

DOI: 10.12737/article_5a27cb7da496d8.11562048

Лукуцова Н.П., д-р техн. наук, проф.,
Васюнина С.В., канд. техн. наук, доц.,
Пыкин А.А., канд. техн. наук, доц.,
Момот В.О., студент,
Пехенько Д.А., студент

Брянский государственный инженерно-технологический университет

ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ ВОЛЛАСТОНИТА НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

natluk58@mail.ru

Представлены результаты исследования средней плотности, прочности на сжатие, коэффициента теплопроводности, водопоглощения, морозостойкости, структуры и пористости образцов строительной керамики с использованием органоминеральной добавки, получаемой смешиванием промышленного волластонита с суперпластификатором С-3. Методом математического планирования эксперимента определены эффективное количество добавки (1 % от массы глины), оптимальное содержание воды (42,5 %) в формовочной смеси и температура обжига (1000 °С) керамических образцов. Данными электронной микроскопии и азотной порометрии установлено, что добавка приводит к перераспределению пористости керамической матрицы в сторону снижения количества опасных и резервных пор на 40–43 %. Это способствует повышению прочности на сжатие (в 1,5 раза) и морозостойкости (от 50 до 75 циклов), а также снижению водопоглощения (в 1,2 раза) керамических образцов.

Ключевые слова: строительная керамика, органоминеральная добавка, волластонит, прочность, морозостойкость, структура, пористость.

Введение. Одним из приоритетных направлений в области исследований строительной керамики является формирование рациональной поровой структуры матрицы, обеспечивающей высокие прочность, морозостойкость и теплозащитные характеристики керамических изделий [1].

Согласно классификации пор, предложенной Н.А. Лоховой и Г.И. Бердовым, по степени влияния на морозостойкость поры, в зависимости от размера, подразделяются на четыре группы:

- резервные (диаметром более 200 мкм), в них создается свободный объем, не препятствующий расширению воды при ее замерзании;
- опасные (диаметром более 10 мкм), в них развиваются разрушающие напряжения вследствие увеличения объема воды при замерзании;
- промежуточные (диаметром от 0,5 до 10 мкм), в них частично может образоваться лед, но при этом остающаяся жидкой «пленочная» вода способствует снижению возможных деформаций стенок пор;
- безопасные (диаметром 0,5 мкм и менее), в них льдообразование практически отсутствует [2–4].

Обзорный анализ ранее выполненных исследований показывает, что повысить прочность и морозостойкость строительной керамики можно за счет формирования пористой структуры с преобладанием пор диаметром от 0,5 до 10 мкм, а

также образования в стенках пор прочных долговечных соединений, микроармирующих керамическую матрицу [5–8]. В данном направлении большой научно-практический интерес представляет природный или промышленный волластонит – силикат кальция CaSiO_3 , имеющий игольчато-волокнистую структуру и выполняющий роль микроармирующего элемента в керамических смесях [9–14].

Целью данной работы является исследование влияния органоминеральной добавки (ОМД), получаемой смешиванием волластонита с суперпластификатором С-3, на свойства (плотность, прочность, теплопроводность, водопоглощение, морозостойкость) и структуру строительной керамики.

Методика. При проведении исследований применялись следующие методы: лазерная granulometria на анализаторе MicroSizer 201 (распределение частиц волластонита по размерам); электронная микроскопия на растровых электронных микроскопах TESCAN MIRA 3 LMU и SUPRA 25-30-34 (структура частиц волластонита, керамических образцов – КО); азотная порометрия на приборе Sorbi-M (распределение пор по размерам в КО); стандартные методы определения средней плотности, прочности на сжатие, коэффициента теплопроводности, водопоглощения и морозостойкости строительной керамики.

В качестве сырьевых компонентов ОМД использовался суперпластификатор С-3 (СП С-3) в

виде сухого вещества (ОАО «Полипласт», г. Новомосковск, Тульская обл.) и промышленный волластонит марки FW 635 (ГК «ВитаХим», г. Москва) следующего химического состава (% по массе): SiO_2 – 53; CaO – 44; Al_2O_3 – 0,8; Fe_2O_3 – 0,2; MgO – 0,5; прочее – 1,5.

Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) и лазерной гранулометрии (рис. 1)

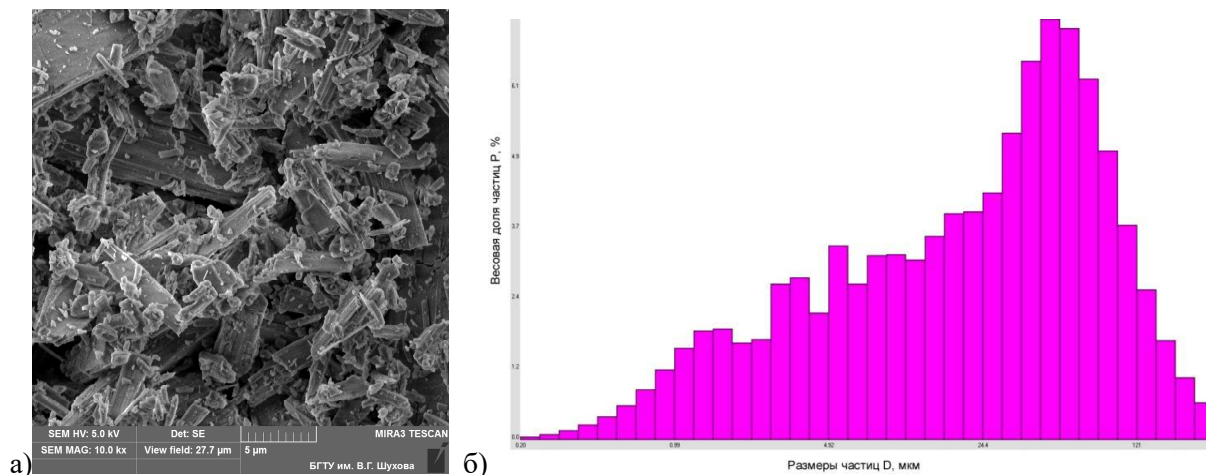


Рис. 1. Структура (а) и распределение по размерам (б) частиц волластонита

Получение ОМД заключалось в тщательном механическом перемешивании волластонита с СП С-3, взятых в соотношении 0,5:0,5 по массе, до получения однородной сухой смеси.

Исследование влияния ОМД на свойства и структуру строительной керамики осуществлялось с помощью КО размерами $2 \times 2 \times 2$ см, изготовленных пластическим способом с использованием легкоплавкой глины Гукалинского месторождения (Брянская обл.) следующего химического состава (% по массе): SiO_2 – 55–80; ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) – 7–21; Fe_2O_3 – 3–12; CaO – 0,5–15; MgO – 0,5–3; SO_3 – до 3; ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) – 1–5, потери при прокаливании – 3–15 [16].

ОМД вводилась в формовочные смеси вместе с расчетным объемом воды затворения. Сушка КО проводилась до остаточной влажности не более 3 % в лабораторной сушильной камере, а обжиг – в муфельной печи с автоматическим регулированием температуры.

Эффективность добавки определялась методом ортогонального центрального трехфакторного математического планирования эксперимента с получением функции отклика и номограмм, связывающих выходной параметр (y_1 – прочность на сжатие КО, $R_{сж}$) с переменными факторами (x_1 – содержание добавки, ОМД; x_2 – температура обжига КО, $t_{обж}$; x_3 – содержание воды в смеси, В), варьируемыми в пределах: x_1 – от 0,5 до 1,5 % (от массы глины), x_2 – от 900 до 1100 °С, x_3 – от 41 до 45 %.

Основная часть. Функция отклика прочности на сжатие керамических образцов от

показали, что структура исходного волластонита представлена наличием щепкообразных кристаллов, пластинок с расщепленными краями и отдельных иголок [15]. Данные частицы характеризуются следующим распределением по размерам: 0,2–0,99 мкм – 3,8 %; 0,99–4,92 мкм – 16,6 %; 4,92–24,4 мкм – 27,1 %; 24,4–121 мкм – 45,7 %; 121–491 мкм – 6,8 %.

