

БАЗАЛЬТОВЫЕ И ГРАНИТОИДНЫЕ ПОРОДЫ КАК КОМПОНЕНТЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС ДЛЯ ПЛИТОК ВНУТРЕННЕЙ ОБЛИЦОВКИ СТЕН

А. И. ПОЗНЯК (e-mail: keramika@bstu.unibel.by), д-р техн. наук И. А. ЛЕВИЦКИЙ, канд. техн. наук
С. Е. БАРАНЦЕВА

Белорусский государственный технологический университет (Республика Беларусь, г. Минск)

Исследованы базальтовые и гранитоидные породы как компоненты сырьевых композиций для получения керамических плиток внутренней облицовки стен. Совместное введение гранитоидов и базальтов способствует увеличению механической прочности плиток при изгибе при сохранении комплекса требуемых физико-химических свойств и улучшению качества спекания

Ключевые слова: базальты, гранитоиды, температура плавления, клинопироксен, керамическая плитка, механическая прочность, структура, фазовый состав, термический анализ, водопоглощение, усадка

В настоящее время перспективным направлением развития производства керамических плиток является снижение материалоемкости, что достигается уменьшением толщины плиток. Составы керамических масс, используемые на предприятиях Беларуси, включают глинистое сырье, гранитоидные отсеvy, доломит и песок кварцевый, что не позволяет получать изделия уменьшенной толщины без изменения технологических параметров из-за недостаточной прочности отформованного полуфабриката и готовой продукции. Широко известно применение базальтовых пород [1–2] для изготовления изделий строительного назначения, характеризующихся высокой прочностью, твердостью и износостойкостью. В связи с этим настоящее исследование посвящено детальному анализу химико-минералогического состава и сравнительному изучению технологических свойств гранитоидов и базальтов, а также физико-химических свойств образцов, полученных из этих пород по керамической технологии методом полусухого прессования. Цель работы – определить целесообразность применения базальтов в качестве компонента керамических масс при производстве плиток сниженной материалоемкости для внутренней облицовки стен.

Исследовали усредненные пробы гранитоидных отсеvов Микашевичского месторождения (Беларусь), базальтов Ровенского месторождения (Ук-

раина) и базальтов, разведанных на территории Брестской области Беларуси.

Гранитоидные отсеvy представляют собой некондиционную фракцию горной массы, состоящей из смеси гранитов, лейкогранитов, кварцевых диоритов, диоритов и др., объединенных общим термином «гранитоиды». Отсеvy являются промежуточным продуктом и имеют размеры частиц 3 – 5 мм. При введении в керамическую массу они играют роль отощающего компонента, а при повышении температуры в процессе обжига – частично флюсующего.

Базальты Ровенской области, добываемые в настоящее время на Украине, находят широкое применение для производства минеральных волокон и теплоизоляционных изделий из них; нитепроводящей гарнитуры, получаемой методом термопластического прессования и используемой в оборудовании легкой промышленности и индустриального текстиля; каменного литья для нужд горнодобывающей промышленности, а также в качестве дорожного щебня [3–4].

Базальты вендского (неопротерозойского) возраста, разведанные на территории Беларуси, формационно относятся к траппам Волыньско-Брестской магматической провинции, которая широко распространена на юго-западной окраине Вос-

Таблица 1. Химический состав проб исследуемых пород

Порода	Массовое содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅
Базальт, Малоритский р-н, Брестская область	47,9–50,4	14,5–15,5	8,8–9,5	3,3–4,1	0,8–2,2	2,5–2,9	2,3–3,0	11,8–12,2	0,2–0,3
Базальт, Владимирецкий р-н, Ровенская область	48,3–50,8	14,6–15,6	5,6–11,6	2,9–5,8	0,9–1,9	2,1–2,6	0,8–2,5	9,8–12,5	0,2–0,3
Гранитоидные отсеvy Микашевичского ме- сторождения	54,0–61,0	17,0–17,4	5,3–6,4	2,1–3,2	2,9–3,7	3,1–4,0	0,6–0,8	6,5–8,6	–

точно-Европейской платформы, и залегают на относительно небольшой (10 – 350 м) глубине [5].

В табл. 1 и 2 приведен химический и минеральный составы проб исследуемых гранитоидных и базальтовых пород [5–6]. Данные табл. 1 свидетельствуют об аналогии их качественного химического состава, количественное содержание оксидов в базальтах колеблется в незначительных пределах (2 – 3 %), что предполагает и идентичность их свойств.

