

The ceramic composition using vermiculite

Керамические композиции с использованием вермикулита

Associate Professor, Cand. tech. Sciences, associate Professor **I. G. Endzhievskaya** "Siberian Federal University", Krasnoyarsk

Professor of the chair, kand. tech. Sciences, associate Professor **N. G. Vasilovskya** "Siberian Federal University", Krasnoyarsk

Senior teacher, **O.V. Gofman** "Siberian Federal University", Krasnoyarsk, RUSSIA

Associate Professor, Cand. tech. Sciences **G.P. Baranova** "Siberian Federal University", Krasnoyarsk, RUSSIA

Доцент кафедры, канд. техн. наук, доцент **И.Г. Енджиевская** ФГБОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Профессор кафедры, канд. техн. наук, доцент **Н.Г. Василевская** ФГБОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Старший преподаватель **О.В. Гофман** ФГБОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Доцент кафедры, канд. техн. наук **Г.П. Баранова** ФГБОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск, Россия

Annotation. The possibility of obtaining effective wall materials and technological lightweight products for high-temperature insulation by introducing the expanded vermiculite into the ceramic mass is investigated. Mineralogy of used clays and vermiculites was studied. They are represented by minerals of the same class, and therefore weak adhesion of smooth surfaces of vermiculite grains is compensated by common genetic origin with the matrix of the basic material of the composite. Thermotechnical studies of the process of swelling of vermiculite in a quartz furnace showed that to obtain a relatively high mechanical strength of vermiculite grains, it is necessary to select the maximum temperature and the mode of swelling, so that the planar shape of vermiculite plates remains and there is no pronounced warping. The degree of thermal delamination is influenced by the particle size, the increase of which entails a deterioration in physical and mechanical properties. The introduction of a high percentage of vermiculite additives in the charge allows to obtain lightweight thermal insulation products.

Аннотация. Исследована возможность получения эффективных стеновых материалов и технологичных легковесных изделий для высокотемпературной изоляции путем введения в керамическую массу вспученного вермикулита. Изучена минералогия используемых глин и вермикулитов. Они представлены минералами одного класса, и поэтому слабая адгезия гладких поверхностей зерен вермикулита компенсируется общностью генетического происхождения с матрицей основного материала композита. Теплотехническими исследованиями процесса вспучивания вермикулита в кварцевой печи показано, что для получения относительно высокой механической прочности зерен вермикулита необходимо подбирать максимальную температуру и режим вспучивания, чтобы сохранялась плоскостная форма пластинок вермикулита и отсутствовало явно выраженное коробление. На степень теплового расслаивания влияет размер частиц, увеличение которого влечет за собой ухудшение физико-механических свойств. Введение высокого процентного отношения добавки вермикулита в шихту позволяет получить легковесные теплоизоляционные изделия.

Key words: ceramic composite, exfoliated vermiculite, chemical composition, clay Mineralogy, microstructure of exfoliated vermiculite, a cleavage plane, efficient ceramic.

Ключевые слова: керамический композит, вспученный вермикулит, химический состав, минералогия глин, микроструктура вспученного вермикулита, плоскости спайности, эффективная керамика.

Введение

В окружении строительных материалов человек находится до 70 - 90 % своей жизни, особенно в климатических условиях северных регионов, в связи с этим одной из важнейших задач для ученых является создание комфортной среды обитания человека или оптимизация системы «человек–материал–среда обитания» [8–12].

В настоящее время около 67% всего объема производимых строительных материалов приходится на кирпич. Востребованность указанного материала на рынке строительных изделий объясняется его несомненными преимуществами: пожарная и экологическая безопасность, паропроницаемость, долговечность. Однако у полнотелого керамического кирпича имеются существенные недостатки - относительно высокая плотность (масса 1м³ стены составляет около 1600 кг) и теплопроводность. Такие стены нередко обладают излишней прочностью, которая не используется. Снизить плотность и

теплопроводность можно различными приемами,- как изготовлением кирпича с технологическими пустотами, так и за счет введения в глину выгорающих добавок (уголь, опилки, лигнин и др.) и др. [1–2].

Для производства конкурентно-способной продукции необходимо совмещать ресурсосберегающие технологии производства эффективной керамики и декоративную отделку для создания композиционного дизайна современных городов. Поэтому исследования в этом направлении являются актуальными при решении проблем современной керамической отрасли.

Так как в основной массе глины являются полиминеральными, и, следовательно, отличаются высокой неоднородностью минералогического состава не только по глубине залегания, но по протяженности месторождения, их относительно сложно модифицировать с целью получения качественной шихты. Современный этап развития строительного материаловедения требует использования многокомпонентных, многослойных, многоуровневых материалов с заданным набором свойств, отличающихся структурной и функциональной организацией для получения высокоэффективных строительных композитов. Необходимо использовать материалы, схожие по фазам и структуре с глинистым сырьем, такие как вермикулит. [3–4].

Целью данной работы является повышение эффективности стеновых материалов и создание керамических композитов, путем введения в керамическую массу добавок вермикулита. Этот прием позволяет получать как эффективные стеновые материалы, так и технологичные легковесные изделия для высокотемпературной изоляции.

Методика

Приведены виды и характеристики применяемых материалов, описаны методы экспериментальных исследований. Исследования выполнены на глинах и вермикулитах нескольких месторождений. Были проведены следующие исследования: РФА и химический анализ (на рентгеновском дифрактометре D8-ADVANCE (фирма Bruker) и рентгенофлуоресцентном спектрометре для анализа элементного состава ARL OPTIM,X, компания «ТермоТехно», Швейцария). Теплотехнические исследования вспучивания вермикулита проводились в трубчатой кварцевой печи при различных температурах - 950, 1000 и 1050 °С. Процесс фиксировала фотокамера с частотой съемки 3 кадр/с.

Исследования проводились в соответствии с нормативными документами на стандартном оборудовании.

Влияние добавки вспученного вермикулита на керамическую массу нужно расценивать с двух точек зрения: близок ли он по составу и структуре основному материалу системы и будет ли столь же надежным элементом структуры черепка. [13–16].

Несмотря на многие положительные свойства вермикулита, он не находит широкого применения в строительных материалах и изделиях по двум причинам – слабая адгезия гладких поверхностей зерен вермикулита, в основном, к цементным связующим и низкая механическая прочность - хрупкость зерен вермикулита вследствие слабой связи между отдельными его пластинками. [5–7].

Для создания долговечного контакта между элементами композита необходимо создать устойчивую связь в контактной зоне. Соответственно контактная зона должна иметь сродство по основным свойствам и общности генетического происхождения с матрицей основного материала композита.

Эксперимент

Для решения поставленных задач исследовали химический и минералогический составы глин и вермикулитов разных месторождений России и зарубежья. Химический состав применяемых в исследовании материалов приведен в табл.1.

Таблица 1. Химические составы сырьевых материалов

Месторождение	Глины	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	ППП
	Кубековская		58,09	16,82	11,92	3,09	6,25	1,44	2,39	-	-
Кантатская		57,40	28,41	7,58	0,75	1,28	0,33	1,85	2,39	-	-
Вермикулиты											
Красноярский край (Татарское)		40,29-40,42	10,48-10,92	11,0-14,47	17,94-22,28	1,29-1,35	0,60-1,0	3,99-4,08	0,466	0,467	7,3-8,3
Индия		45,24	14,67	16,88	8,40	1,67	1,76	3,77	0,8	-	5,94
Китай		41,0	16,38	16,58	10,82	2,26	0,47	5,35	-	-	6,68
Якутия (Инаглинское)		36,08	11,53	5,29	19,16	1,54	0,2	0,2	0,25	-	20,82

В исследованиях использовались глины различных месторождений – в том числе легкоплавкая глина – Кубековского месторождения (рис.1а) и тугоплавкая – Кантатского **Красноярского края** (рис. 1б).

