



Рищенко М.І.



Щукіна Л.П.



Лісачук Г.В.



Пітак Я.М.

Рищенко М.І., доктор техн. наук, професор, Щукіна Л.П., канд. техн. наук, професор, Лісачук Г.В., доктор техн. наук, професор, Пітак Я.М., доктор техн. наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків

СВІТЛОЗАРБЛЕНА АРХІТЕКТУРНО-ФАСАДНА КЕРАМІКА НА ОСНОВІ ЛЕГКОТОПКИХ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ ГЛИН

Сучасний розвиток виробництва архітектурно-фасадної кераміки відбувається в напрямку підвищення якості виробів і розширення їх асортиментного ряду, в тому числі за рахунок різноманітності кольорової гами. Широка кольорова палітра лицьової цегли, фасадних плит, фасонних виробів і виробів настінної скульптурної пластики значно розширює можливості їх застосування у будівництві, формує неповторні архітектурні середовища міст і дозволяє використовувати таку кераміку для створення оригінальних архітектурних композицій і художнього оздоблення внутрішніх інтер'єрів.

У виробництві фасадної кераміки як основну сировину застосовують легкотопкі глинисті породи, які за своїм геологічним віком відносяться до четвертинної системи відкладів. Вони мають значну потужність залягання і розповсюджені в усіх геоструктурних районах України Серед усіх врахованих у Державному фонді родовищ четвертинних глин України (їх майже 2000) за різних причин розробляється тільки 20%, що означає практичну необмеженість запасів такої сировини [1]. Відмінною особливістю легкотопких четвертинних глин є їх полімінеральний склад і високий вміст Fe_2O_3 (частіш за все у вигляді гематиту), який за звичайних умов випалу в окислювальному середовищі визначає майже єдино можливий теракотовий колір кераміки.

При отриманні з червоновипалювальних глин кераміки світло кольорів (бежевого, майже білого) застосовують спосіб, який полягає у знебарвленні матеріалів під час їх випалу. Це стає можливим за рахунок введення у шихту кальційвміщуючих добавок і високотемпературного синтезу в матеріалі фаз з високим коефіцієнтом відбивання, які зв'язують гематит або іони заліза. Відомі типи таких добавок та знебарвлюючих фаз, які наведені в роботах [2-4]. Але дані різних дослідників стосовно цих фаз, ефективності дії кальційвміщуючих добавок та механізму знебарвлення продуктів випалу червоновипалювальних глин є досить суперечливими, а іноді й взаємовиключними, що пояснюється використанням при дослідженнях різної глинистої сировини. Це знижує технологічну цінність означеного прийому висвітлення кераміки і заважає підприємствам отримувати вироби з відтворюваним кольором і властивостями при зміні сировини.

У зв'язку з цим метою даного дослідження було вивчення закономірностей формування фазового складу і кольору керамічних матеріалів, які отримують на основі композицій полімінеральних глин з високим вмістом Fe_2O_3 і кальційвміщуючих добавок, та надання науково обґрунтованих рекомендацій щодо розробки та корегування складів керамічних мас при виробництві світлозбарвленої архітектурно-фасадної кераміки.

В якості глинистої сировини в даному дослідженні були використані три легкотопкі глини, продукти випалу яких мають насичений теракотовий або червоно-брунатний колір. Глини відносяться до діючих родовищ північно-східної частини України. Усі вони характеризуються високим вмістом Fe_2O_3 (у вигляді гематиту), вільного кварцу і представляють собою полімінеральні різновидності, але з переважаючим вмістом одного з основних глиноутворюючих мінералів – гідрослюди (напів-



















кисла глина Г-1), каолініту (кисла глина Г-2) чи монтморилоніту (напівкисла глина Г-3). Для відбілювання глин використовували наступні синтетичні, техногенні та природні матеріали: гашене вапно $Ca(OH)_2$ ($CaO = 75,5$ мас.%), ваграночний шлак ($CaO = 48,8$ мас.%), вапняк і доломіт ($CaO = 52,6$ мас.% і $32,7$ мас. % відповідно). Добавки використовувалися в тонкодисперсному стані (залишок на ситі №0063 – $0,35\%$). Шлак та мінеральні добавки додавалися до сухої глини у сухому вигляді, а потім маса затворювалася водою. Вапно використовувалося у вигляді пушонки, яку при введенні у масу доводили до стану вапняного молока. Підготовка мас для лабораторних випробувань здійснювалась пластичним способом. Для випалу використовувалась лабораторна муфельна піч, в якій зразки проходили термічну обробку в інтервалі температур від $950^\circ C$ до $1100^\circ C$ з ізотермічною витримкою протягом однієї години і наступним довільним охолодженням.