Несколько большее суммарное содержание оксидов щелочных металлов, магния и железа в базальтах Беларуси, возможно, обусловит снижение

их температуры плавления, а повышенное содержание оксидов кремния и алюминия в составе гранитоидов по сравнению с базальтами – увеличение их тугоплавкости.

По представленным данным химического состава исследуемых пород можно сделать предположение о том, что введение в состав сырьевой композиции базальтов будет способствовать некоторому повышению количества стекловидной фазы при обжиге керамических масс, которая заполняет поровое пространство, повышая плотность материала и, соответственно, механическую прочность.

Таблица 2. Минеральный состав пород

Порода	Содержание минералов по объему, %												
	Плагиоклаз	Кварц	Полевой шпат	Биотит	Амфибол	Эпидот	Рудные минералы	Хлорит	Оливин	Клинопироксен	Хлорофит	Вулканическое стекло	Анальцим
Базальт, Малоритский р-н, Брестская область	40,0	–	1,0–3,0	–	–	–	8–10,0	–	3,0–5,0	35,0	5,0–10,0	1,0–2,0	1,0
Базальт, Владимирецкий р-н, Ровенская область	45–55,0	–	–	–	–	–	8–10,0	–	–	20,0–30,0	8,0–20,0	1,0–1,5	0,5–1,0
Гранитоидные отсеvy Микашевичского месторождения	50,0–60,0	7,0–12,0	1,0–5,0	10,0–20,0	5,0–15,0	4,0–7,0	–	1,0–3,0	–	–	–	–	–

Данные табл. 2 свидетельствуют также об аналогии минералогических составов базальтов Беларуси и Украины. Присутствие клинопироксена будет способствовать упрочнению керамической основы за счет цепочного характера его структуры, а содержание стеклообразных составляющих (хлорофейт и вулканическое стекло) – увеличению количества стекловидной фазы при термообработке.

Минеральный состав гранитоидных пород отличается от базальтов присутствием кварца, биотита, амфибола и эпидота, при этом в гранитоидах не обнаруживают цепочечных минералов – пироксенов и стеклообразных составляющих – хлорофейта и вулканического стекла. Вторичные минералы могут быть представлены эпидотом и хлоритом, иногда серицитом, лейкоксом. Среди акцессорных минералов преобладают магнетит, сфен, апатит, циркон, пирит [6]. Предполагается, что базальты в керамических массах будут играть аналогичную гранитоидам роль.

Поведение пород при нагревании в температурном интервале 25 – 1000 °С изучали методом совмещенного термогравиметрического анализа и дифференциально сканирующей калориметрии на приборе TGA/DSC1 METTLER TOLEDO (рис. 1, 2).

Из рис. 1 видно, что кривая тепловых изменений, происходящих в материале, характеризуется отсутствием термических эффектов. Кривая изменения массы соответствует плавному уменьшению ее потерь, составляющих 1,3 мг и связанных с удалением физически связанной и конституционной воды [7].

При нагревании базальтов Беларуси и Украины их кривые тепловых изменений характеризуются одним эндоэффектом при 100 °С, который отвечает удалению физически связанной воды. Кривые изменения массы показывают довольно интенсивную ее потерю в интервале температур 20 – 150 °С и дальнейшее плавное уменьшение при нагревании. Общие потери массы для базальта Беларуси составляют 2,25 мг, для базальта Украины – 1,3 мг.

Для определения температуры плавления пород проводили многокомпозиционную термическую обработку порошкообразных проб в электрической печи в корундизовых тиглях при температурных экспозициях 1050, 1150, 1170, 1200, 1250 и 1300 °С с выдержкой в течение 30 мин.

Установлено, что значения температуры начала плавления базальтов Беларуси и Украины аналогичны и составляют 1160 ± 5 °С, а у гранитоидных пород – 1175 ± 5 °С, что, вероятно, объясняется различием их химико-минерального состава, в част-

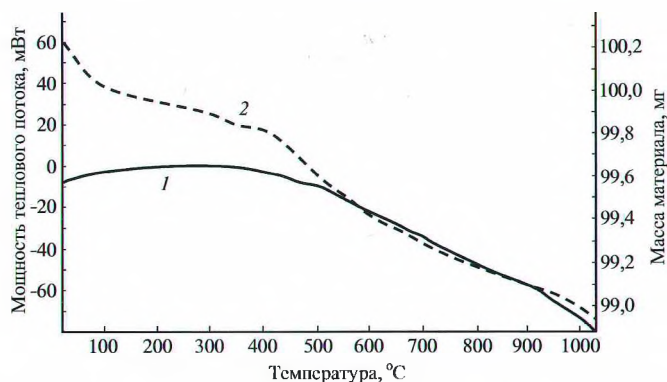


Рис. 1. Термоаналитические кривые гранитоидной породы

1 – кривая тепловых изменений, происходящих в материале; 2 – кривая изменения массы

ности содержанием тугоплавких оксидов кремния и алюминия (см. табл. 1). Основные изменения в характере поведения связаны со следующими процессами: 1050 – 1150 °С – уплотнение спека; 1160 – 1200 °С – начало плавления, сопровождающееся образованием стекловидной фазы; 1210 – 1300 °С – полное плавление с образованием вязкого закристаллизованного расплава.

