

И. А. Левицкий, д-р техн. наук, проф.
О. Н. Хоружик, инж.
 (БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА

Целью исследований являлось изучение особенностей формирования микроструктуры клинкерного кирпича, полученного на основе многокомпонентной системы сырьевых материалов, включающих тугоплавкую и легкоплавкую глины, суглинки и отсеvy гранитоидных пород [1]. Полученные образцы клинкерного кирпича отвечают требованиям нормативно-технической документации (СТБ 1787–2007) по внешним характеристикам и физико-механическим и эксплуатационным свойствам. Значения физико-химических свойств образцов, обожженных при температуре 1150 °С с выдержкой 4 ч. приведены в таблице.

Физико-химические свойства образцов клинкерного кирпича оптимальных составов

Наименование показателей	Значения физико-химических свойств
Цвет образцов	Шоколадно-коричневый
Усадка общая, %	6,4–7,2
Водопоглощение, %	3,2–4,7
Механическая прочность, МПа: при сжатии при изгибе	78–96 11–18
Морозостойкость, циклы	150–180
Кажущаяся плотность, кг/м ³ ,	2290–2540
Истираемость, г/см ²	0,2–0,4
Удельная эффективность естественных радионуклидов, Бк/кг	170–185

Микроструктура керамического кирпича исследовалась с помощью сканирующих микроскопов TESCAN MIRA 3 (Япония), а также JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED –2201 JEOL (Япония) на сколах, полученных на образцах оптимальной области составов. Она включала, %*: глину тугоплавкую месторождения "Городное" (Брестская область, Республика Беларусь) 20–30; суглинки месторождения

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание (мас. %)

"Фаниполь" (Минская область, Республика Беларусь) 30–40; гранитоидные отсе́вы фракции менее 1 мм, образующиеся на РУПП "Гранит" (п. Микашевичи Брестской области, Республика Беларусь) 25–30; и глина месторождения "Большая Карповка" (Курская область, Россия) – 10–20.

Температурные режимы обжига клинкерного кирпича составляли 1050, 1100 и 1150 °С с отклонением ± 5 °С. Цвет клинкерного кирпича обусловлен наличием значительного количества красящих оксидов железа и титана и оценивалась как равномерная, насыщенная, преимущественно шоколадно-коричневого цвета, без пятен, высолов и выцветов. Образцы также не имели дефектов в виде сколов, деформации, посечек, расслоений и трещин, а также известковых включений.

Рентгенофазовый анализ выполнен на установке Brucker (Германия), с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с идентификацией фаз с помощью программного обеспечения Diffact Plus фирмы Brucker. Определено, что в них присутствуют кристаллические фазы в виде α -кварца, анортита, муллита и гематита. Рентгенограммы характеризовались наличием развитого гало, что свидетельствует о формировании значительного количества стекловидной фазы.

Электонно-микроскопическая сканирующая микроскопия подтвердила наличие указанных кристаллических и стекловидной фаз, а также аморфизированного вещества. Отмечается достаточная степень спекания керамических масс за счёт формирования плотноспекшейся кристаллической структуры, содержащей также аморфизированное вещество, сцементированные стекловидной фазой, заполняющей промежутки структуры.

Наличие стекловидной фазы позволило установить, что ее формирование предопределяет содержание в составе масс плавней и низкая дисперсность глинистой составляющей, частицы которой имеют размер менее 5 мкм. Важную роль играют в этом процессе тонкодисперсные примеси свободного гидроксида железа, слюдистых и карбонатных минералов.

Наиболее активную роль в формировании стекловидной фазы обеспечивают оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, суммарное количество которых для оптимальной области составов керамических масс составляет 5,5–6,5 %, а также сумма оксидов железа – 4,2–6,3 %.

Аморфизированная глинистая составляющая также частично переходит в расплав при повышении температуры термообработки образцов. Особенно активно в формировании расплава участвуют суглинки месторождения «Фаниполь» и импортируемая глина марки БК–0.