Дослідження проводили на шихтових складах мас, в яких були використані три означені вище глини. Кількість добавок розраховувалася, виходячи з їх хімічного складу і хімічного складу глин, таким чином, щоб забезпечити задане співвідношення Fe_2O_3/CaO в масі, яке для отримання кераміки світлого кольору має знаходитися в межах від $0,3$ до $0,4$. В результаті таких розрахунків були отримані 3 серії шихт (по виду використаної глини). Вміст добавок в масах в залежності від хімічного складу глини змінювався в межах (мас.%): вапно – $9 \div 15$; шлак – $10 \div 23$; вапняк – $9 \div 13$; доломіт – $19 \div 28$.

Після випалу зразків на основі композицій глин з кальційвміщуючими добавками були отримані матеріали, для яких досліджувався їх колір з використанням кольорової системи $L^*a^*b^*$ – Farbsystem, фазовий склад методом рентгенофазового аналізу, водопоглинання і межа міцності при стиску за методиками згідно з ДСТУ Б В.2.7-61-97.

Аналіз перш за все кольору керамічних зразків показав, що шлак, незалежно від його вмісту в масі та температури випалу, не виявляє ніякої знебарвлюючої дії. Це пояснюється тим, що, як було встановлено пізніше, CaO знаходиться в шлаку у зв'язаному стані у складі воластоніту. Інші добавки, які в процесі випалу розкладаються з утворенням вільних CaO і MgO , дозволили отримати висвітлені матеріали з використанням вапняку при температурі $1000^\circ C$ і практично білі матеріали з використанням вапна і доломіту ($1050^\circ C$). При цьому доломіт забезпечує більш якісний вигляд зразків і найбільш високий ступінь відбілювання глини, як це видно з даних табл. 1.

Характеристика керамічних матеріалів, отриманих з глини різного мінерального складу

№ зразків	Тип глини	Колір випаленої глини	Вид добавки	Співвідношення $\frac{Fe_2O_3}{CaO}$ в масі	Кількість добавки (мас. %), яка забезпечує таке співвідношення	Колір керамічного матеріалу	Характеристика кольору матеріалу за координатами $L^*a^*b^*$
1	Г-1		вапно	0,3	15		$L^* = 75,30$ $a^* = 23,42$ $b^* = 4,67$
2			вапняк	0,4	13		$L^* = 65,38$ $a^* = 24,37$ $b^* = 10,19$
3			доломіт	0,3	28		$L^* = 77,30$ $a^* = 19,13$ $b^* = 2,68$
4	Г-2		вапно	0,3	9		$L^* = 72,04$ $a^* = 17,0$ $b^* = 3,56$
5			вапняк	0,4	9		$L^* = 59,61$ $a^* = 29,33$ $b^* = 17,27$
6			доломіт	0,3	19		$L^* = 75,57$ $a^* = 19,06$ $b^* = 7,86$
7	Г-3		вапно	0,3	12		$L^* = 74,09$ $a^* = 24,89$ $b^* = 7,68$
8			вапняк	0,4	11		$L^* = 77,6$ $a^* = 17,92$ $b^* = 3,06$
9			доломіт	0,3	24		$L^* = 79,04$ $a^* = 19,57$ $b^* = 3,18$

При аналізі кольору зразків також було відмічено, що при однаковому співвідношенні Fe_2O_3/CaO та однаковій температурі випалу різні глини показують різний ступінь нейтралізації їх червоного забарвлення, як виходить із значень координат кольорності зразків. Це особливо чітко простежується на зразках з добавкою вапняку. Матеріали, отримані з його використанням в максимальній кількості (13%), мають темніший колір і менше значення координати, що відповідає за білий колір $L^* = 65,38$, ніж практично білі зразки з меншою кількістю цієї добавки (11%) з координатою $L^* = 77,6$. Таке, на перший погляд, протиріччя дозволяє припустити, що на ступінь відбілювання глини впливає не тільки вид і кількість добавки, але й хіміко-мінеральний

склад глини. Це цілком можливо, враховуючи, що в глинах різного мінерального типу при їх термічній обробці відбуваються й різні фазові перетворення, які можуть впливати на їх знебарвлення.