Для изучения физико-химических свойств пород исследуемые пробы измельчали, просеивали через сито № 1 до остатка 3 – 5 % и полусухим прессованием при удельном давлении 25 МПа изготавливали бруски размером 60×20×6 мм. При производстве керамических плиток характер и качество их спекания определяется в температурном интервале 1050 – 1150 °С. Поэтому обжиг изготовленных образцов проводили при значениях температуры 1050, 1100 и 1150 °С, затем в соответствии с существующими методиками измеряли показатели свойств (табл. 3).

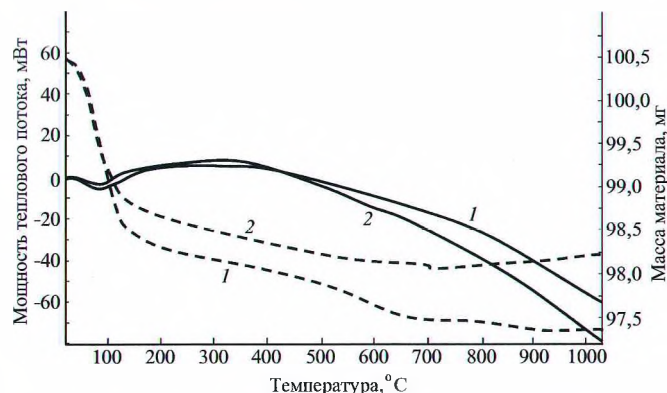


Рис. 2. Термоаналитические кривые базальтов Беларуси (1) и Украины (2)

— кривая тепловых изменений, происходящих в материале; — — — кривая изменения массы

Таблица 3. Физико-химические свойства образцов из базальтовых и гранитоидных пород

Свойства	Температура, °С		
	1050	1100	1150
Гранитоидные породы			
Усадка, %	0,6	7,5	17,1
Плотность, кг/м ³	1794,3	2009,8	2302
Пористость, %	29,4	20,7	11,5
Водопоглощение, %	16,3	10,3	0,5
Механическая прочность при изгибе, МПа	5,6	9,5	19,0
Базальт (Украина)			
Усадка, %	0,8	6,2	16,9
Плотность, кг/м ³	1935,7	2093,3	2445,0
Пористость, %	30,2	20,0	0
Водопоглощение, %	15,6	9,60	0
Механическая прочность при изгибе, МПа	18,0	20,7	24,2
Базальт (Беларусь)			
Усадка, %	1,5	8,9	21,2
Плотность, кг/м ³	1950,0	2108,0	2678,0
Пористость, %	28,0	19,4	0
Водопоглощение, %	14,4	9,23	0
Механическая прочность при изгибе, МПа	20,9	27,8	32,4

Данные табл. 3 свидетельствуют, что при увеличении температуры термообработки до 1150 °С наблюдается уменьшение водопоглощения базальтовых пород вплоть до 0 %, повышение механической прочности и снижение значений пористости за счет присутствия хлорофрита и вулканического стекла, способствующих образованию достаточного количества цементирующей жидкой фазы, приводящей к практически полному спеканию.

Сравнительные исследования физико-химических свойств образцов из базальтовых и гранитоидных пород показали, что при обжиге в образцах, изготовленных из базальтов, формируется более однородная текстура, отличающаяся высокой плотностью и прочностью, что определяет повышенные показатели физико-химических свойств. При частичной замене в сырьевых композициях гранитоидных отсеков базальтами керамических масс прогнозируется упрочнение структуры керамической плитки для внутренней облицовки стен и, соответ-

ственно, увеличение механической прочности при изгибе, что внесет свой вклад в совершенствование технологического процесса и снижение их материалоемкости путем уменьшения толщины.