влияющих факторов описывается следующим уравнением регрессии:

$$y_1 = 31,95 + 0,62x_1 + 0,4x_2 - 2,63x_3 - 5,32x_1^2 - 6,64x_2^2 - 4,69x_3^2 - 2,26x_1x_2 - 0,26x_1x_3 - 0,39x_2x_3.$$

Из приведенного уравнения и номограмм, представленных на рис. 2, следует, что эффективным количеством ОМД, с точки зрения максимального повышения $R_{сж}$ керамических образцов, является 1,125 % при температуре обжига 900 °С. Прочность на сжатие КО равна 25,6 МПа. Изменение количества ОМД в меньшую до 0,5 % или большую до 1,5 % стороны приводит к снижению $R_{сж}$ образцов до 16,9 и 22,8 МПа соответственно.

Эффективное количество ОМД в случае обжига образцов при температуре 1000 °С составляет 1 %. Прочность на сжатие КО равна 32,2 МПа. При этом изменение количества ОМД до 0,5 и 1,5 % способствует незначительному снижению $R_{сж}$ образцов до 26,3 и 27,7 МПа соответственно.

В то же время, при температуре обжига образцов, равной 1100 °С, эффективным количеством ОМД является 0,875 %. Прочность на сжатие КО составляет 26,2 МПа и снижается до 22,4 и 19,3 МПа при изменении количества ОМД до 0,5 и 1,5 % соответственно.

Следует отметить, что эффективность повышения прочности на сжатие керамических образцов с использованием ОМД достигается при содержании воды в формовочных смесях 42,5 %.