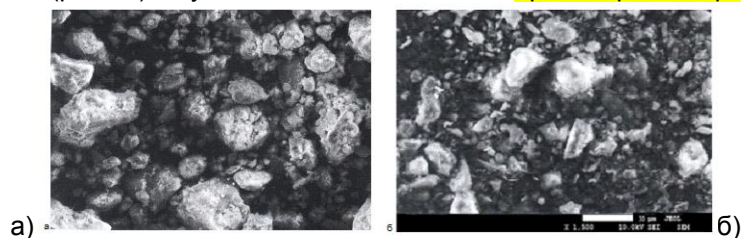


Рис. 1 Микроструктура глины: а - Кубековского месторождения; б - Кантатского месторождения

Минералогия глины Кубековского месторождения представлена в основном следующими минералами – кварцем, монтмориллонитом, альбитом, мусковитом и микроклином, что отражено на дифрактограмме (рис. 2), относящимися к листовым силикатам, как и биотит $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ с флогопитом $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$, продуктами вторичных изменений которых являются вермикулиты [31-34].

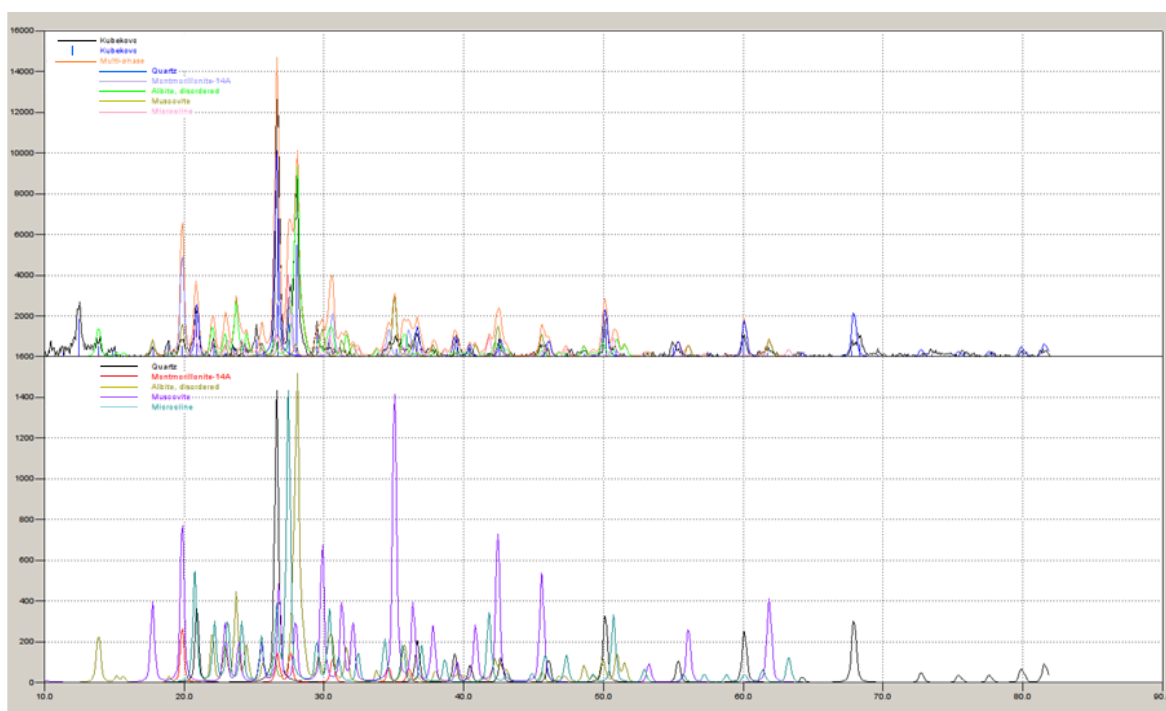


Рис. 2 Дифрактограмма глины Кубековского месторождения

Таким образом, обе группы глинистых минералов - вермикулиты и монтмориллониты, представлены минералами одного класса, состоят из разбухающих решеток, содержащих по три элементарных слоя. Такая тесная связь вызывает предположение, что граница между этими минералами в значительной степени искусственна [28]. Наблюдаемая разница в свойствах может быть обусловлена лишь различием в величине заряда слоя.

При использовании вермикулита в качестве добавок в керамическую массу – слабая адгезия гладких поверхностей зерен вермикулита ко многим неорганическим связующим устраняется, согласно правилу Ребиндера, природой основного базового скрепляющего материала – **глиняной массой**. [17–19].

Один из исследуемых вермикулитов - концентрат Татарского месторождения относится по форме к магниевому вермикулиту, в котором нет двух непрерывных слоев воды, а содержатся разрозненные формы $Mg(H_2O)$ [29], отличается красно-бурый оттенок из-за присутствия окисного и закисного железа, после обжига приобретает светло-золотистый цвет, имеет коэффициент вспучивания 5-9 в зависимости от крупности.

Микроструктура частицы вспученного вермикулита Татарского месторождения при различных увеличениях приведена также на рис. 3 и 4. Поверхность вермикулита представлена крупными гладкими однородными пластинчатыми частицами вытянутой формы, на их внешней поверхности наблюдаются более мелкие частицы с четкими скользящими контурами, а также участки выпуклой формы без четкой огранки контура.

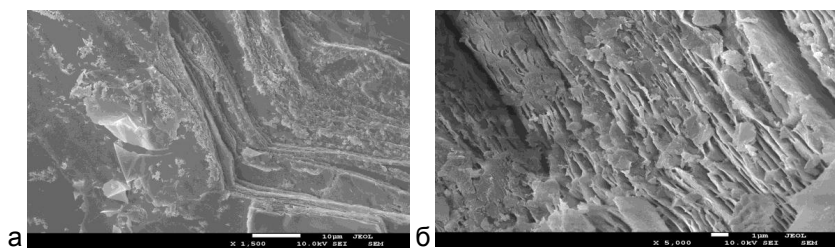


Рис.3 Микроструктура поверхности частицы вермикулита Татарского месторождения
а) по плоскостям спайности, б) перпендикулярно плоскостям спайности

Межпакетные связи в кристалле наиболее слабые, что и проявляется в весьма совершенной спайности, т.е. сравнительно легкой расщепляемости кристалла по межпакетным плоскостям. Эти плоскости совпадают с плоскостью элементарной ячейки кристалла. Спайность совершенная, чешуйки мягкие, гибкие, неупругие.

Подобная анизотропия сил межатомных связей приводит к сильной зависимости от направления в кристалле модулей упругости, прочности при различных видах деформации, твердости и других механических характеристик.

Элементный состав точечных спектров частиц Татарского вермикулита в массовых и атомных % представлен в табл. 2. Анализ результатов электронной микроскопии, позволяет предположить, что в межслоевых пространствах на поверхностях находятся сферолиты с высоким железосодержанием, наличие которых возможно приводит к снижению температуры обжига керамических изделий, что подтверждается результатами элементного состава (табл.2).

