (шунгит + СП С-3)

Как следует из представленных рентгенограмм, при введении разработанных наномодификаторов количество стеклофазы, образующейся при обжиге глиняной массы, и кристаллической составляющей (кварца и приведенных силикатов) несколько увеличивается, достигая максимума в случае использования ОНМ, полученного диспергированием тонкомолотого шунгита в водной среде СП С-3.

Отметим, что стеклофаза необходима для ускорения физико-химических процессов, происходящих при высоких температурах на границе контакта огнеупорных составляющих керамической шихты (Al_2O_3 , SiO_2), и формирования

кристаллических новообразований (альбито- и анортитоподобных фаз, муллита, волластонита и др.), отвечающих за механические свойства керамического камня [1].

Электронно-микроскопические исследования контрольного и модифицированных образцов КК показали различие в их структурах.

По данным СЭМ, образец керамического камня контрольного состава характеризуется более рыхлой и дефектной микроструктурой с четко выраженной границей контакта стеклофазы с крупнодисперсными кристаллообразованиями (рис. 6, а).

В то же время, образцы КК с разработан-

ными наномодификаторами отличаются более однородной и «спекшейся» микроструктурой с большим содержанием стеклофазы и пластинчато-армирующими включениями в случае ис-

пользования ОНМ с шунгитом и стабилизатором ПВС (рис. 6, б) и мелкодисперсными новообразованиями – при введении ОНМ с шунгитом и стабилизатором СП С-3 (рис. 6, в).