Важную роль в этом процессе играют также гранитоидные отсе́вы, входящие в состав керамических масс.

Как показатель исследования, формирование кристаллических образований обусловлено присутствием реликтовых кристаллических составляющих, а также кристаллизацией новых продуктов из расплава. Формирование кристаллических новообразований отмечается с повышением температуры обжига до максимальной.

Анализ микроструктуры клинкерного кирпича оптимальной области составов при температуре обжига 1100 ± 5 и 1150 ± 5 °С (рис. 1) с выдержкой при максимальной температуре 3,5 ч показывает также наличие минимального количества открытых пор, а также незначительное число закрытых пор.

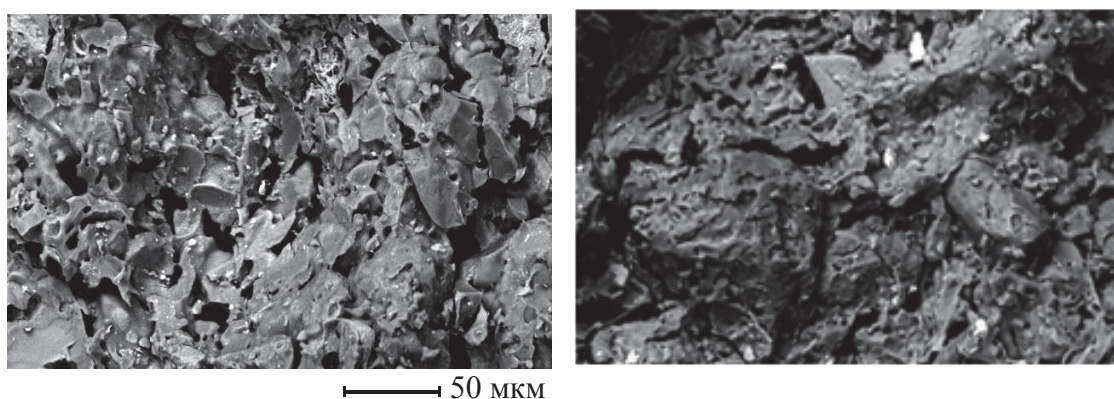


Рисунок 1 – Микроструктура образцов клинкерного кирпича, обожженного при температуре:
а – 1100 °С; б – 1150 °С с выдержкой при максимальной температуре 3,5 ч

Открытые поры щелевидные, имеют ориентированный характер, нередко присутствуют расширения и пережимы, они расположены беспорядочно в структуре керамических масс, размеры их составляют от 10 до 110 мкм. Закрытые поры и капилляры имеют также щелевидное сечение, нередко извилистые и ориентированы в направлении сформированных кристаллических образований, очень редко включены в состав стекловидной фазы. Размер данных пор изменяется в широком интервале – от 5 до 125 мкм. Для полученных образцов подробно исследовано формирование кристаллических фаз (рис. 2), обеспечивающих преимущественный вклад в высокие значения механической прочности образцов к сжатию и изгибу.

Из реликтовых кристаллических образований наиболее распространены зерна кварца, встречающиеся в структуре всех исследованных образцов. Они округлы, границы зерен чаще всего оплавлены.

По габитусу они имеют форму, близкую к изометричной. Трещиноватость зерен наблюдается редко. Зерна кварца и его аморфных составляющих (кремень, опал) имеют преимущественно гладкую, окатанную поверхность.

Существенное значение в формировании структуры и физико-химических свойств образцов клинкерного кирпича играет муллит, наличие которых зафиксировано при 1150 °С. При температуре обжига 1050 °С фаза муллита не выявлена. Первоначально фаза муллита обнаружена в виде изометричных новообразований, очень мелких, сформированные преимущественно в стекловидной фазе при охлаждении образцов, обожженных при 1100 °С. Повышение температуры обжига до 1150 °С приводит не только к снижению содержания фазы муллита, но и к значительному совершенствованию его структуры. Это обнаружено с помощью рентгенофазового анализа по относительной интенсивности дифракционных максимумов данной фазы,

При этом выявлено изменение габитуса кристаллов, которые характеризуются формированием удлинённых игольчатых образований, длина которых составляет 0,03–0,08 мкм, ширина – 0,01–0,03 мкм. При температуре обжига 1150 °С и увеличении длительности выдержки при максимальной температуре от 3,5 до 4,5 ч наряду с удлинёнными игольчатыми кристаллами присутствуют короткостолбчатые.

Формирование муллита, очевидно, происходит под действием находящегося в структуре образцов изделий легкоплавких оксидов железа, щелочных и щелочноземельных металлов.

В структуре клинкерного кирпича широко представлены кристаллические новообразования полевошпатовых минералов. Анализом химического состава установлено преобладающее формирование плагиоклазов: анортита и альбита. Габитус кристаллов анортита ($\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) близок к призматическому, грани кристаллов хорошо развиты, четко фиксируются трещины спайности. Преобладают кристаллы по размерам составляющие 110–510 мкм (длина), их ширина достигает 100–300 мкм. В структуре клинкерных изделий среди полевых шпатов присутствует преимущественно альбит ($\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$).

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено также, что содержание значительного количества СаО, его сочетание с железистыми примесями и расплавом, содержащим алюмосиликаты, в ходе спекания образуются и другие кристаллические новообразования. Среди них наиболее часто присутствуют пироксены.

Эти новообразования представлены удлинёнными призматическими кристаллами.

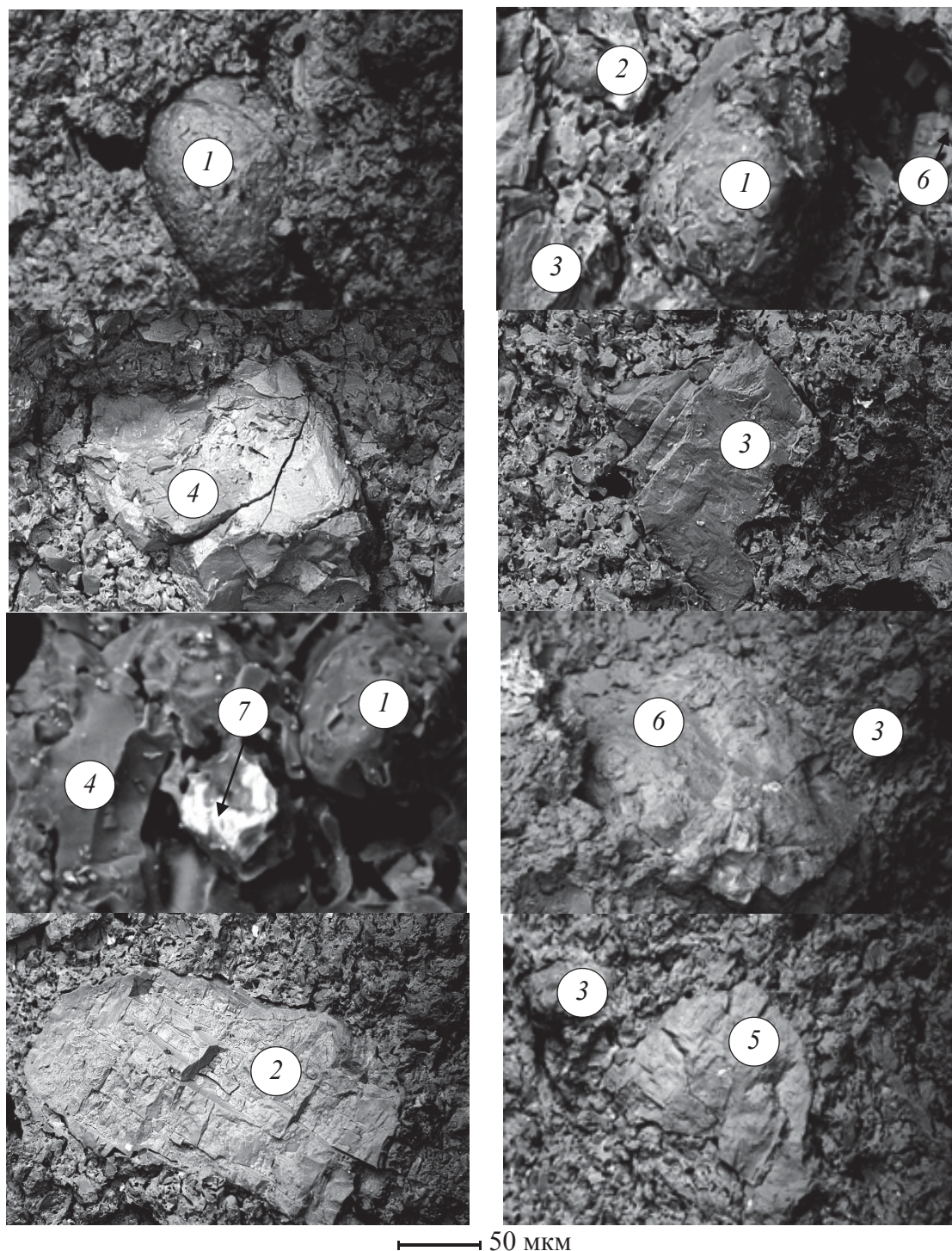


Рисунок 2 – Кристаллические включения в микроструктуре клинкерного кирпича:

**1 – кварц; 2 – анортит; 3 – альбит; 4 – авгит; 5 – эгирин;
6 – геденбергит; 7 – гематит**

Преобладающий их размер составляет 10×100 мкм, единичные крупные кристаллы имеют размер 150×300 мкм. Локальный химический

анализ позволяет отнести их к авгиту $\text{Ca}_4(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$, геденбергиту $\text{CaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ и эгирину $\text{NaFe}[\text{Si}_2\text{O}_6]$. Встречаются также кристаллические образования, относящиеся к переходным фазам эгирин–авгиту, эгирин–геденбергиту и другим.

В микроструктуре образцов установлено также наличие пластинчатых кристаллов гематита Fe_2O_3 , количество которого с повышением температуры несколько снижается. Это позволяет заключить, что происходит частичное растворение гематита в расплаве.

В ходе проведенных исследований установлены особенности формирования микроструктуры клинкерного кирпича, полученного на основе полиминерального глинистого сырья, во взаимосвязи с температурно-временными режимами обжига изделий и их фазовым составом, что обеспечило высокие значения физико-механических и эксплуатационных свойств клинкерного кирпича.

Выполненные исследования позволяют заключить, что в процессе обжига клинкерной керамики на основе многокомпонентной системы составляющих сырьевой смеси происходит формирование значительного количества жилкой фазы, обладающей высокой вязкостью, обеспечивающей получение плотноспекшегося черепка. Благодаря ее высокому поверхностному натяжению происходит сближение частиц аморфизированного вещества и кристаллических составляющих. При этом возрастает площадь контакта частиц, происходит растворение более легкоплавких минералов и взаимодействие продуктов термического разложения компонентов сырьевой смеси. При этом наблюдается формирование из расплава кристаллических новообразований. При охлаждении, за счет цементации стеклорасплавом аморфизированного вещества, реликтовых и вновь образованных кристаллов, а также заполнения расплавом закрытых пор, приводит снижение значений водопоглощения образцов, повышение морозостойкости и механической прочности материала.

Литература

1. Левицкий, И.А. Исследование процессов спекания поликомпонентной сырьевой смеси на основе минерального сырья Республики Беларусь / И.А. Левицкий, О.Н. Хоружик // Труды БГТУ. Серия 2. – 2018. – №2. – С. 140–145.