

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

Рост объемов жилищного строительства в Республике Татарстан, а также возрождение многовекового опыта строительства жилых домов из керамического кирпича ставят задачи увеличения производства экологически чистого и долговечного материала, к которому, безусловно, относится керамический кирпич. Этот материал в странах Евросоюза является преобладающим материалом, используемым в жилищном строительстве. В нашей республике сдерживающим фактором является отсутствие технологий и оборудования для производства широкой гаммы строительных керамических материалов с высокими прочностными и эстетическими характеристиками. Указанные обстоятельства приводят к тому, что в республику из соседних регионов ввозится около 120 млн. штук условного кирпича в год при собственном производстве 224,8 млн штук условного кирпича. Это, безусловно, приводит к удорожанию строительства ввиду больших транспортных затрат, что крайне экономически невыгодно. Поэтому перед производителями керамического кирпича в республике весьма актуальной является задача не только увеличения его марочности, но и расширения номенклатуры выпускаемых изделий, чему, несомненно, может способствовать повышение прочностных характеристик производимого ныне кирпича и его эстетических показателей на основе местного сырья.

В настоящее время кирпичные заводы Республики Татарстан в качестве сырья для производства кирпича используют месторождения глинистого сырья четвертичного возраста [1], которые представлены легкоплавкими полиминеральными глинами нередко с высоким содержанием карбонатов. Как правило, из такого сырья сложно получить кирпич марки выше М125.

Повысить прочностные характеристики производимого кирпича можно, либо используя дорогостоящие добавки, либо применяя эффективные комбинации глин, которые при оптимальном подборе составов могут давать изделия необходимого качества.

Применение дорогостоящих добавок является экономически нецелесообразным и приводит к существенному росту цен на продукцию, которая оказывается неконкурентоспособной. Поэтому в НПО «Строительная керамика» был выбран другой подход к повышению качества продукции: создание оптимальных по минеральному и гранулометрическому составу керамических масс, позволяющих производить изделия с заданными свойствами.

Основанием для последнего являются большое число месторождений красножгущихся глин на территории РТ, наличие светложгущихся глин, месторождения которых открыты в последнее время [1, 2]. Исходя из сказанного, существенно расширить номенклатуру керамических изделий на действующих в республике керамических заводах весьма реально. Тем более реально наладить на действующих заводах производство керамического кирпича марки более 125 при более широкой гамме цветовых оттенков, что и было сделано в НПО «Строительная керамика».

Одной из основных причин, не позволяющих в настоящее время реализовать потенциал местного минерального сырья, является недостаточное научное знание и прогнозирование тех физико-химических процессов, которые имеют место при обжиге сырья. Опыт работы западных, в том числе итальянских, компаний по производству изделий строительной керамики [3] показывает, что без изучения полиминерального сырья, включая минеральные добавки, физико-химических процессов, которые реализуются при обжиге глин и их смесей, невозможно наладить и совершенствовать современное производство.

Широко известно, что составы сырьевых смесей могут быть получены на основе традиционного анализа гранулометрического состава глинистого сырья с помощью диаграмм Винклера или современного программного комплекса оценки минерального состава сырья Н.Г.Чумаченко и А.Н.Чудина, где, исходя из химического состава, определяют количество и состав расплава в керамических изделиях и на основе этих данных прогнозируются их плотность и прочность. Для определения содержания расплава в обжигаемом материале при соответствующей температуре обжига используют фазовые диаграммы состояния тройных алюмосиликатных систем. Имея химический состав шихты и составы легкоплавких эвтектик, можно рассчитать количество и состав расплава при любой температуре. Однако практика показывает, что химический состав далеко не всегда может дать исчерпывающую информацию. В качестве иллюстрации (табл. 1) приведен сравнительный анализ химического состава глины и одного из видов гранита [4]. Вследствие весьма близкого химического состава пород можно было предположить, что количество и состав расплава при определенных температурах их обжига должны совпадать, что противоречит экспериментальным данным. Важно, что названные породы существенно отличаются по минеральному составу. Следовательно, без учета минерального состава сырья и продуктов их обжига невозможно проведение работ, связанных с совершенствованием технологий производства изделий строительной керамики.

Таблица 1

Химический состав глины и гранита, %

Состав	Глина	Гранит
SiO ₂	58,1	69,1
Al ₂ O ₃	15,4	14,5
Fe ₂ O ₃	4,0	1,7
FeO	2,5	2,2
MnO	-	0,1
MgO	2,4	1,1
CaO	3,1	2,6
Na ₂ O	1,3	3,9
K ₂ O	3,2	3,8

Таким образом, применение обеих вышеназванных методик в нашем случае оказалось недостаточно информативным и не дало положительного результата. Поэтому основные усилия были направлены на определение и изучение фазового состава глинистого полиминерального сырья с добавками известковой глины (мергеля) и продуктов обжига их смесей.

Известно, что состав, а также количественное соотношение новообразованных фаз оказывают значительное влияние на процессы образования структуры керамических изделий при обжиге [5, 6]. Отсюда можно предположить,

что путем создания соответствующих композиций глинистого сырья с учетом их химико-минералогического состава можно управлять процессами фазообразования. В связи с этим представляет интерес исследование процессов, происходящих при обжиге полиминерального сырья, механизмов действия добавок, влияния среды обжига на структурообразование керамических масс и физико-механические свойства последних.

В статье И.А.Альперовича, Г.Т.Осипова и В.С.Свитко [7] отмечался эффект повышения прочности лицевого кирпича при добавках в шихту измельченного мела. Однако недостатком использования мела является ухудшение пластических и формовочных свойств шихты, а также необходимость проведения дополнительных трудоемких и энергоемких операций измельчения мела и его перемешивания с глинистой массой, что, конечно же, приводит к удорожанию керамического кирпича.

Возможность получения кирпича светлых оттенков может быть реализована в случае использования любой карбонатсодержащей добавки. Такой добавкой в нашем случае явились известковистые мергели Максимковского месторождения, расположенного в Тетюшском районе Республики Татарстан. В качестве же основного сырья использовалась кирпичная глина Коцаковского месторождения, расположенного вблизи Казани.

Положительным свойством мергеля является его более высокая пластичность по сравнению с обычными кирпичными глинами (табл. 2), что приводит к повышению пластических и формовочных свойств шихты, являющейся смесью двух типов сырья.

Таблица 2

Пластичность глинистого сырья

Глина	Пределы пластичности		Число пластичности	Классификация глинистого сырья по числу пластичности
	нижняя граница текучести	граница раскатывания		
Коцаковская	26,3	18,8	7,5	Умереннопластичное
Максимковская	47,1	26,6	20,5	Среднепластичное

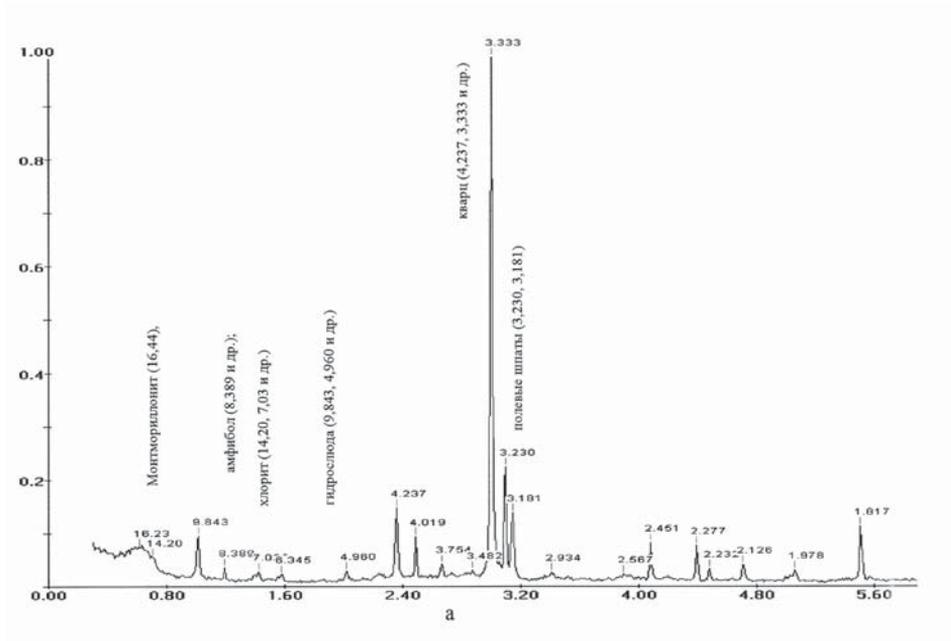
Другим положительным свойством мергеля является высокое содержание в нем кальцита, на что указывают данные химического состава сырья (табл. 3). Содержание кальцита в мергеле составляет около 44%.