В дальнейших исследованиях за основу брали производственный состав керамической массы, применяемой для получения плиток внутренней облицовки стен однократным обжигом. В составе сырьевой композиции провели эквивалентную замену гранитоидных отсеков на базальт в количестве 5 – 20 % (по массе) с шагом варьирования 5 %, при этом суммарное содержание обеих пород оставалось постоянным. Лабораторные образцы керамических плиток изготавливали по схеме: приготовление шликера – обезвоживание – получение пресс-порошка – полусухое двухступенчатое прессование. Серии экспериментальных образцов с различным содержанием базальта присвоен индекс КМБ, их физико-химические свойства приведены в табл. 4.

Таблица 4. Составы и физико-химические свойства керамических плиток

Свойства	Номер состава				
	1	2	3	4	5
Содержание базальта, %	0	5,0	10,0	15,0	20,0
Водопоглощение, %	14,5	12,8	12,0	11,5	8,3
Усадка, %	0,9–1,0	0,9–1,0	1,0–1,1	1,0–1,2	2,5–2,7
Предел прочности при изгибе после обжига, МПа	28,0–29,0	32,0–33,0	34,0–34,5	35–36,5	36,0–37,5
ТКЛР, 10 ⁻⁶ К ⁻¹	6,95	7,05	7,19	7,21	7,25

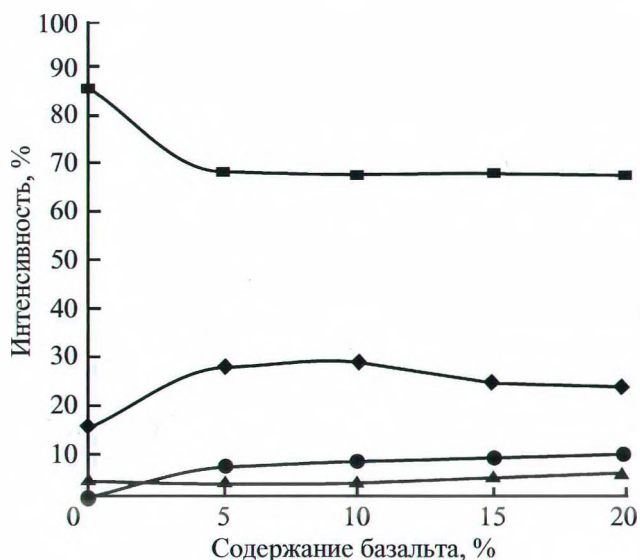


Рис. 3. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз от количества базальта

■ — кварц; ◆ — анортит; ● — авгит; ▲ — гематит

Установлено, что с увеличением количества базальтовой породы до 15 % происходит улучшение механической прочности и снижение значений водопоглощения. Однако при введении базальта в массовом количестве 20 % наряду с продолжающим ростом механической прочности наблюдается значительное повышение усадки до 3,2 % за счет увеличения количества стекловидной фазы в процессе термообработки, что является негативным фактором, поскольку приводит к непостоянству размеров плиток.

Таким образом, по комплексу изученных физико-химических свойств в качестве оптимального выбран состав керамической массы, содержащий 15 % базальта.

Рентгенофазовый анализ образцов керамиче-

ских плиток по мере замены гранитоидной породы на базальт показал, что при введении его в сырьевую композицию при термообработке наряду с анортитом $\text{Ca}[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_8]$, кварцем SiO_2 и гематитом Fe_2O_3 диагностируется кристаллическая фаза — авгит $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6]$, относящийся к цепочечным клинопироксенам, содержащимся в базальте. Вероятно, это является одной из причин увеличения механической прочности при изгибе в обожженном состоянии за счет армирования структуры керамической основы облицовочной плитки.

Для более детального изучения фазообразования в базальтсодержащей массе при обжиге изучена зависимость интенсивности дифракционных максимумов вышеприведенных кристаллических фаз от содержания базальта, представленная на рис. 3.

Исследования показали, что с увеличением количества базальта растет интенсивность дифракционных максимумов авгита, что связано с ростом содержания этой кристаллической фазы.

Микроструктуру обожженных образцов плитки, полученной из керамической массы, не содержащей базальтовой породы (состав 1) и содержащей 15 % базальта (состав 4), изучали методом сканирующей электронной микроскопии, результаты которой приведены на рис. 4.

Оценка микроструктуры показала, что при введении базальта степень кристалличности образцов возрастает, при этом стекловидная и кристаллическая фазы распределены более равномерно, структура представлена кристаллами различного габитуса, размер которых колеблется в пределах 10 – 100 мкм.