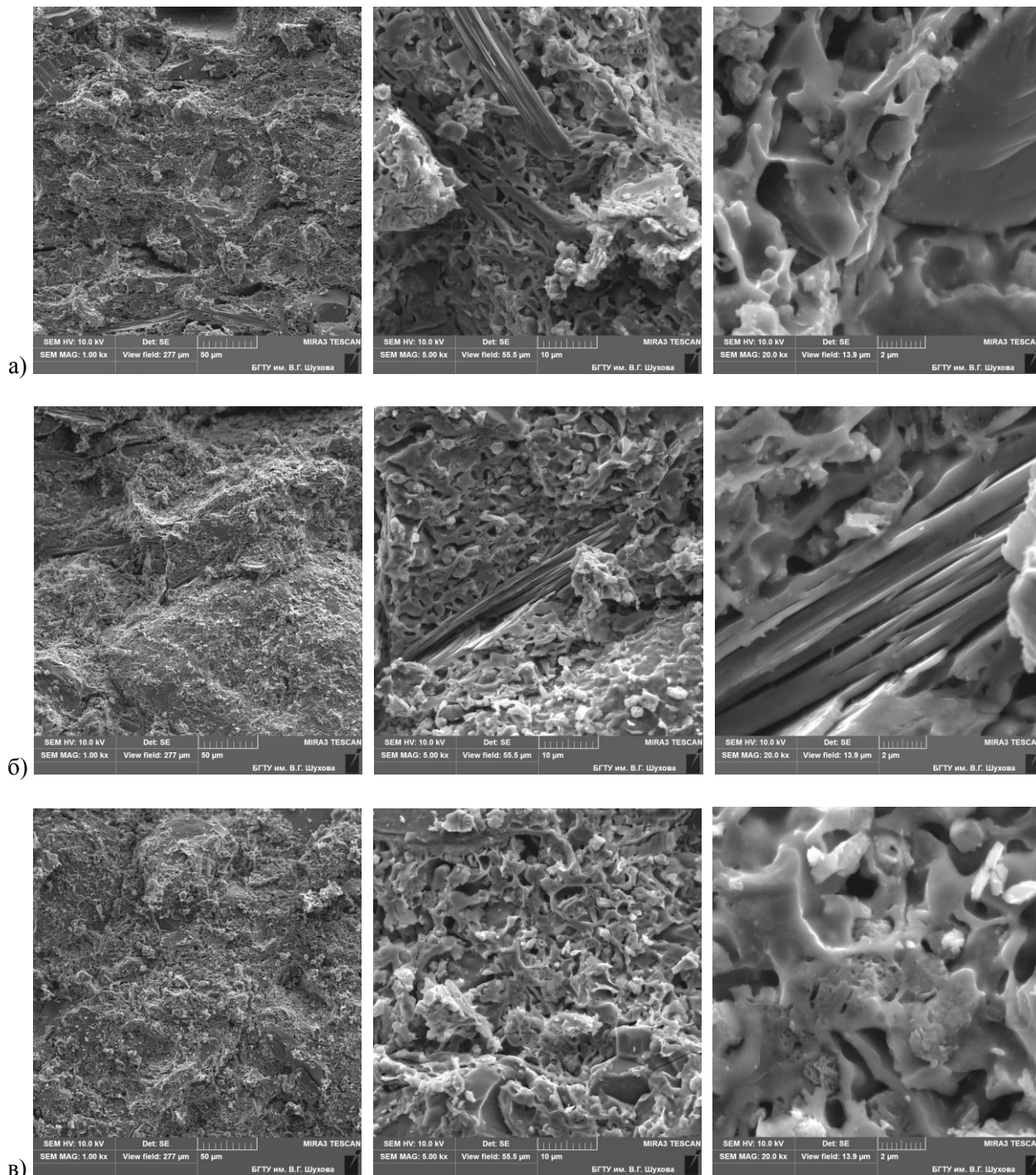


Рис. 6. Структура керамического камня: а – контрольный образец; б – образец с ОНМ (шунгит + ПВС); в – образец с ОНМ (шунгит + СП С-3)

Анализ влияния разработанных наномодификаторов оптимальных составов на прочность керамического камня показал, что при введении ОНМ с шунгитом и стабилизатором ПВС в количестве 1 % от массы глины предел прочности при сжатии КК повышается от 15,1 до 19,4 МПа (на 28 %).

В прочих равных условиях, при использовании ОНМ с шунгитом и стабилизатором СП С-3 предел прочности при сжатии КК составляет 21,1 МПа, что на 40 % выше, чем у керамического камня контрольного состава (табл. 1).

Таблица 1

Влияние наномодификаторов на предел прочности при сжатии керамического камня

№ п/п	Состав наномодификатора	Минимальный диаметр частиц добавки, нм	Максимальный диаметр частиц добавки, нм	Предел прочности при сжатии керамического камня, МПа
1	Без наномодификатора	–	–	15,1
2	Шунгит – 50 г/л, без стабилизатора	200,75	5112,33	16,3
3	Шунгит – 50 г/л, ПВС – 25 г/л	236,86	334,45	19,4
4	Шунгит – 50 г/л, СП С-3 – 25 г/л	47,57	360,69	21,1

Выводы. В ходе исследований проведена оптимизация состава органоминеральных наномодификаторов, получаемых ультразвуковым диспергированием тонкомолотого шунгита в водных средах органических стабилизаторов (поливинилового спирта и суперпластификатора С-3), и выявлен характер их влияния на фазовый состав, микроструктуру и прочность керамического камня. Установлено, что для получения органоминеральных наномодификаторов с максимальной агрегативной устойчивостью частиц оптимальными являются составы, включающие 5 % тонкомолотого шунгита и 50-100 % стабилизатора (от массы шунгита). При этом продолжительность ультразвукового диспергирования должна быть не более 8 мин. Использование выбранных стабилизаторов приводит к существенному повышению эффективности ультразвукового диспергирования шунгита в водной среде, а именно снижению среднего диаметра его частиц от 3576,93 до 214,48-303,54 нм, то есть в 11,8-16,7 раз. Разработанные наномодификаторы, оказывают направленное воздействие на формирование структуры керамического камня, улучшая спекание глинистой массы и по-

вышая количество стеклофазы за счет выгорания в процессе обжига углеродной составляющей наномодификатора, высвобождаемой в процессе ультразвукового диспергирования из шунгитовых частиц и привносимой стабилизатором, что приводит к повышению предела прочности при сжатии керамического камня в среднем на 28-40 %.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Яковлев Г.И., Полянских (Маева) М.С., Мачюлайтис Р., Керене Я., Малайшкене Ю., Кизиневич О., Шайбадуллина А.В., Гордина А.Ф. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения // Строительные материалы. 2013. № 4. С. 62–64.
2. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение. М.: Машиностроение, 2008. 320 с.
3. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А. Теоретические и технологические аспекты получения микро- и нанодисперсных добавок на основе шунгитосодержащих пород для бетона. Брянск: БГИТА, 2014. 216 с.