Наступний етап досліджень був присвячений вивченню закономірностей формування знебарвлюючих фаз під час випалу матеріалів у взаємозв'язку з видом кальцій-мішуючої добавки та типом глини. Для розуміння такого взаємозв'язку для усіх наведених в табл. 1 композицій глини з добавками був проведений термодинамічний аналіз реакцій синтезу знебарвлюючих фаз (феритів кальцію $CaFe_2O_4$ і $Ca_2Fe_2O_5$, анортиту $CaAl_2Si_2O_8$, діопсиду $CaMgSi_2O_6$, геленіту $Ca_2Al_2SiO_7$ та окерманіту $Ca_2MgSi_2O_7$) з використанням принципу розрахунків по

Фазовий склад керамічних матеріалів за даними рентгенофазового аналізу

№ зразків	Тип глини	Вміст основних оксидів на прожарену речовину, %	Температура випалу, °С	Фазовий склад керамічних матеріалів
1	Г-1 з переважним вмістом гідрослюди	SiO ₂ = 63,6 Al ₂ O ₃ = 15,6	1050	кварц, воластоніт, діопсид, меліліт
2			1000	кварц, воластоніт, діопсид, меліліт
3			1050	кварц, діопсид, окерманіт
4	Г-2 з переважним вмістом каолініту	SiO ₂ = 81,0 Al ₂ O ₃ = 9,0	1050	кварц, воластоніт, діопсид
5			1000	кварц, діопсид, меліліт, мікроклін, гематит
6			1050	кварц, діопсид, окерманіт, мікроклін
7	Г-3 з переважним вмістом монтморилоніту	SiO ₂ = 67,3 Al ₂ O ₃ = 17,1	1050	кварц, воластоніт, діопсид, меліліт, плагіоклаз
8			1000	кварц, воластоніт, діопсид, меліліт, плагіоклаз
9			1050	кварц, діопсид, окерманіт, плагіоклаз

складах композицій. Розрахунки показали, що для усіх складів при температурах випалу в межах 900-1100°C найбільш вірогідним є утворення діопсиду (енергія Гіббса $\Delta G = -1410$ кДж/моль), геленіту ($\Delta G = -289,5$ кДж/моль), окерманіту ($\Delta G = -287,9$ кДж/моль) та анортиту ($\Delta G = -257,8$ кДж/моль) за реакціями, які перебігають за участю вільних CaO, MgO, Al₂O₃ та метакаолініту Al₂O₃·2SiO₂. Незважаючи на те, що при випалі в матеріалах може також утворюватися і силікат кальцію CaSiO₃, реакції за його участю є термодинамічно невігідними, а отже ця сполука не може брати участі в синтезі знебарвлюючих фаз. Утворення в якості знебарвлюючих фаз CaFe₂O₄ і Ca₂Fe₂O₅ з чистих оксидів є малоімовірним ($\Delta G = -81,1$ кДж/моль і $\Delta G = -48$ кДж/моль відповідно) навіть при високому вмісті гематиту Fe₂O₃ в глинистій сировині.

Термодинамічний аналіз процесів фазоутворення в керамічних матеріалах показав, що кристалічними фазами, які відповідатимуть за відбілювання глини, будуть, скоріш за все, діопсид, анортит, геленіт та окерманіт. З урахуванням можливості утворення з двох останніх сполук твердих розчинів неомеженої розчинності, для композицій, що містять гашене вапно або вапняк, скоріш за все, це будуть розчини на основі геленіту. В матеріалах, отриманих на основі доломітових шихт, прогнозується утворення твердих розчинів на основі окерманіту. Умовою утворення цих фаз при випалі матеріалів є наявність в них вільних оксидів кальцію та магнезії, а також продуктів розкладу глинистої речовини або у вигляді Al₂O₃ та SiO₂, або у вигляді метакаолініту. Результати термодинамічних розрахунків були підтверджені при дослідженні фазового складу керамічних матеріалів методом рентгенофазового аналізу (табл. 2).