Результаты петрографического исследования макроструктуры шлифа образца плитки с массовым содержанием в сырьевой композиции 15 % базальта, приведенные на рис. 5, дополняют данные рентгенофазового анализа и электронной микроскопии и свидетельствуют о том, что структура образца относится к пелито-алевритовой. Содержание глинистого материала составляет около 50 %; материала алевритовой размерности (от 0,05 мм до 0,1 мм), представленного угловатыми, часто остроугольными обломками неправильной формы различных минералов, в частности: плагиоклаза — 10 %; кварца — 15 %; клинопироксена



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности сколов образцов керамических плиток

а — состав 1; б — состав 4 (см. табл. 4)

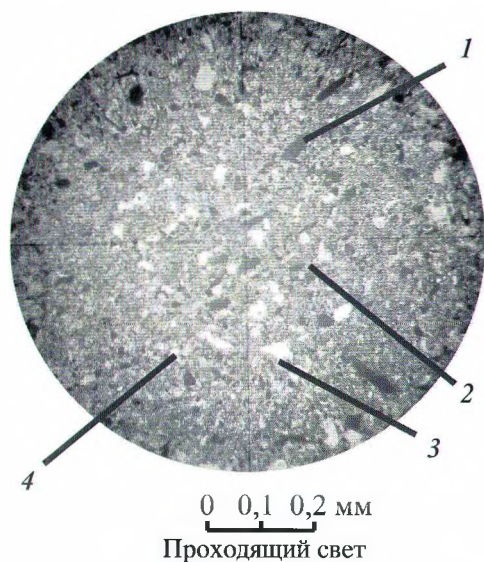


Рис. 5. Фотография шлифа керамической плитки, содержащей 15 % (массовая доля) базальта

1 – вулканомиктовый материал; 2 – клинопироксен; 3 – плагиоклаз; 4 – кварц

– 5 – 7 %; разложенного изотропного вулканомиктового материала, представленного в основном аморфным стеклообразным веществом с обломками кристаллических образований, присутствующих в базальтах, от бурого до буровато-черного цвета с размером обломков от 0,05 мм до (0,3×0,1) мм – до 15. Поровое пространство составляет не более 7 – 10 %, причем поры имеют неправильную конфигурацию, распределены хаотично, без видимой закономерности.

Таким образом, образцы керамической плитки состава 4 имеют гетерофазную структуру и представлены кристаллическими фазами, стекловидной и газовой фазой, причем их рациональное сочетание обеспечивает не только плотную однородную текстуру и микроструктуру образца, но и обуславливают высокие прочностные характеристики, наряду с требуемыми водопоглощением, плотностью, пористостью и усадкой.

Таким образом, комплексное исследование химико-минералогического состава, технологических и физико-химических свойств базальтов показало, что при использовании в качестве компонента сырьевой композиции они могут интенсифицировать процесс спекания керамической массы и, соответственно, улучшить качество продукции.

Близость составов, идентичность поведения при нагревании и показателей физико-химических свойств базальтов Беларуси и Украины свидетельствуют о возможности применения последних при производстве керамических плиток для внутренней облицовки стен. Промышленная разработка этого потенциально-перспективного сырьевого материала в Республике Беларусь позволит, возможно, отказаться от импорта полезного ископаемого.

Установлена эффективность совместного присутствия гранитоидов и базальтов в сырьевых композициях для получения плиток внутренней облицовки стен, поскольку способствует значительному увеличению механической прочности при изгибе, что является одним из важнейших критериев снижения материалоемкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Павлушкин П. М.* Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат, 1970. С. 246 – 256.
2. *Граменицкий Е. Н. и др.* Экспериментальная и техническая петрология // М.: Научный мир, 2000. С. 111 – 144.
3. *Изделия из ситалла «БЛ» на основе плавленных горных пород: каталог.* Гусь-Хрустальный: ГИС, 1984. 35 с.
4. *Махова М. Ф. и др.* Горные породы Украинской ССР – сырье для производства волокон // Базальто-волокнистые композиционные материалы и конструкции: сб. науч. тр. Киев: Наукова думка, 1980. С. 1 – 36.
5. *Кузьменкова О. Ф., Носова А. А., Шумлянский Л. В.* Сравнение неопротерозойской Волыно-Брестской магматической провинции с крупными провинциями континентальных платобазальтов мира, природа низко- и высокотитанистого базитового магматизма // Литосфера. 2010. № 2. С. 3 – 16.
6. *Пан А. М. и др.* Химические анализы горных пород кристаллического фундамента Белоруссии: справочник. Минск: Наука и техника, 1988. 243 с.
7. *Иванова В. П. и др.* Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.



**Подписка на журнал «Стекло и керамика»
принимается во всех отделениях связи
Индекс 70881**

Телефон редакции: (495) 495-39-76