Таблица 3

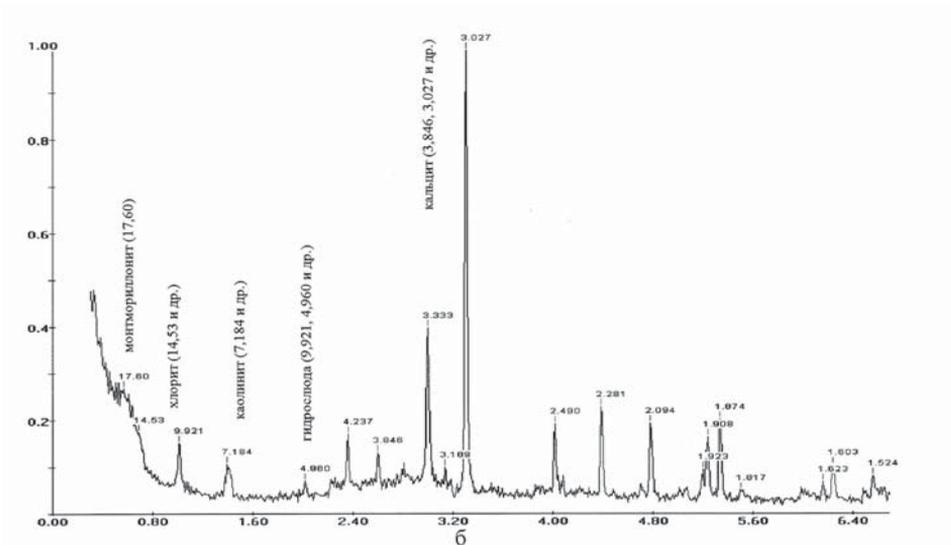
Химический состав глинистого сырья

Глина	Химический состав (%)														
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃ общ.	ППП	у	SiO ₂ кварц
Коцаковская	73,5 3	10,84		3,50	2,30		2,54	1,60	2,80	1,20			4,31	102,6	
Максимковская	33,2 4	11,36	0,58	3,17	0,41	0,04	24,57	1,52	0,23	2,03	0,06	0,28	22,82	100,31	8,32

По данным рентгенографического анализа, минеральный состав Максимковского мергеля отличается от Кошачковской глины лишь более малым содержанием глинистых минералов и кварца и более высоким содержанием кальция (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Дифрактограммы образцов Кошачковской глины (а) и Максимковского мергеля (б)

Кальцит мергеля, как следует из данных электронно-микроскопических наблюдений, распределен в породе равномерно, является дисперсным образованием, имеет органогенную природу и образован водорослями (рис. 2).

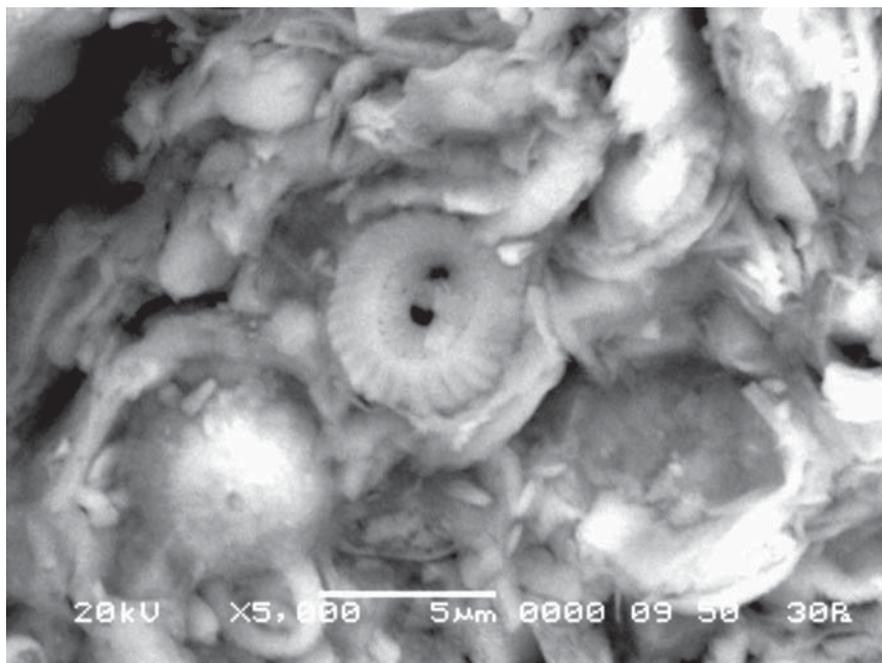


Рис. 2. Электронно-микроскопическая фотография мергеля Максимковского месторождения. Водорослевый органогенный кальцит выглядит в виде «пуговок»

Кошаковская глина по степени пластичности относится к группе умереннопластичного сырья. Добавка в нее Максимковского мергеля в количестве 30% повышает число пластичности глин с 7,5 до 16,4, и данная глиномасса становится среднепластичной, что, несомненно, повышает формовочные свойства шихты.

Для проведения керамических испытаний глин указанных месторождений с добавкой мергеля из их смесей формовались образцы-балочки размером 160x40x40мм. Высушенное сырье измельчалось на щековой дробилке типа ДГЩ 160x100 до размеров частиц менее 2 мм, после чего из него составлялись опытные массы с добавкой 10, 20, 30, 40 и 50% Максимковской глины. Дозированный состав шихты пропускали два раза через лабораторный шнек-смеситель и один раз через лабораторные вальцы. Шихту замачивали водой до формовочной влажности и выдерживали в течение одних суток. Формование проводили вручную, глиномассы сбивались в волюшки, и после выдержки из них формовались лабораторные образцы методом набивки в специальные формы. Перед формованием на прессе глиномассы пропускались 2 раза через лабораторный шнек-смеситель и один раз через лабораторные вальцы. Массы обладали удовлетворительной формовочной способностью.

Сушка образцов осуществлялась в помещении лаборатории на стеллажах, затем в сушильном шкафу при температуре 35-80°C. Обжиг проводился при температурах 980°C в электропечи типа СНОЛ 1,6,2,5, 1/9-ПЗ. Режим обжига: подъем температуры до 500°C – 8 ч, выдержка при 500°C – 3 ч, от 500 до 700°C – 4 ч, от 700 до 850°C – 6 ч, от 850 до 980°C – 2 ч, выдержка при конечной температуре – 2 ч; охлаждение до 50-60°C – 24 ч.

Физико-механические характеристики обожженных образцов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Влияние содержания мергеля на физико-механические характеристики образцов, отформованных методом набивки (температура обжига 980°С)

Характеристики	Содержание добавки мергеля, %			
	-	20	30	40
Прочность к сжатию, Мпа	11,3	14,7	17,2	21,9
Прочность к изгибу, Мпа	2,8	4,3	6,6	6,2
Водопоглощение, %	12,2	13,8	15,0	15,1
Усадка воздушная, %	6,3	8,0	7,4	8,0
Усадка общая, %	6,4	8,3	7,8	8,7
Влажность формовочная, %	18,4	21,2	19,8	20,8
Коэффициент чувствительности к сушке, сек.	104	113	127	166

Как следует из данных таблицы, добавка мергеля в полиминеральную глину Кошачковского месторождения приводит к увеличению прочностных характеристик получаемых при обжиге изделий. При температуре обжига 980°С прочность к сжатию в зависимости от содержания добавки возрастает на 30–90%, прочность к изгибу – в 1,5–2,4 раза. Наличие в шихте мергеля приводит к незначительному возрастанию водопоглощения образцов. Заметного влияния добавки на усадку не наблюдается. Весьма положительным свойством добавки мергеля является снижение чувствительности шихты к сушке. На основании проведенных испытаний смесей можно сделать вывод, что оптимальным количеством введения мергеля Максимковского месторождения в Кошачковскую глину является 30–40%. Добавка мергеля позволяет также изменять цветовую гамму керамического черепка (от розового до светло-желтого) и увеличивать прочностные характеристики изделий, т.е. повышать их марочность.

Повышение прочности получаемой керамики находит объяснение в данных рентгенографического анализа, который использовался для определения фазового состава и продуктов его обжига. Анализ образцов керамики показал, что минеральный состав полученных балочек следующий:

а) реликтовые минералы (кварц, полевые шпаты);

б) новообразованные минералы: гематит Fe_2O_3 ; волластонит $CaSiO_3$, мелилит $(Ca,Na)_2(Al,Mg,Fe)[(Si,Al)_2O_7]$ и пироксен, близкий к геденбергиту состава $CaFe[Si_2O_6]$; аморфная силикатная (вероятно, алюмосиликатная) фаза.

Детальный анализ полученных дифрактограмм (рис. 3 и 4) керамических образцов-балочек показал существенные их отличия по составу новообразованных кристаллических фаз.

Если в образце обожженной Кошачковской глины из новообразованных кристаллических фаз фиксируется лишь гематит (рис. 3), то в аналогичном образце (рис. 4), где присутствует добавка мергеля, новообразованными кристаллическими фазами являются волластонит, мелилит и пироксен, гематит не обнаружен. Во всех образцах также присутствует аморфная составляющая. Ни в одном из изученных керамических образцов с добавкой мергеля продукты термической диссоциации присутствующего в сырье кальцита не обнаружены, не обнаружен также и продукт гидратации извести CaO – портландит $Ca(OH)_2$.

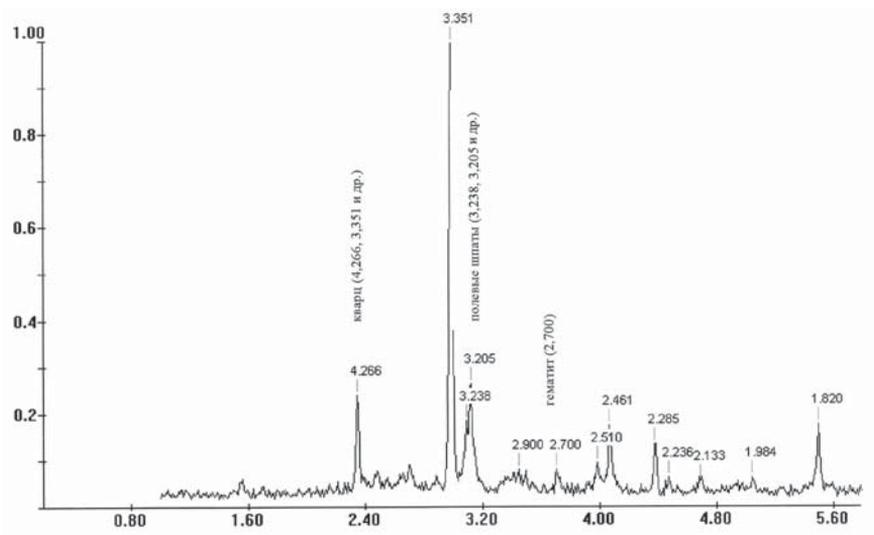


Рис. 3. Дифрактограмма образца керамического кирпича. Состав шихты: Кошаковская глина – 100%. Температура обжига 980⁰С. Минеральный состав образца: аморфная фаза (2,900 и фоновая составляющая дифрактограммы)

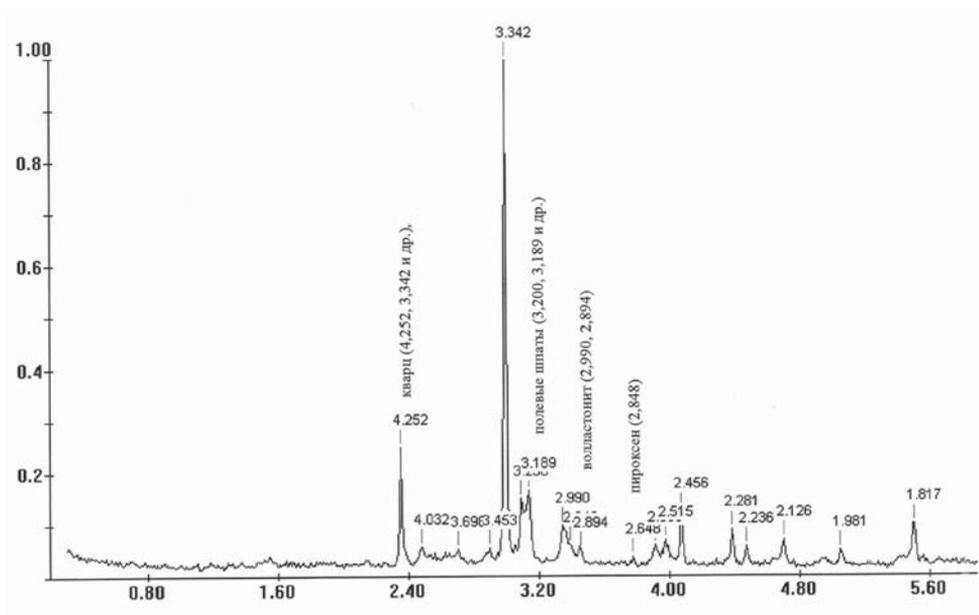


Рис. 4. Дифрактограмма образца керамического кирпича. Состав шихты: Кошаковская глина – 70%, Максимковский мергель – 30%. Температура обжига 980⁰С

Полученные данные указывают, что наблюдается четкая связь минерального состава образцов керамики с их цветовыми оттенками и физико-механическими свойствами: примесь гематита, обуславливающая красный цвет керамических образцов, фиксируется на дифрактограммах тех образцов, в составе которых присутствует менее 20% мергеля; наблюдается прямая зависимость между содержанием в образцах новообразованного волластонита и их прочностью.

Отсутствие гематита в образцах керамики, в составе шихты которых содержание мергеля составляет более 20%, можно объяснить вхождением железа в структуру мелилита и пироксена, чему, несомненно, способствует наличие оксида кальция СаО – продукта термической диссоциации кальцита. Отсюда следует, что смена красно-коричневых цветов на желтые в образцах керамики с добавкой мергеля объясняется снижением содержания гематита. Повышение прочности образцов керамики, в шихте которых помимо Кошачковской глины присутствует мергель, также можно легко объяснить появлением новообразованного волластонита, который отсутствует в обожженных образцах традиционных кирпичных глин. При этом наблюдается определенная зависимость: с увеличением содержания в шихте добавки мергеля, а, соответственно, в керамических образцах – волластонита увеличивается и их прочность (рис. 5).

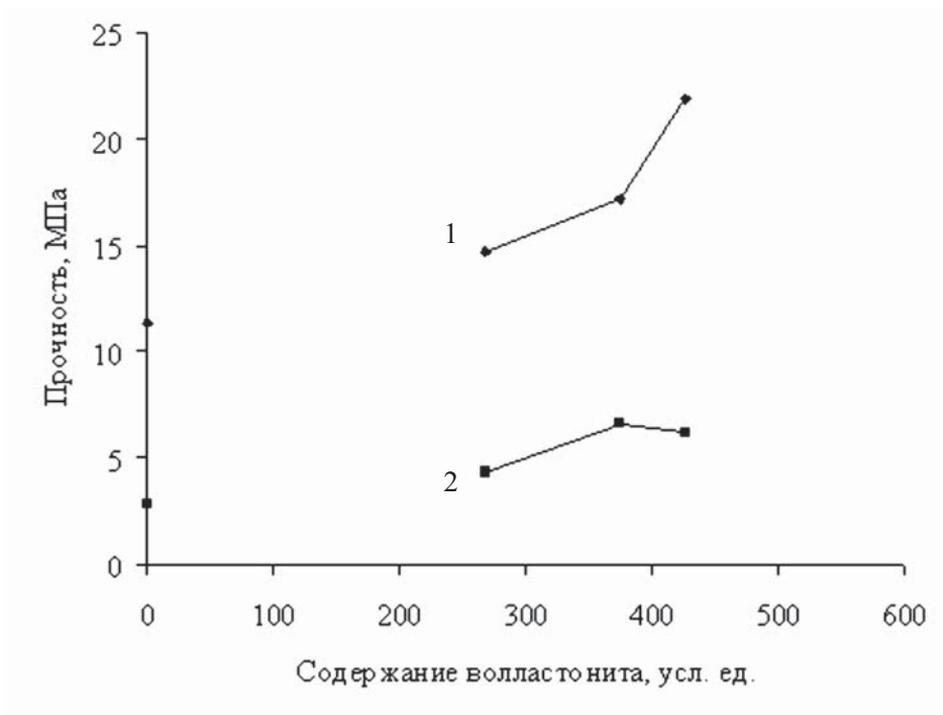
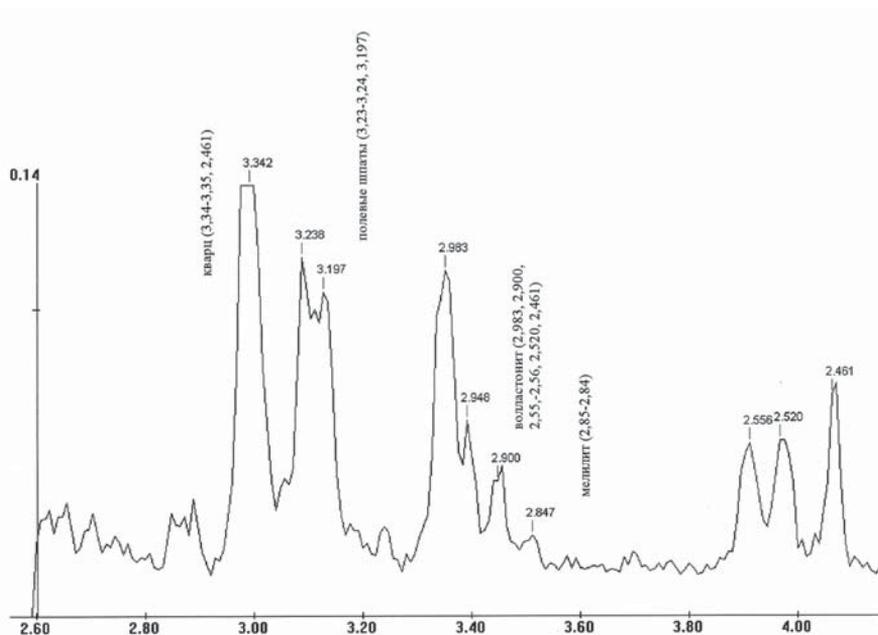


Рис. 5. Зависимость прочности на сжатие (1) и на изгиб (2) керамических образцов от содержания в них волластонита

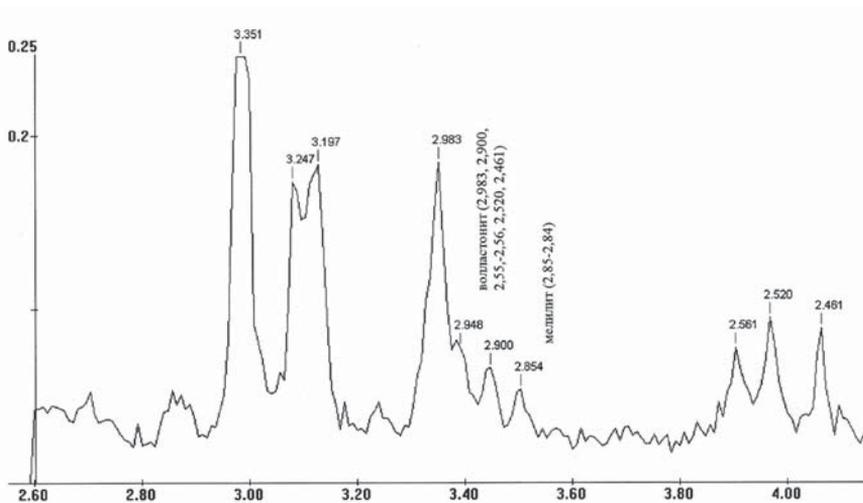
Аналогичные результаты получены и при изучении смесей глин других месторождений Республики Татарстан (Нижнее-Суксинское, Алексеевское) с мергелем Максимковского месторождения.