За даними РФА у фазовому складі зразків присутні реліктові фази (кварц, мікроклін, плагіоклаз, гематит), воластоніт, який не впливає на колір зразків, і новоутворення, які відбілюють матеріали (діопсид, мелілітовий твердий розчин (окерманіт + геленіт) або чистий окерманіт). Оскільки фази, які безпосередньо зв'язують гематит (ферити кальцію), в матеріалах відсутні, то механізм відбілюючої дії матеріалів, вірогідно, полягає в тому, що діопсид, окерманіт та меліліт засвоюють іони заліза у кристалічні решітки шляхом заміщення Al³⁺ на Fe³⁺. Анортит, утворення якого прогнозувалося термодинамічними розрахунками, методом РФА у зразках не ідентифікований. Діопсид присутній в усіх без виключення зразках, в доломітових зразках додатково відбілюючою фазою є окерманіт, в усіх інших – його твердий розчин з геленітом (мелілітовий твердий розчин). Найбільшою знебарвлюючою дією характеризується доломіт, при розкладі якого утворюються вільні CaO і MgO, з яких потім синтезуються діопсид та окерманіт. Координата кольору L*, яка відповідає за білизну матеріалів, для зразків з цими фазами має найбільше значення (табл. 1). Знебарвлююча дія інших добавок в більшому ступені проявляється на напівкислах глинах Г-1 і Г-3, їх комбінації з вапном і вапняком утворюють додатково геленіт або меліліт.

У відношенні властивостей керамічних матеріалів слід зазначити, що тільки гашене вапно негативно впливає на їх водо-

поглинання і межу міцності у порівнянні зі зразками на основі чистих глини (водопоглинання збільшилося з 11-13% до 22-25% в залежності від глини, міцність зменшилася з 17-27 МПа до 5-8 МПа). Вапняк і доломіт, хоча і діють аналогічно, але в меншому ступені. При цьому вапняк, з точки зору властивостей зразків (водопоглинання 14-15%, механічна міцність 11-17,5 МПа) виявляється кращою добавкою, оскільки він утворює меншу кількість газової фази під час випалу в порівнянні з доломітом. В той же час властивості доломітових зразків також відповідають вимогам ДСТУ Б В.2.7-61-97 до лицьової цегли, яку отримують на основі висококарбонатних глини (водопоглинання 17-20%, межа міцності при стиску 11-15 МПа).

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що на ефективність відбілювання червоновипалювальних полімінеральних глини впливає, перш за все, загальна кількість глинистої речовини в породі. Високий вміст будь-яких домішок в глині (вільного кварцу та інших) зменшує кількість в матеріалі Al₂O₃, що утворюється при розкладі глинистої речовини і в чистому вигляді або у складі метакаолініту бере участь в реакціях синтезу знебарвлюючих фаз, зокрема геленіту. При розробці шихт для отримання світлозабарвленої кераміки на основі глини з високим вмістом Fe₂O₃ слід враховувати не тільки співвідношення Fe₂O₃/CaO в масі, але й вміст в глинах інших фазоутворюючих оксидів, зокрема оксиду магнезії, який є вихідною речовиною для синтезу таких знебарвлюючих «фаз», як діопсид та окерманіт. Серед розглянутих в роботі добавок для виготовлення світлозабарвленої кераміки на основі червоновипалювальних глини при температурах випалу 1000-1050°C можна рекомендувати доломіт і вапняк, які характеризуються високою знебарвлюючою дією при умові дотримання властивостей матеріалів на рівні вимог вітчизняного стандарту на лицьову цеглу.

Література:

1. Металічні та неметалічні корисні копалини України. Том 2. Неметалічні корисні копалини / [Гурський Д.С., Єсипчук К.Ю., Калінін В.І. та ін.] – Київ-Львів: Вид-во «Центр Європи», 2006 – 552 с.
2. Методы окрашивания лицевого кирпича / И.В. Пищ, Г.Н. Масленникова, Н.А. Гвоздева [и др.] // Стекло и керамика. – 2007. – №8. – С. 15-18.
3. Голованова С.П. Отбеливание и интенсификация спекания керамики при использовании железосодержащих глини / С.П. Голованова, А.П. Зубехин, О.В. Лихота // Стекло и керамика. – 2004. – №12. – С. 9-12.
4. Термодинамическое обоснование механизма твердофазовых превращений при обжиге керамического кирпича светлых тонов / И.Г. Довженко, М.В. Тамазов, А.М. Кондюрин [и др.] // Стекло и керамика. – 2012. – №3. – С. 8-11.