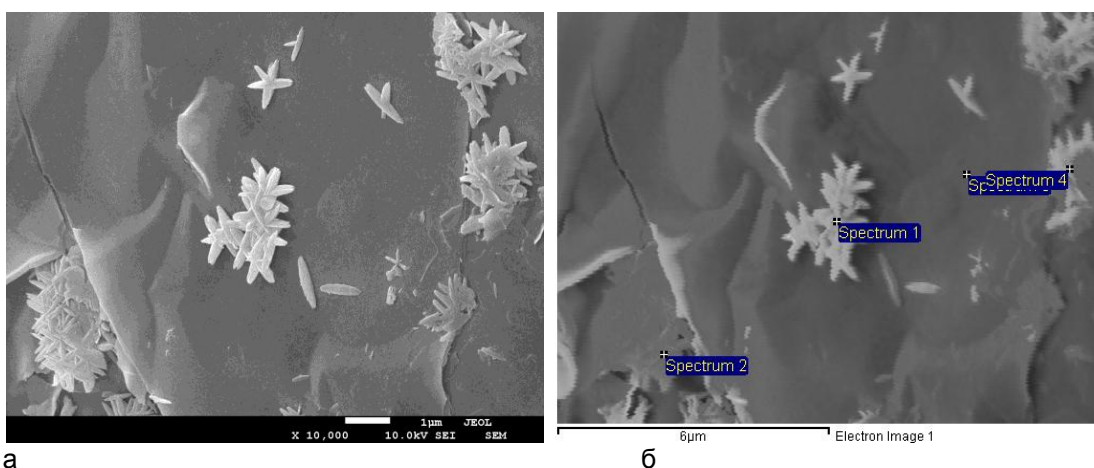


Рис. 4. Микроструктура поверхности образца частицы вермикулита Татарского месторождения: а – во вторичных электронах; б – с маркерами спектров, x10000

Таблица 2

Элементный состав точечных спектров

Spectrum	Элементный состав спектров в All results in weight%,						
	O	Mg	Al	Si	K	Fe	Total
Spectrum 1	33.65	4.16	3.55	5.40	0.81	52.42	100.00
Spectrum 2	33.03	3.46	3.42	4.93	0.75	54.42	100.00
Spectrum 3	46.63	11.22	5.13	14.72	2.59	19.72	100.00
Spectrum 4	30.63	2.07	2.52	3.18	0.65	60.96	100.00

Низкая механическая прочность зерен вермикулита в большей степени обусловлена условиями вспучивания. Чем быстрее скорость подъема температуры, тем активнее протекает вспучиваемость. При медленном нагреве часть воды в виде пара входит через трещины спайности, не производя работы по вспучиванию, слабо увеличивая расстояние между параллельно идущими пластинами.

Вспучивание вермикулита вызывается следующими явлениями:

1. Увеличением объема закрытых микро- и макрополостей в кристалле слюды, заполненных главным образом газообразной и пленочной водой (низкотемпературное вспучивание гидратированных флопотов).

вдоль спайности, обусловленном различным химизмом отдельных слоев кристалла, приводящим к их изгибу (механизм бипластин).

3. Выделением при высоких температурах в закрытые расслоения конституционных гидроксидов (превращающихся затем в молекулы воды), как наиболее слабо связанных с решеткой кристалла (высокотемпературное вспучивание мусковитов и флогопитов).

Вспучивание приводит к расслоению кристалла на тонкие, перемеживающиеся между собой области, что приводит к нарушениям крупных кристаллов и резкому ухудшению их физических свойств. Слоистое распределение частиц в структуре приводит к более высокой теплопроводности вдоль слоев, нежели поперек.

При этом необходимо постоянно учитывать, что рядом с высокими значениями физико-механических характеристик в зерне вермикулита существуют и низкие в зависимости от изменения ориентации кристалла на девяносто градусов.

Проводились теплотехнические исследования вспучивания вермикулита в трубчатой кварцевой печи. Наиболее наглядно этот процесс наблюдается на частицах Инаглинского вермикулита. Существенное количество зерен вермикулитовой породы последовательно подвергались воздействию высокой температуры (950, 1000 и 1050°C). Весь процесс фиксировала фотокамера с частотой съемки 3 кадр/с (рис. 5).

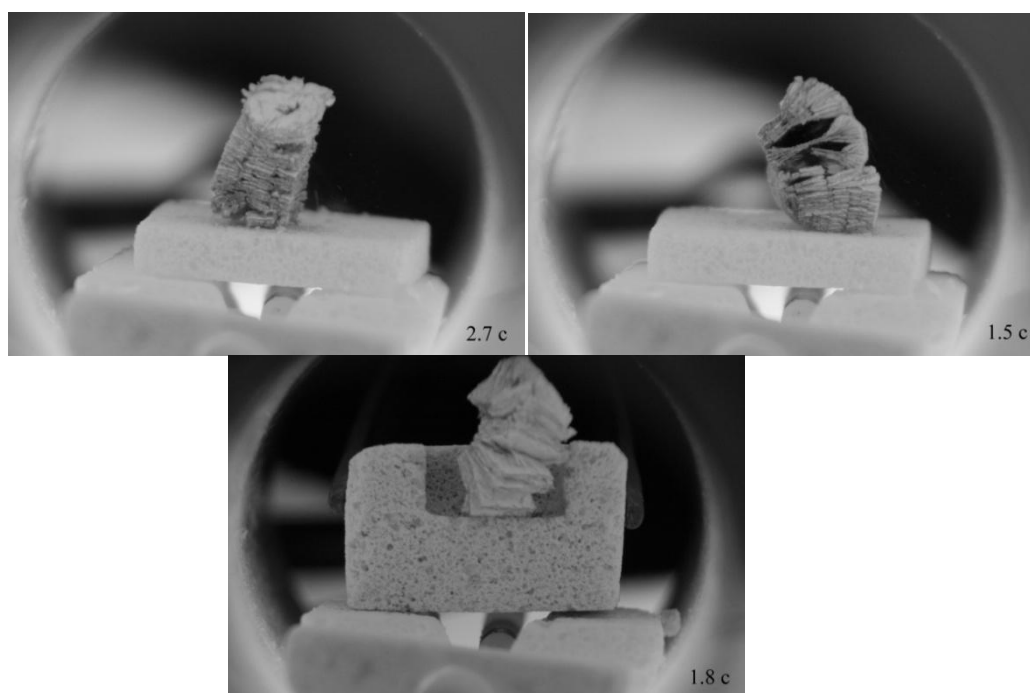


Рис. 5 Вспучивание зерна вермикулита при температурах 950, 1000 и 1050°C соответственно. Внизу фотографии указано время

Как видно из рисунка, при температуре 950°C, пластинки слюды еще поддерживают свою плоскостную форму, что несколько увеличивает прочность их связей. Увеличение температуры вспучивания, т.е. интенсивности термического воздействия, приводит к потере плоскостной формы пластинок вермикулита (короблению). В результате пластинки деформируются, отрываются по большей части своей площади с сохранением связей на выпуклостях. Такой характер вспучивания, возможно, объяснить тем, что зерна вермикулита имеют неодинаковую степень вермикулитизации на отдельных участках, и, соответственно различную способность к вспучиванию. Этому явлению, возможно, способствует и наличие включений, таких как на рисунке 4.

Результат

Для поддержания относительно высокой механической прочности зерен вермикулита необходимо подбирать режим вспучивания и максимальную температуру обжига таким образом, чтобы сохранялась форма пластинок вермикулита, приближенная к плоскостной, и отсутствовало явно выраженное коробление.

Степень теплового расслаивания также связана с размерами частиц – мелкие частицы, из которых межслоевая вода может легко выделяться, не расслаиваются так интенсивно, как крупные зерна, поэтому в керамической матрице целесообразно применять вспученный вермикулит мелких фракций, выход которых при вспучивании значительно больше, и они по стоимости дешевле. Результаты испытаний показали, что увеличение размера фракции приводит к снижению прочности изделий, повышению водопоглощения, что объясняется, очевидно, низкой механической прочностью зерен вермикулита вследствие слабой связи между отдельными пластинками, расщепляемостью по плоскостям спайности. [20–21].

Для приготовления керамической шихты использовался вспученный вермикулит – красноярский и китайский - с размером зерен 0,63 мм и менее. Вспученный вермикулит добавляли в шихту в количестве

10, 20, 30, 40% по объему, применялся метод пластического формования. Результаты исследований приведены в табл. 3.

Таблица 3 Физико-механические свойства керамических композиций пластического формования с добавкой вспученного вермикулита

№ замес-а	Содержание глины в шихте, % масс		Количество добавки вермикулита, % масс.	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа	Водопоглощение, %	Теплопроводность, Вт/м ⁰ С
	Кубековская	Кантатская					
1	100	-	-	1610	9,4	11,9	0,580
2	90	10	-	1620	12,4	10,9	0,589
3	85	15	-	1630	13,0	10,7	0,640
4	80	20	-	1640	13,2	10,5	0,680
5	75	25	-	1650	14,0	10,3	0,700
6	67,5	22,5	10	1210	13,0	13,0	0,158
7	60,0	20,0	20	1090	7,8	23,6	0,135
8	52,5	17,5	30	990	5,8	31,7	0,128
9	45,0	15,0	40	650	3,9	40,8	0,110

Анализ полученных результатов показывает, что введение добавок вспученного вермикулита в шихту позволяет:

- получить эффективный керамический материал относительно высокой прочности и низкой плотности;
- получать изделия большей прочности и увеличенного водопоглощения с добавкой в шихту тугоплавкой глины;
- снижать температуру обжига для шихт на основе тугоплавких глины, вследствие повышенного содержания оксидов железа в вермикулитах; уже при температуре 950 °С в композиции образуется муллитовая фаза – основной структурообразующий компонент керамического черепка.



Рис. 6 Внешний вид керамики с добавками вспученного вермикулита в разном соотношении в сравнении с контрольным образцом

В дисперсной системе керамической массы поверхностный золь, возникающий как продукт пептизации водой гидрофильного глинистого материала, проникает не только в межзерновые пустоты, но и между пластинками вспученного вермикулита в пределах зерна, упрочняя композицию и создавая структуру, которая обеспечивает взаиморасположение и соответствующую связь ее составных частей. Это гарантирует совместную работу в зоне контакта составляющих элементов. [22–25].

Введение высокого процентного отношения добавки вермикулита в шихту позволяет получить легковесные изделия, имеющие четкие геометрические размеры (рис. 6), что дает возможность использовать их не только в качестве эффективных стеновых материалов, но и получать технологичные изделия для высокотемпературной изоляции, в зависимости от количества добавки вспученного вермикулита. [1–6].

Таким образом, **керамические материалы**, одним из элементов которых является вермикулит, подчиняются закону сродства структур для анизотропных материалов [26, 27]. Контактная зона частиц вермикулитов имеет сходство, близость, а точнее сродство по основным свойствам и общности генетического происхождения с керамической матрицей материала.

Это позволяет создать долговечный контакт и внутреннюю устойчивую связь, призванную обеспечить определенные физико-механические и эксплуатационные требования к изделиям.

Литература

1. Кондратенко В.А., Пешков В.Н., Следнев Д.В. Проблемы кирпичного производства и способы его решения // Строительные материалы. 2002. No 3.1.-С. 19-21.
2. Корнилов А.В. Нетрадиционные виды нерудного сырья для производства строительной керамики // Строительные материалы. 2005. No 2. С.50-51.
3. Петряков В.Г., Гильмутдинова Р.А. К вопросу об улучшении потребительских свойств керамического кирпича, модифицированного органоминеральной добавкой // Башкирский химический журнал. 2009. No1 С.78-81.
4. Ратькова В.П., Яценко Н.Д., Иванюта Г.Н. и др. Оптимизация свойств глин для выбора способа формования кирпича // Стекло и керамика. 2004. №11. С. 23-245.
5. Daniela Jeder. Transdisciplinarity — The advantage of a holistic approach to life // Procedia - Social and Behavioral Sciences. July 2014. Vol. 137. Pp. 127–131.
6. Баринаева И.С. Критерии оценки эффективности применения строительных материалов// Строительные материалы. 2005. No 6.
7. Manfred A. Max-Neef. Foundations of transdisciplinarity // Ecological Economics. April 2005. Vol. 53. Issue 1. Pp. 5–16.
8. Баринаева, И. С. Промышленность строительных материалов неотъемлемая часть строительного комплекса Российской Федерации / И.С. Баринаева, В.В. Миронов, К.Е. Тарасевич // Строительные материалы.2000. No 8. С. 47.
9. Пикалов, Е. С. Модифицированный керамический кирпич на основе низкосортной глины. Диссертация на Год: 2011
10. Абдрахимов Д.В., Комохов П.Г., Абдрахимов А.В., Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Керамический кирпич из отходов производства без применения традиционных природных материалов // Строительные материалы. 2002. No 8. С.26-27.
11. Пилиповский Л., Грудкина Г. Композиционные материалы. М.: Наука, 1990.
12. Композиционные материалы: справочник. / Под ред. В.В. Васильева, У.М. Тарнопольского. М.: Машиностроение, 1980.
- 13.Третьяков Д. Я. Керамика в прошлом, настоящем, будущем // Соросовский журнал «Химия», 1998
14. Шевченко В. Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993.
15. Балкевич В.Л.Техническая керамика: Учебное пособие для вузов. М.: Стройиздат, 1984
16. Шевченко В.Я., Баринин С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993.
17. Сайбулатов С.С. Полусухое прессование керамического кирпича на основе суглинка // Алматы : Каз. ГАСА, 2000. С. 365.
18. Volodchenko A.A., Lesovik V.S., Zagorodnyuk L.Kh., Volodchenko A.N. Designing of mortar compositions on the basis of dry mixes // Research Journal of Applied Sciences. 2016. Vol. 10. Issue 12. Pp. 931–936.
19. Куприна А.А., Прасолова Е.О. Закон сродства структур — основной принцип проектирования многослойных систем // Наука вчера, сегодня, завтра : сб. ст. по материалам XIII междунар. науч.-практ. конф. (г. Новосибирск, 9 июня 2014 г.). Новосибирск : СибАК, 2014. No 6 (13). С. 35–40.
20. Лесовик В.С. Повышение эффективности производства строительных материалов с учетом генезиса горных пород. М. : Изд-во АСВ, 2006. С.524.
21. В.В. Anderson, M. A. Nek Low- cost PFA brickmaking procese I ! Ach Techn' 84:2 nd Int. Conf. Ach Technol. and Market. London. Sept. 16-21.-1984.- P. 563567.
22. Завадский В.Ф. Кучерова Э.А. Керамические стеновые материалы (сырье, технология). Новосибирск, 2002. С. 84.
23. Лесовик В.С., Загороднюк Л.Х., Чулкова И.Л. Закон сродства структур в материаловедении // Фундаментальные исследования. 2014. No 3. Ч. 2. С. 267–271.
24. Станевич В.Т и др. Использование вскрышных пород угледобычи ЭУБ для производства керамических строительных материалов //Вестник национальной инженерной академии РК. Алматы, 2004. No. 14 (14). С. 115–118.
25. Путро К.Б. Высокопористая строительная керамика // Проблемы архитектуры и строительства: сб. мат-лов XX региональной науч.-техн. конферен. Красноярск, 2002. С. 76–78.
26. Путро КБ. Технологические параметры производства высокопористой строительной керамики // Архитектура и строительство: Материалы междунауч.-технич. конференции. Томск, 2002. С. 77–78.28.
27. Минералы. Справочник, Vol.4, вып. 2, С. 111-130
28. Уокер, Г. Ф. Вермикулитовые минералы // Рентгеновские методы изучения структуры глинистых минералов. М.: Мир, 1965. С. 345-374.
- 29.Христофоров А.И., Ястребова С.А. Исследование процессов кристаллизации шихты для производства керамического кирпича // Научные технологии XXI века: Материалы Всероссийской НТК. 21-23 ноября 2006 г. Владимир, 2006. С.36-38
30. Diffusion of Water through the Dual-Porosity Swelling Clay Mineral Vermiculite Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., (...), Dabat, T., Ferrage, E. 2018 Environmental Science and Technology 52(4), с. 1899-1907
31. Tuning wettability by controlling the layer charge and structure of organo-vermiculites Ding, F., Gao, M., Wang, J., Shen, T., Zang, W. 2018 Journal of Industrial and Engineering Chemistry 57, С. 304-312
32. Modified mineral phases during clay ceramic firing El Ouahabi, M., Daoudi, L., Hatert, F., Fagel, N. 2015 Clays and Clay Minerals 63(5), с. 404-413
33. Structural modification and composites of vermiculite for energy and environmental applicationZeng, L., Fu, H., Li, C., Chen, J., He, J. 2016 Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society 44(8), с. 1226-1234
34. Modified mineral phases during clay ceramic firing El Ouahabi, M., Daoudi, L., Hatert, F., Fagel, N. 2015 Clays and Clay Minerals 63(5), с. 404-413

In an environment of building materials the person is up to 70-90% of the life, especially in climate conditions of northern regions in connection with this, one of the major problems for scientists is the creation of a comfortable habitat, the or optimization of the "person-material-inhabitancy" system [8–12].

Nowadays, bricks make up about 67% of all produced building materials. The demand for this specified material in the market of building products speaks to its doubtless advantages: fire and ecological security, water vapor permeability, and durability. However, the corpulent ceramic brick has essential lacks - rather high density (the weight 1m³ makes walls about 1600 kg) and heat conductivity. Such walls quite often possess excessive strength which is not used. There are various methods. To lower density and heat conductivity - as manufacturing of a brick with technological emptiness, burning out additives (coal, sawdust lignin, etc.), by introducing clay, etc. [1–2].

For manufacture of capable production it is necessary to combine песчосберегающие "know-how" of effective ceramics and decorative furnishings for the creation of the composite design of modern cities. Therefore researches in this direction are of modern ceramics.

As clay is mainly polymineral, and, consequently, the high heterogeneity of mineralogical structure differs not only in depth, but on the extent of a deposit, they are rather complex for modifying with objective reception and qualitative. The present stage of progress of building materiology requires use of multicomponent, multilayered, and multilevel materials with a determined set of the properties, and a differing structural and functional organization for the reception of highly effective building composites. The most rational approach in the creation of concrete of new generation is the modification of cement stone with additives, on a polymeric basis and mineral. The majority of modifiers are not viable due to a specific character of the technology of high-temperature ceramic roasting materials. It is necessary to use materials of similar mineralogy with clay raw material, such as vermiculite. [3–4].

The Objective of this work is to increase the efficiency of materials and the creation of ceramic composites, via the introduction of vermiculite additives in ceramic weight. This reception both effective стеновые materials, and technological superficial products for high-temperature isolation.

Influence of the additive of expanded vermiculite on ceramic weight needs to be considered from two points of view. Despite the many positive properties of vermiculite, it does not find widespread use in building materials and products for two reasons - weak adhesion to smooth surfaces of grains of vermiculite, basically, to cement by binding and low mechanical strength - the fragility of grains of vermiculite owing to weak communication between separate it records. [13–16].

To create a durable contact between the elements of the composite, must create a stable relationship in the contact zone. Accordingly, the contact area should have an affinity for the basic properties and common genetic origin with a matrix of the base material of the composite. [5–7].

For the tasks investigated chemical and mineralogical compositions of clays and vermiculites of different deposits of Russia and abroad. Chemical comp used in the study of materials is given in table.1.

Table 1. Chemical compositions of raw materials

Field	Clay	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	p.p.p.
	Chubakovskaya	58,09	16,82	11,92	3,09	6,25	1,44	2,39	-	-	-
Cantata	57,40	28,41	7,58	0,75	1,28	0,33	1,85	2,39	-	-	
Vermiculite											
Krasnoyarsk Tartarian	40,29 -40,42	10,48- 10,92	11,0- 14,47	17,94- 22,28	1,29- 1,35	0,60- 1,00	3,99- 4,08	0,46- 0,47	0,46- 0,47	7,30- 8,30	
India	45,24	14,67	16,88	8,40	1,67	1,76	3,77	0,80	-	5,94	
China	41,00	16,38	16,58	10,82	2,26	0,47	5,35	-	-	6,68	
Yakutia	36,08	11,53	5,29	19,16	1,54	0,20	0,20	0,25	-	20,82	

The studies used different clay deposits – including fusible clay – Kabakovskie field (Fig.1A) and refractory – Kotatkova (Fig. 1B).

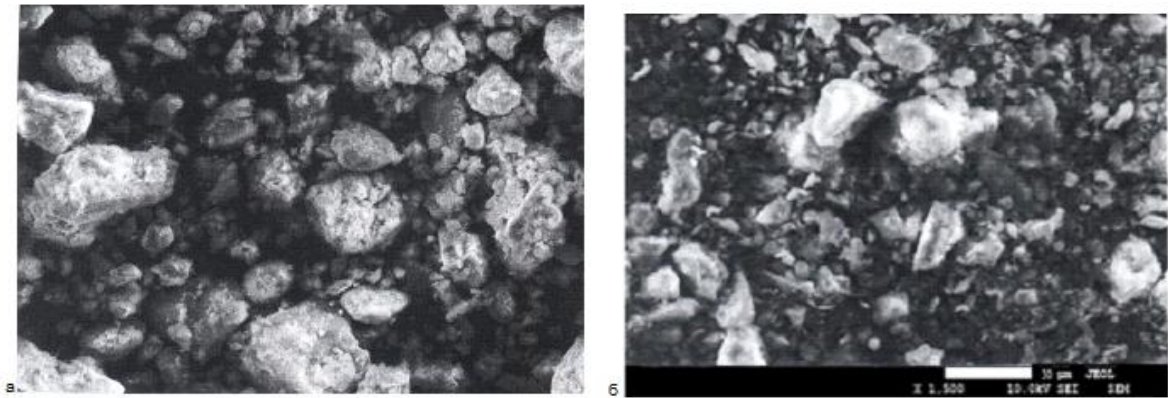


Figure 1. Microstructure of clay: a - Kabakovskie field; b - Kotatkova field

Clay Mineralogy Kabakovskie deposits are represented mainly by the following minerals – quartz, montmorillonite, albite, Muscovite and microcline, which is reflected in the diffraction pattern (Fig. 2), who are clay minerals, and mica - montmorillonite and Muscovite, and biotite $K(Mg, Fe)_3[AlSi_3O_{10}](F)_2$ phlogopite $KMg_3[AlSi_3O_{10}](F)_2$, the vermiculites are products of the second changes (as a result of weathering and hydrolysis). [31-34].

The sheet silicates (with continuous layers of silica oxide tetrahedra)

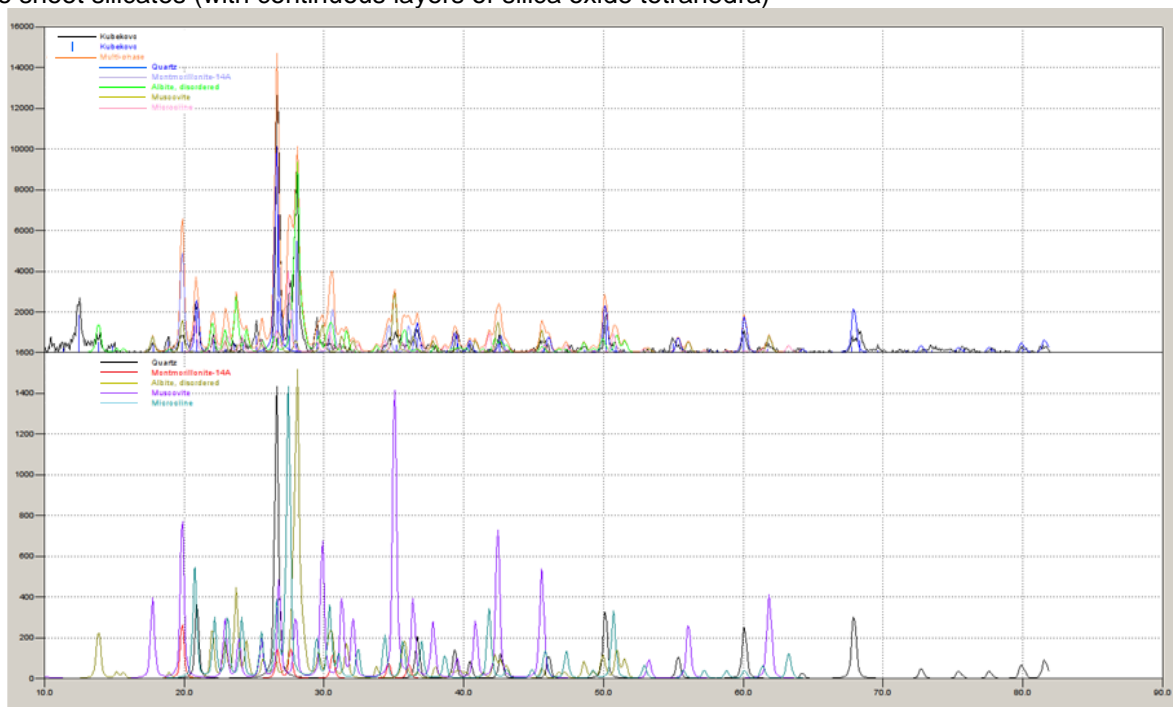


Figure 2. The diffraction pattern of the clay Deposit Kabakovskie

Thus, both groups of clay minerals, vermiculites and montmorillonites, are represented by minerals of one class consist of swelling of the grids containing the three basic layers. The vermiculites always have a large charge layer, and it is possible that the montmorillonites can turn into vermiculites by increasing the charge layer [28]. This close relationship raises the assumption that the boundary between these minerals is largely artificial. The observed difference in properties can be caused only by the difference in the magnitude of the charge layer.

When using vermiculite as additives to the ceramic mass, the weak adhesion of the smooth surfaces of grains of vermiculite to many inorganic binders is eliminated under Reh binder's rule, nature of bonding the main base material - clay raw materials. [17–19].

One of the studied vermiculite concentrates of the Tatar Deposit is a different red-brown shade due to the presence of oxide and ferrous iron which, after firing, becomes a light golden color, and has a coefficient of expansion 5-9 depending on size.

The microstructure of particles of exfoliated vermiculite in the Tartar deposits is shown at different magnifications in Fig. 3 and 4. The surface of the vermiculite presents large smooth plate-like particles of elongated form, which on their outer surface have been observed in smaller particles with a clear solnyimi contours and sections of convex shape without a clear-cut contour.

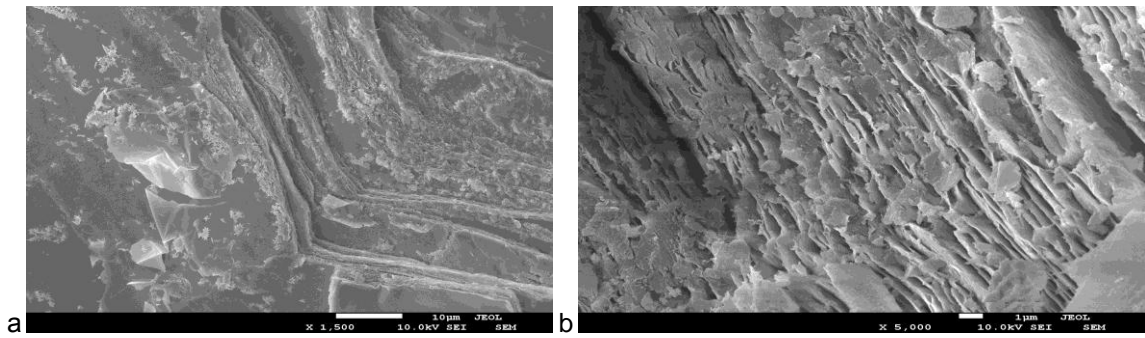


Figure 3. Surface Microstructure of the particles of vermiculite Tartar deposits a) on the planes of cleavage; b) perpendicular to the planes of cleavage

Interpackage connection in the crystal is weak, which is manifested in a very perfect cleavage, i.e. relatively easy assalaamo crystal for interpackage planes. These planes coincide with the plane of the unit cell of the crystal. Cleavage is perfect, the scales are soft, flexible, and inelastic.

The consequence of this anisotropy of the strength of interatomic bonds is the ability to distend and split into thin plane-parallel plates of substantial area, i.e., the pronounced anisotropy of mechanical properties, which leads to a strong dependence on the direction in the crystal elastic modulus, strength under various types of deformation, hardness and other mechanical properties.

Vermiculite Tartar deposits relates to the magnesium vermiculite. In the magnesium no two continuous layers of water form, and they contain disparate forms of $Mg(H_2O)$ [29].

The elemental composition of the point spectra of particles of Tatar vermiculite in mass and atomic % are presented in table. 2. Analysis of the results of electron microscopy, suggests that in the interlayer spaces on the surfaces of the spherulites are high zhelezosoderzhashchie, which possibly leads to a decrease in the firing temperature of ceramic products, as evidenced by the results of the elemental composition (table.2).

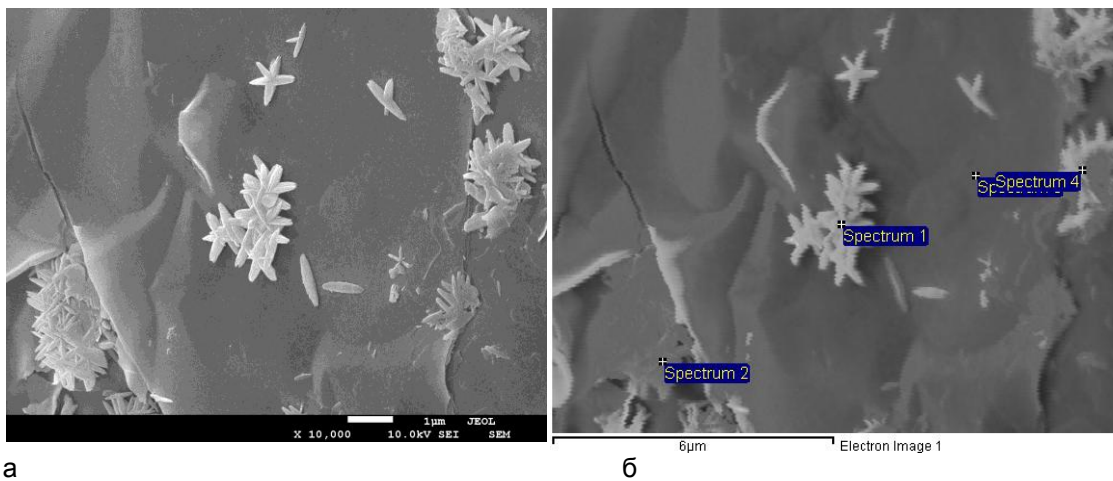


Figure 4. Microstructure of the sample surface of the vermiculite particle of the Tatar deposit: a - in secondary electrons; b - with markers of spectra, x10000

Table 2. Elemental composition of point spectra

Spectrum	The elemental composition of the spectra in All results in weight%,						
	O	Mg	Al	Si	K	Fe	Total
Spectrum 1	33.65	4.16	3.55	5.40	0.81	52.42	100.00
Spectrum 2	33.03	3.46	3.42	4.93	0.75	54.42	100.00
Spectrum 3	46.63	11.22	5.13	14.72	2.59	19.72	100.00
Spectrum 4	30.63	2.07	2.52	3.18	0.65	60.96	100.00

The low mechanical strength of vermiculite grains is largely due to the conditions of swelling. The faster the rate of temperature rise, the more active intumescence develops. With slow heating, some of the water in the form of steam enters through the cleavage cracks, without performing work on swelling, slightly increasing the distance between parallel plates. Vermiculitis swelling is caused by the following phenomena: 1. Increased volume of closed micro- and macro-cavities in a mica crystal filled mainly with gaseous and film water (low-temperature swelling of hydrated phlogopites).

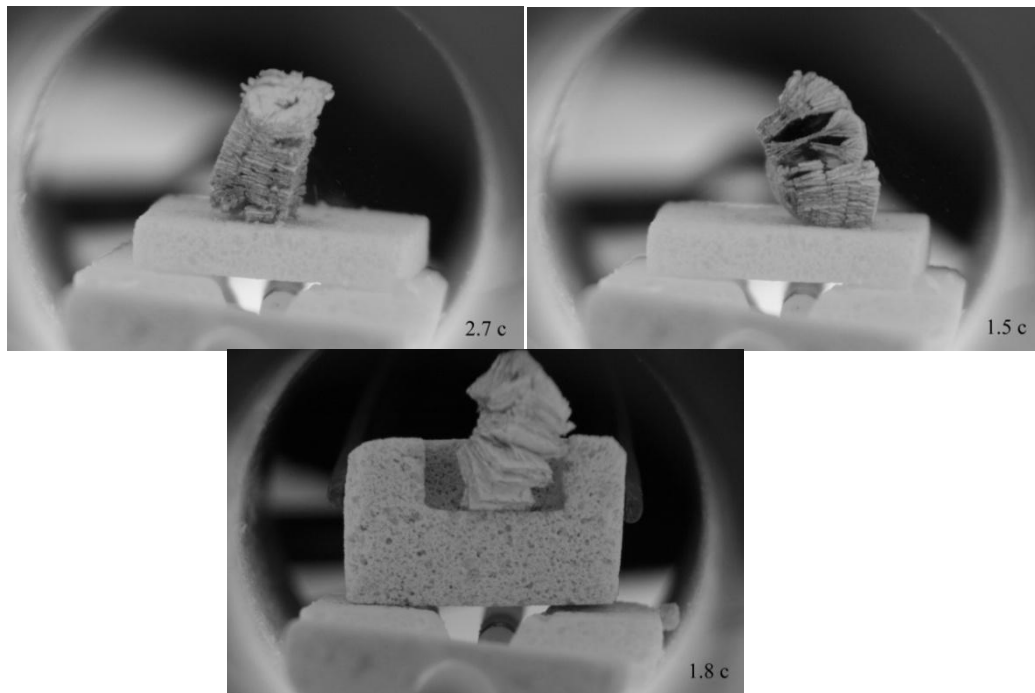


Figure 5. Extrusion of the grain of vermiculite at temperatures of 950, 1000 and 1050 °C, respectively

At the bottom of the photo the time is indicated. As can be seen from the figure, at a temperature of 950 °C, the mica plates still support their planar shape, which somewhat increases the strength of their bonds. An increase in the swelling temperature, i.e., the intensity of the thermal action, leads to the loss of the planar shape of the vermiculite plates (buckling). As a result, the plates are deformed, tear off the majority of their area with the preservation of bonds on the protuberances. This type of swelling may be explained by the fact that the vermiculite grains have an unequal degree of vermiculization in individual areas, and, accordingly, a different capacity for swelling. This phenomenon is probably facilitated by the presence of inclusions, such as in Figure 5.

Thus, in order to maintain a relatively high mechanical strength of the vermiculite grains, it is necessary to select the swelling mode and the maximum temperature such that the shape of the vermiculite plates approximating to the planar one remains, and there is no clearly expressed warping.

The degree of thermal stratification is also related to the particle size - small particles, of which interlayer water can easily be separated, do not stratify as intensively as coarse grains, so it is advisable to use expanded vermiculite of fine fractions in the ceramic matrix, cost cheaper. The results of the tests showed that increasing the size of the fraction leads to a decrease in the strength of the articles, an increase in water absorption, which is apparently due to the low mechanical strength of the vermiculite grains due to the weak bond between the individual plates, the cleavage along the cleavage planes. [20–21].

For the preparation of ceramic charge was used expanded vermiculite - Tatar and Chinese - with a grain size of 0.63 mm or less. Expanded vermiculite was added to the charge in an amount of 10, 20, 30, 40% by volume, a method of plastic molding was used. The results of the studies are given in table. 3.

Table 3. Physical and mechanical properties of ceramic compositions of plastic molding with the addition of expanded vermiculite

No. of batch	Content of clays in the charge, mass%		Amount of admixture of vermiculite, % wt.	Average density, kg / m ³	Compressive strength, MPa	Water absorption, %	Thermal conductivity, W / m °C
1	100	-	-	1610	9,4	11,9	0,580
2	90	10	-	1620	12,4	10,9	0,589
3	85	15	-	1630	13,0	10,7	0,640
4	80	20	-	1640	13,2	10,5	0,680
5	75	25	-	1650	14,0	10,3	0,700
6	67,5	22,5	10	1210	13,0	13,0	0,158
7	60,0	20,0	20	1090	7,8	23,6	0,135
8	52,5	17,5	30	990	5,8	31,7	0,128
9	45,0	15,0	40	650	3,9	40,8	0,110

The analysis of the obtained results shows that the introduction of additives of expanded vermiculite into the charge allows: - to obtain an effective ceramic material of relatively high strength and low density; - to obtain products of greater strength and increased water absorption with the addition of refractory clay to the charge; - reduce the burning temperature for charge based on refractory clays, due to the increased content of iron oxides in vermiculites; already at a temperature of 950 °C, the mullite phase is formed in the composition, the main structure-forming component of the ceramic shard.



Figure 6. The appearance of ceramics with additives of expanded vermiculite in different ratios in comparison with the control sample

In a dispersed system of ceramic mass, the surface sol, arising as a product of water peptization with hydrophilic clay material, penetrates not only into the intergranular voids, but also between the plates of expanded vermiculite within the grain, Strengthening the composition and creating a structure that ensures the mutual position and the corresponding connection of its constituent parts. This ensures the joint work in the contact area of the constituent elements. [22–25].

The introduction of a high percentage of the vermiculite additive into the charge makes it possible to obtain lightweight products having clear geometric dimensions (Figure 6), which makes it possible to use them not only as effective wall materials, but also to obtain process products for high-temperature insulation, depending on the amount of the additive of expanded vermiculite. [1–7].

Thus, ceramic materials, one of the elements of which is vermiculite, obey the law of affinity of structures for anisotropic materials [26, 27]. The contact zone of vermiculite particles has a similarity, proximity, or rather an affinity for the basic properties and commonality of the genetic origin with the ceramic matrix of the material. This makes it possible to create a long-lasting contact and an internal stable connection, designed to provide certain physical, mechanical and operational requirements for the products.

REFERENCES

1. Kondratenko V. A., Peshkov V. N., Slednev D. V. problems of brick production and ways of its solution // Construction materials. 2002. No. 3.1.- Pp. 19-21.
2. Kornilov A.V. Unconventional types of nonmetallic raw materials for production of building ceramics // Stroitel'nye materialy. 2005. No. 2. C. 50-51.
3. Petryakov V. G., Gilmutdinova A. P. To the question about the improvement of consumer properties of ceramic brick, modified ORGANOTIN General additive // Bashkir chemical journal. 2009. No. 1. P. 78-81.
4. Ratkova V. P., Yatsenko N. D., Ivaniuta GN etc. the Optimization of the properties of clays to choose the method of molding brick // Glass and ceramics. 2004. No. 11. C. 23-245.
5. Daniela Jeder. Transdisciplinarity — The advantage of a holistic approach to life // Procedia - Social and Behavioral Sciences. July 2014. Vol. 137. Pp. 127-131.
6. Barinov JI.C. Criteria for evaluating the effectiveness of the use of building materials// Stroitelnye materialy. 2005. No. 6.
7. Manfred A. Max-Neef. Foundations of transdisciplinarity // Ecological Economics. April 2005. Vol. 53. Issue 1. Pp. 5-16.
8. Barinov, JI. C. the construction materials Industry is an integral part of the building complex of the Russian Federation / JI.C. Barinova, V. V. Mironov, K. E. Tarasevich // Building materials.2000. No. 8. Page 47.
9. Pikalov, S. E. a Modified ceramic brick on the basis of low-grade clay. Thesis For the year: 2011
10. D. V. Abdrakhimov, komokhov P. G., B. A. Abdrakhimov, V. Z. Abdrakhimov, E. S. abdrakhimova Ceramic bricks from waste products without the use of traditional natural materials // Building materials. 2002. No. 8. C. 26-27.
11. Pilipovsky L., Grukina G. Composite materials. M.: Nauka, 1990.
12. Composite materials: a Handbook./Ed. by V. V. Vasilyev, U. M. Tarnopolsky. Moscow: Mechanical Engineering, 1980.
13. Tretyakov D. ya. Ceramics in the past, present, future // Soros journal Khimiya, 1998
14. Shevchenko, V. Ya., Introduction to technical ceramics. Moscow: Science, 1993.
15. Malkevich, V. L. Technical ceramics: textbook for technical colleges. M.: Stroyizdat, 1984
16. Shevchenko V. Ya., Barinov S. M., Technical ceramics. Moscow: Science, 1993.

17. Saybulatov S. S. semi-Dry pressing of a ceramic brick on the basis of loam // Almaty: KAZ. GUS, 2000. C. 365.
18. Volodchenko A. A., Lesovik V. S., Zagorodnyuk L. Kh., Volodchenko A. N. Designing of mortar compositions on the basis of dry mixes // Research Journal of Applied Sciences. 2016. Vol. 10. Issue 12. Pp. 931-936.
19. Kuprin A. A., Prasolov E. O. the Law of affinity structures — the basic principle of designing multi-layered systems // Science yesterday, today and tomorrow: collection of articles on materials of the XIII Intern. science.- practice. Conf. (Novosibirsk, 9 June 2014). Novosibirsk: Sibak, 2014. No. 6 (13). P.35-40.
20. Lesovik V. S. increase of efficiency of production of construction materials taking into account Genesis of rocks. M. : Publishing house ASV, 2006. S. 524.
21. V. V. Anderson, M. A. Nek Low - cost PFA brickmaking procese I ! Ach Techn ' 84: 2 nd Int. Conf. Ach Tchnol. and Market. London. Sept. 16-21.1984. P. 563567.
22. Zavadsky V. F. Kucherova E. A. Ceramic wall materials (raw materials, technology). Novosibirsk, 2002. C. 84.
23. Lesovik V. S., Zagorodnyuk L. Kh., Chulkova I. L. the Law of affinity structures in materials science // Fundamental research. 2014. No. 3. Part 2. C. 267-271.
24. Stanevich V. T. to use the overburden rocks of coal production ECU for the production of ceramic building materials //Vestnik of national engineering Academy of Kazakhstan. Almaty, 2004. No. 4 (14). C. 115-118.
25. Putro K. B. highly porous construction ceramics // Problems of architecture and construction: collection of materials of regional scientific XX.- tech. conference. Krasnoyarsk, 2002. C. 76-78.
26. Putro KB. Technological parameters of production of high-porous building ceramics / / Architecture and construction: materials science.-technical. conferences. Tomsk, 2002. S. 77-78.28.
27. Minerals. Handbook, Vol. 4, vol. 2, Pp. 111-130
28. Walker, G. F. Vermiculite minerals // x-Ray methods of structure study clay mineral. M.: Mir, 1965. C. 345-374.
29. Khristoforov A. I., Yastrebov S. A. Study of the crystallization of the charge for production of ceramic bricks // high technologies of the XXI century: Materials of all-Russian scientific and technical conference. 21-23 November 2006 Vladimir, 2006. C. 36-38
30. Diffusion of Water through the Dual-Porosity Swelling Clay Mineral Vermiculite Tertre, E., Savoye, S., Hubert, F., (...), Dabat, T., Ferrage, E. 2018 Environmental Science and Technology 52(4), c. 1899-1907
- 3.1 Tuning wettability by controlling the layer charge and structure of organo-vermiculites Ding, F., Gao, M., Wang, J., Shen, T., Zang, W.2018 Journal of Industrial and Engineering Chemistry 57, C. 304-312
32. Modified mineral phases during clay ceramic firing El Ouahabi, M., Daoudi, L., Hatert, F., Fagel, N. 2015 Clays and Clay Minerals 63(5), c. 404-413
33. Structural modification and composites of vermiculite for energy and environmental applicationZeng, L., Fu, H., Li, C., Chen, J., He, J. 2016 Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society 44(8), c. 1226-1234
34. Modified mineral phases during clay ceramic firing El Ouahabi, M., Daoudi, L., Hatert, F., Fagel, N. 2015 Clays and Clay Minerals 63(5), c. 404-413