Одновременно нами установлены определенные закономерности изменения прочности образцов в зависимости от атмосферы обжига. Так, при одинаковом составе шихты, представляющей смесь кирпичной глины Алексеевского

месторождения (45%), Максимковского мергеля (45%) и речного кварцевого песка (10%), наблюдаются более высокие показатели прочности кирпича при его обжиге в промышленной печи в более восстановительной среде. В этих же условиях получается кирпич более светлой окраски. Здесь следует заметить, что реально оценить в заводских условиях окислительно-восстановительный потенциал газовой среды обжига кирпича пока не представляется возможным. Отмечается определенная корреляция содержания волластонита от атмосферы обжига (рис. 6).



а



б

Рис. 6. Дифрактограммы образцов керамического кирпича, обожженных в более восстановительной (а) и более окислительной (б) средах

В образцах, обожженных в более восстановительной среде, выше содержание волластонита за счет меньшего содержания пироксена, выше окристаллизованность волластонита и мелилита. Последнее видно по большей интегральной интенсивности дифракционного отражения волластонита и степени разрешенности дифрактограммы в диапазоне межплоскостных отражений 3,00–2,85Е.

Из изложенного становится очевидно, что повышение содержания волластонита в рассматриваемых керамических изделиях вызвано добавкой к рядовым кирпичным глинам мергеля, одним из основных минералов которого является кальцит. Механизм действия кальцита в обжигаемой шихте заключается в его термической диссоциации [8] и взаимодействии извести (оксида кальция) с продуктами термической деструкции глинистых минералов с образованием, прежде всего, волластонита, который и отвечает за прочность получаемых материалов.

Таким образом, изучение рядовых кирпичных глин в смеси с мергелем и продуктов их обжига позволяет совершенствовать технологии производства керамических изделий. Так, добавка мергеля к кирпичным глинам, являющимся местным сырьем, позволяет не только существенно расширить цветовую гамму получаемых материалов, но и определенно повысить их физико-механические характеристики. В связи с этим можно говорить о расширении номенклатуры выпускаемых керамических изделий на уже действующих кирпичных заводах с использованием местного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методическое руководство по поискам, оценке и разведке месторождений твердых нерудных полезных ископаемых Республики Татарстан. Часть 1. Нормативно-правовые, организационные и геолого-экономические основы проведения геологоразведочных работ / Под. ред. Ф.М. Файзуллина. – Казань: Изд-во Казан. университета, 1999. С. 95.
2. Сунгатуллин Р.Х. Комплексный анализ геологической среды. Казань: Изд-во «Мастер-Лайн», 2001. 140 с.
3. Dondi M., Guarini G., M. Raimondo M. Trends in the Formation of Crystalline and Amorphous Phases during the Firing of Clay Bricks // *Tile & Brick Int.* Volume 15, №. 3, 1999 pg. 176-181.
4. J. Auboin, R. Brousse, J.P. Lehmann Précis de Géologie, Tome 1, Pétrologie, Dunod, Paris 1968.
5. Кингери У. Введение в керамику. – М.: Стройиздат, 1967. 499 с.
6. Августиник А.И. Керамика. – М.: Стройиздат, 1975. 592 с.
7. Альперович И.А., Осипов Г.Т., Свитко В.С. Лицевой кирпич светлых тонов на основе кембрийских глин // *Строительные материалы*, 1995, № 11, с. 6.
8. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. 396 с.

А.М.Салахов, кандидат технических наук,
директор НПО «Строительная керамика»;

В.П.Морозов, кандидат геолого-
минералогических наук, доцент КГУ;

Г.Р.Дербишева, аспирант Казанского
государственного технологического университета