Кузьминецький цегляний завод – перше в Україні та найбільше в СНД підприємство з виробництва поризованих керамічних блоків, визнане кращим виробником будівельних матеріалів 2011 року за версією Конференції Будівельників України.

Завод розташований на відстані 70 км від Києва в селі Кузьминці, Кагарлицького району.

Краща альтернатива за доступною ціною!

КЕРАТЕРМ® 44



КЕРАТЕРМ® 38



КЕРАТЕРМ® 25



КЕРАТЕРМ® 12



Технічні характеристики поризованих керамічних блоків КЕРАТЕРМ®

Відповідає ДСТУ Б В.2.7-61:2008 [EN 771 -1:2003, NEQ]



Параметри	Од. виміру	КЕРАТЕРМ® 44	КЕРАТЕРМ® 38	КЕРАТЕРМ® 25	КЕРАТЕРМ® 12
Розміри [д x ш x в]	мм	248 x 440 x 238	248 x 380 x 238	380 x 248 x 238	380 x 120 x 238
Еквівалент умовної цегли	шт.	13,4	11,5	11,5	5,6
Тепловий опір стіни	м²К/Вт	3,33	2,86	1,03	–
Маса виробу	кг	18,5	17,1	17,1	8,2
Морозостійкість	F, циклів	35 – 50			
Водопоглинання	%	18 – 20			
Шумоізоляція	дБ	55,0	52,5	53,5	41,0
Марка міцності	М	100 – 125			
Кількість блоків на 1м² стіни	шт.	16,0	16,0	11,0	10,4
Кількість блоків на 1м³ кладки	шт.	38,5	42,0	42,0	83,0
Витрата розчину на 1м³ кладки	м³	0,06 – 0,1			
Зусилля на вирив дюбеля	кгс	>120			

! Переваги поризованих керамічних блоків КЕРАТЕРМ®

- Екологічно чистий та безпечний матеріал /натуральні складові: глина, суглинок, тирса/
- Відмова від утеплювача (КЕРАТЕРМ® 38, 44), економія на товщині утеплювача (КЕРАТЕРМ® 25)
- Витрати розчину в 2,5-3 рази менші, ніж для звичайної цегли
•Витрати розчину в 2,5-3 рази менші, ніж для звичайної цегли
- Фіксація на стиках «паз/ребінь», вертикальні шви не заповнюються розчином
- Висока геометрія (зменшення витрат на вирівнювальний шар штукатурки)

- Високі теплотехнічні показники
- Низьке водопоглинання, що перешкоджає виникненню грибка
- Зусилля на вирив дюбеля більше 120 кгс, що забезпечує надійність кріплення
- Можливість економії на фундаменті за рахунок меншої об'ємної маси
- Кращий в своєму класі показник шумоізоляції 55 дБ
- Вогнетривкість /1000°C – клас вогнетривалісті REI 180/



НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

ВИКОНУЄ РОЗРОБКИ:

- технології виробництва керамічних стінових, архітектурно – оздоблювальних, санітарних, фарфорових і клінкерних виробів на основі глинистої сировини природного та техногенного походження;
- інвестиційних проектів на виробництво керамічних будівельних матеріалів різного призначення;
- нормативних документів (стандарти, технічні умови) на будівельні матеріали та вироби і технологічної документації (вихідні дані для проектування, технологічний регламент) на виробництво керамічних стінових, архітектурно-оздоблювальних і клінкерних виробів на основі глинистої сировини природного та техногенного походження.

ПРОВОДИТЬ:

- дослідження хіміко-мінералогічного складу та кераміко-технологічних властивостей глинистої сировини природного та техногенного походження;
- підбір технологічного обладнання для виробництва керамічних стінових матеріалів;
- диференційно-термічний аналіз матеріалів;
- визначення теплопровідності теплоізоляційних і стінових матеріалів;
- визначення допустимої температури використання теплоізоляційних матеріалів;
- маркетингові дослідження ринку керамічних стінових і архітектурно-оздоблювальних матеріалів, клінкерних керамічних матеріалів;
- аналіз ринку глинистої сировини, відходів гірничовидобувної промисловості та матеріалів техногенного походження;
- сертифікаційні випробування керамічних стінових і архітектурно-оздоблювальних виробів.