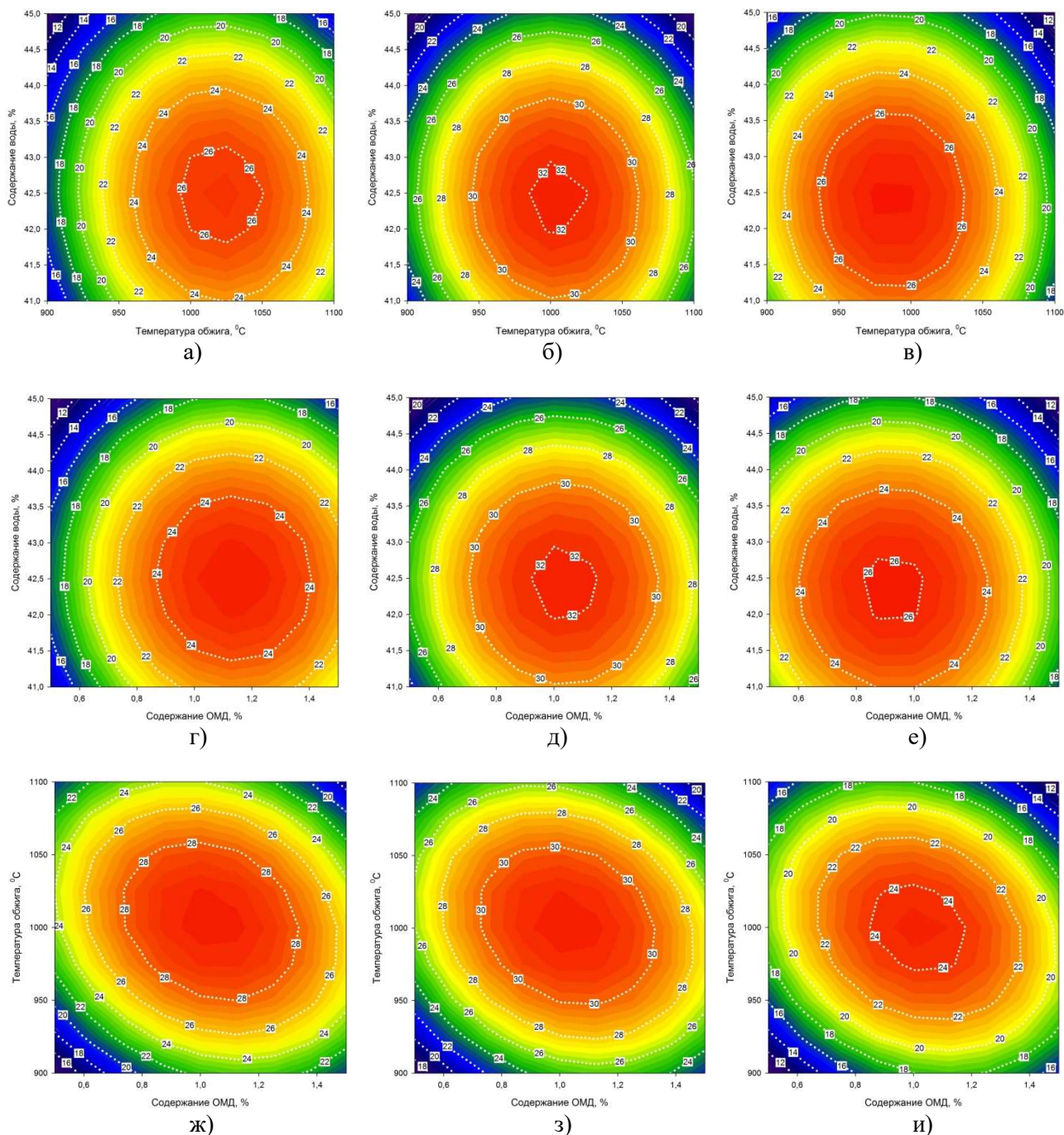


Рис. 2. Номограммы отклика прочности на сжатие керамических образцов от количества ОМД (а-в), температуры обжига (г-е), содержания воды (ж-и): а) – ОМД = 0,5 %; б) – ОМД = 1 %; в) – ОМД = 1,5 %; г) – $t_{обж} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$; д) – $t_{обж} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$; е) – $t_{обж} = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$; ж) – $V = 41 \text{ } \%$; з) – $V = 43 \text{ } \%$; и) – $V = 45 \text{ } \%$

Анализ влияния органоминеральной добавки на свойства керамических образцов показал, что ОМД приводит к увеличению их средней плотности на 2,4 % и коэффициента теплопроводности на 3,8 % (табл. 1).

Таблица 1

Свойства керамических образцов

Состав образцов	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность на сжатие, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·°C)	Водопоглощение, %	Морозостойкость, циклы
контрольный	1462	21,1	0,53	8,3	50
с 1 % ОМД	1497	32,2	0,55	7,1	75

Примечание: температура обжига контрольных и модифицированных образцов составляет 1000 °C.

При этом прочность на сжатие КО с содержанием ОМД возрастает в 1,5 раза (от 21,1 до 32,2 МПа), водопоглощение снижается в 1,2 раза (от 8,3 до 7,1 %), а морозостойкость увеличивается от 50 до 75 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Электронно-микроскопические исследования контрольного и модифицированного КО по-

казали различие в их структуре. Образец контрольного состава характеризуется крупнопористой, неравномерно спекшейся структурой с пустотами и порами, не заполненными стеклофазой (рис. 3, а), а образец с ОМД отличается микропористой структурой, армированной частично оплавленными и сросшимися со стеклофазой пластинчатыми и игольчатыми микрочастицами волластонита (рис. 3, б).

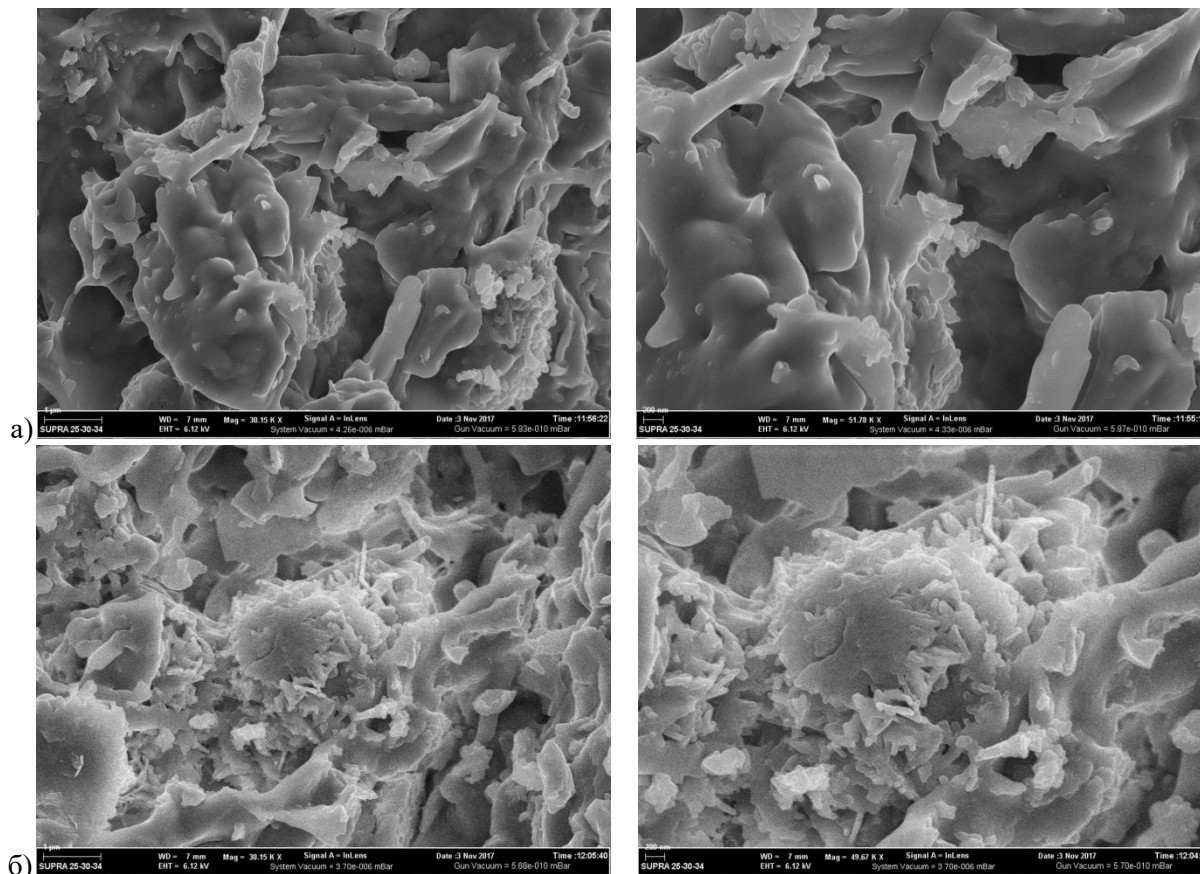


Рис. 3. Структура керамических образцов: а – без ОМД; б – с ОМД

Результаты азотной порометрии показали, что в образце КО контрольного состава распределение пор относительно их общего объема выглядит следующим образом: 4,13 % составляют

поры размером от 0,003 до 0,04 мкм; 26,79 % – от 0,04 до 0,4 мкм; 63,83 % – от 0,4 до 4,4 мкм; 3,15 % – от 4,4 до 40 мкм; 2,1 % – от 40 до 300 мкм (рис. 4, а).

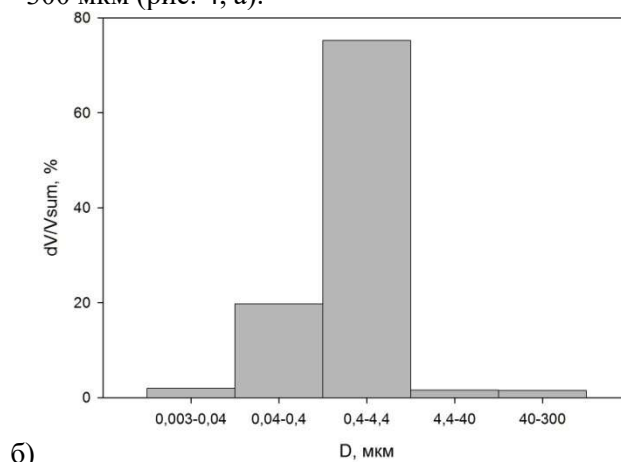
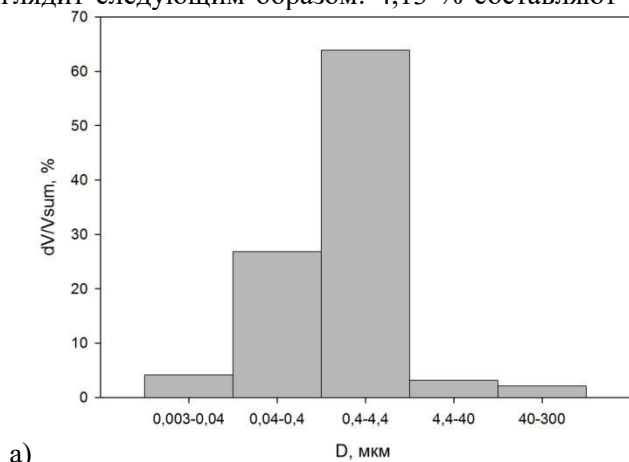


Рис. 4. Распределение пор по размерам в керамических образцах: а – без ОМД; б – с ОМД

В керамическом образце с ОМД количество пор размером от 0,003 до 0,04 мкм составляет 1,91 %; от 0,04 до 0,4 мкм – 19,74 %; от 0,4 до 4,4 мкм – 75,26 %; от 4,4 до 40 мкм – 1,59 %; от 40 до 300 мкм – 1,5 % (рис. 4, б).

Количество безопасных пор (менее 0,5 мкм) в модифицированном КО составляет около 21,65 %, промежуточных пор (от 0,5 до 10 мкм) – 75,26 %, опасных пор (более 10 мкм) и резервных пор (более 200 мкм) – 3,09 %.

При этом в образце контрольного состава безопасных пор содержится около 30,92 %, промежуточных пор – 63,83 %, опасных и резервных пор – 5,25 %.

Выводы. В ходе проведения исследований выявлен характер влияния органоминеральной добавки, полученной смешиванием промышленного волластонита с суперпластификатором С-3, на свойства и структуру строительной керамики. Эффективным количеством добавки, с точки зрения максимального повышения прочности на сжатие керамических образцов, является 1 % (от массы глины) при содержании воды в формовочной смеси 42,5 % и температуре обжига 1000 °С. Установлено, что добавка приводит к увеличению средней плотности (на 2,4 %) и коэффициента теплопроводности (на 3,8 %) керамических образцов. При этом прочность на сжатие повышается в 1,5 раза, морозостойкость от 50 до 75 циклов, а водопоглощение снижается в 1,2 раза. Полученный результат является следствием направленного воздействия волластонита, как микроармирующего компонента, в сочетании с суперпластификатором С-3, как органического выгорающего материала, на спекание глинистой массы и формирование структуры керамической матрицы с пористостью, перераспределенной в сторону снижения количества опасных и резервных пор (на 40–43 %) и увеличения количества промежуточных и безопасных пор (на 2–4 %).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Фомина О.А., Столбоушкин А.Ю. Формирование рациональной поровой структуры стеновой керамики из шламистых железорудных отходов // *Строительные материалы*. 2015. № 12. С. 14–19.
2. Лохова Н.А. Морозостойкие строительные керамические материалы и изделия на основе кремнеземистого сырья. Братск: БрГУ, 2009. 268 с.
3. Лохова Н.А., Боева Н.В., Либеровская С.В. Микропоризованные керамические стеновые изделия на основе пыли газоочистки производства ферросплавов // *Системы. Методы. Технологии*. 2012. № 3 (15). С. 114–118.
4. Лохова Н.А., Гарновская А.С. Оптимизация состава и технологических параметров изготовления пористых стеновых керамических материалов на основе микрокремнезема и органосодержащих добавок // *Системы. Методы. Технологии*. 2013. № 3 (19). С. 139–145.
5. Яковлев Г.И., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Кизиниевич В., Гордина А.Ф. Влияние дисперсий многослойных углеродных нанотрубок на физико-механические характеристики и структуру строительной керамики // *Строительные материалы*. 2016. № 8. С. 25–29.
6. Яковлев Г.И., Михайлов Ю.О., Гинчицкая Ю.Н., Кизиниевич О., Тайбахтина П.А., Балобанова Ю.А. Строительная керамика, модифицированная дисперсиями многослойных углеродных нанотрубок // *Строительные материалы*. 2017. № 1-2. С. 10–13.
7. Пыкин А.А., Лукутцова Н.П., Калугин А.А., Мелешкевич В.И. Влияние органоминеральных наномодификаторов на основе шунгита на структуру и прочность керамического камня // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2015. № 1. С. 50–55.
8. Пыкин А.А., Лукутцова Н.П., Васюнина С.В., Устинов А.Г., Мацаенко А.А., Мелешкевич В.И. Структура цементных и керамических материалов с устойчивыми нанодисперсными добавками на основе стабилизированных минеральных компонентов в водной дисперсионной среде // *Строительство и реконструкция*. 2015. № 2 (58). С. 135–144.
9. Тюльнин В.А., Ткач В.Р., Эйрих В.И., Стародубцев Н.П. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения. М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. 144 с.
10. Ciullo P., Robinson S. Wollastonite – versatile functional filler // *Paint and Coatings Industry*. 2009. № 11. С. 50.
11. Demidenko N.I., Tel'nova G.B. Microstructure and properties of a material based on natural wollastonite // *Glass and Ceramics*. 2004. Т. 61. № 5-6. С. 183–186.
12. Morsy R., Abuelkhair R., Elnimr T. Synthesis and in vitro bioactivity mechanism of synthetic α -wollastonite and β -wollastonite bioceramics // *Journal of Ceramic Science and Technology*. 2016. Т. 7. № 1. С. 65–70.
13. Абдрахимов В.З. Волластонит в керамических материалах // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2006. № 7. С. 41–47.
14. Столбоушкин А.Ю. Влияние добавки волластонита на формирование структуры стеновых керамических материалов из техногенного и природного сырья // *Строительные материалы*. 2014. № 8. С. 13–17.
15. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев

В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. Учебное пособие. М.: Высш. школа, 1981. 335 с.

16. Ефремочкин Р.А., Васюнина С.В., Мастеров Д.С., Свистков В.А. Физико-химические свойства глинистого сырья для производства

строительной керамики / Строительство-2016: матер. II Брянского Междунар. инновационного форума // Брян. гос. инжен.-технол. ун-т (Брянск 1 дек. 2016 г.), Брянск: Изд-во БГИТУ, 2016. С. 52–59.

Информация об авторах

Лукутцова Наталья Петровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: natluk58@mail.ru

Васюнина Светлана Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных конструкций.

E-mail: lady-vasunina@yandex.ru

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Пыкин Алексей Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных конструкций.

E-mail: alexem87@yandex.ru

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Момот Вадим Олегович, студент кафедры производства строительных конструкций.

E-mail: theshadyboom@yandex.ru

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Пехенько Даниил Андреевич, студент кафедры производства строительных конструкций.

E-mail: pehenko.danya@yandex.ru

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Поступила в октябре 2017 г.

© Лукутцова Н.П., Васюнина С.В., Пыкин А.А., Момот В.О., Пехенько Д.А., 2017

Lukuttsova N.P., Vasyunina S.V., Pykin A.A., Momot V.O., Pehenko D.A.
**INFLUENCE OF ORGANIC AND MINERAL ADDITIVES BASED ON WOLLASTONITE
ON THE PROPERTIES AND STRUCTURE OF CONSTRUCTION CERAMICS**

The results of an investigation of the average density, compressive strength, thermal conductivity, water absorption, frost resistance, structure and porosity of building ceramics samples using an organic and mineral additive obtained by mixing industrial wollastonite with superplasticizer C-3 are presented. The effective amount of the additive (1 % of the weight of the clay), the optimum water content (42,5 %) in the molding mixture, and the calcination temperature (1000 °C) of the ceramic samples were determined by the mathematical design of the experiment. Electron microscopy and nitrogen porosimetry showed that the addition leads to a redistribution of the porosity of the ceramic matrix in the direction of reducing the number of dangerous and reserve pores by 40–43 %. This contributes to the increase in compressive strength (by 1,5 times) and frost resistance (from 50 to 75 cycles), as well as to reduce water absorption (by 1.2 times) of ceramic samples.

Keywords: *building ceramics, organic and mineral additives, wollastonite, strength, frost resistance, structure, porosity.*

Information about the authors

Lukuttsova Natalya Petrovna, PhD, Professor.

E-mail: natluk58@mail.ru.

Bryansk Technological University of Engineering.

Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Vasyunina Svetlana Vladimirovna, PhD, Assistant professor.

E-mail: lady-vasunina@yandex.ru.

Bryansk Technological University of Engineering.

Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Pykin Alexey Alekseyevich, PhD, Assistant professor.

E-mail: alexem87@yandex.ru.

Bryansk Technological University of Engineering.

Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Momot Vadim Olegovich, Bachelor student.

E-mail: theshadyboom@yandex.ru.

Bryansk Technological University of Engineering.

Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Pehenko Daniil Andreevich, Bachelor student.

E-mail: pehenko.danya@yandex.ru.

Bryansk Technological University of Engineering.

Russia, 241037, Bryansk, st. Stanke Dimitrova, 3.

Received in October 2017

© Lukuttsova N.P., Vasyunina S.V., Pykin A.A., Momot V.O., Pehenko D.A., 2017