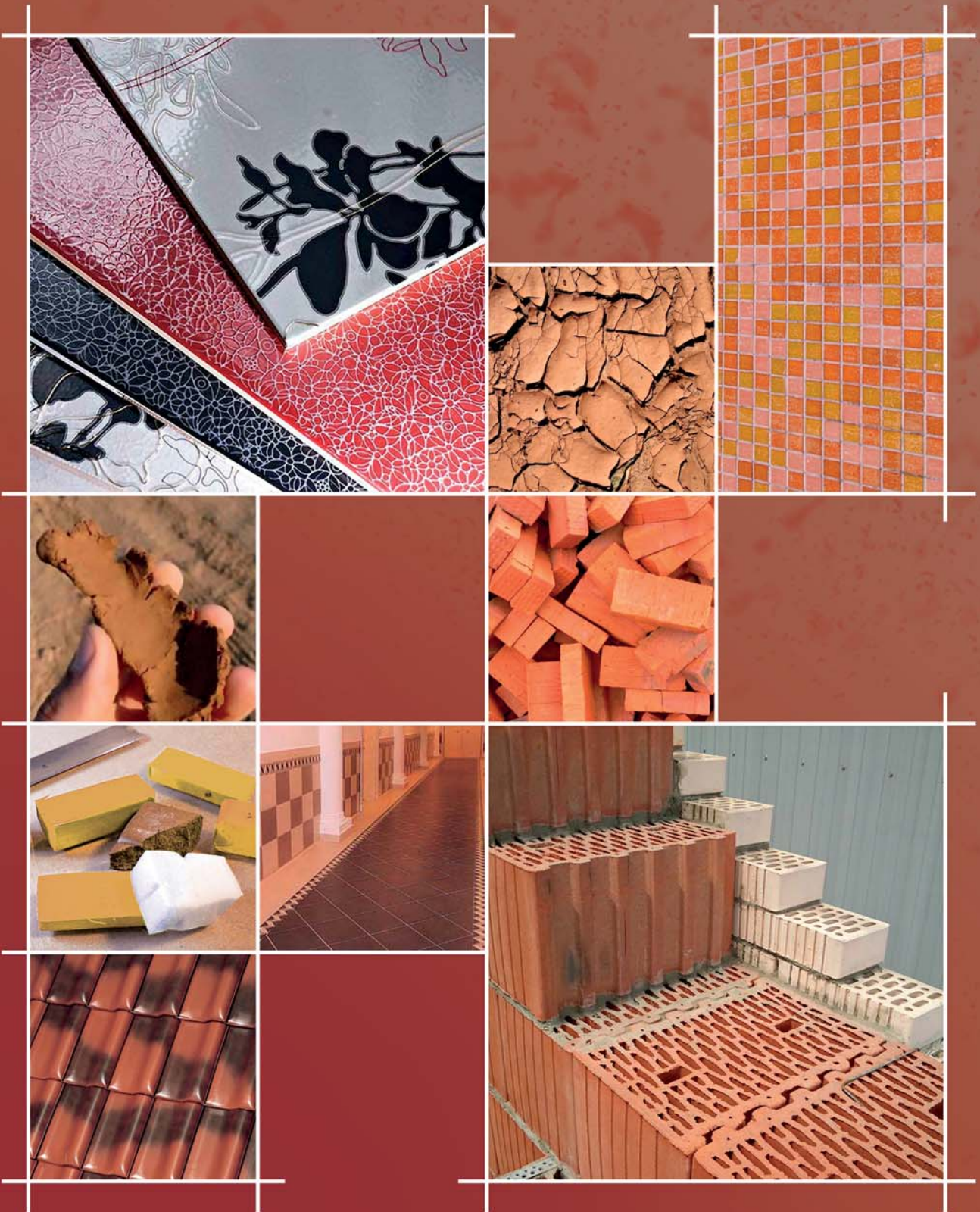
*зав. лабораторії
кандидат технічних наук*

**ПАЛІЄНКО
ОЛЕНА ОЛЕКСІЇВНА**

**тел/факс +38(044) 4177257
тел +38(050) 3919598**

e-mail:

mineral@meta.ua



**НАУКОВО-ДОСЛІДНА ЛАБОРАТОРІЯ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ**