

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНОЙ КЕРАМИКИ

И.А. ЛЕВИЦКИЙ, доктор техн. наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики, Е.О. БОГДАН, ассистент кафедры физической и коллоидной химии, Белорусский государственный технологический университет

В статье говорится о разработанных и исследованных составах керамических масс для изготовления объемно окрашенных изделий для реставрации фасадов зданий путем комбинирования глин различного химико-минералогического состава и отощающей добавки. Изучены особенности распределения основных хромофоров – ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре объемно окрашенных керамических материалов в зависимости от химического состава масс и соотношения оксидов, а также взаимосвязь структуры, фазового состава и цветовых характеристик готовых изделий.

В настоящее время в Республике Беларусь одним из наиболее востребованных видов архитектурно-строительной керамики являются керамические изделия, применяемые для отделки фасадов зданий (балясины, балюстрады, капители, керамические плитки, фигурные блоки и другие), а также изделия для создания экстерьеров дворов, парков, скверов (декоративная скульптура, вазы, чаши фонтанов, урны и другие). Необходимость в вышеперечисленных изделиях обусловлена как развитием индивидуального домостроения, так и необходимостью проведения реставрации архитектурных ансамблей, возведенных в середине XX века в различных городах Беларуси и нередко являющихся памятниками архитектуры.

Так, в течение 50 лет многие элементы фасадов комплекса зданий, расположенных по ул. Ленина в г. Минске, и особенно балюстрады, подвергались разрушению под воздействием окружающей среды, а также механическим путем при устройстве реклам, проводок и неудачном проведении ремонта (рис. 1). Кроме того, дополнительно проведенные исследования позволили установить, что причинами разрушения также стали наличие карбонатных включений в используемом глинистом сырье, неравномерность обжига изделий сложной формы и значительных габаритных размеров, некачественное ручное формование декоративных крупногабаритных изделий, в результате чего они отличались пониженными значениями кажущейся плотности ($1814-1864 \text{ кг/м}^3$) и высоким водопоглощением ($16,7-17,1\%$) по сравнению с плитами и блоками, изготовленными с использованием прессоформирующего оборудования, для которых эти показатели составляли $1940-1960 \text{ кг/м}^3$ и $13,5-15\%$, соответственно [1].

Сложность ремонтно-реставрационных работ заключается в том, что в последние десятилетия в Республике Беларусь аналогичные приемы отделки фасадов керамикой на практике не осуществлялись, а соответствующие производства были переориентированы на выпуск иной продукции. В связи с тем что запасы применяемого ранее глинистого сырья истощились, возникла необходимость в разработке новых составов масс с использованием сырьевых материалов республики и получении на их основе объемно окрашенных керамических материалов, цветовая гамма которых была бы максимально приближена к цвету реставрируемого здания.

Таблица. Усредненный химический состав используемых сырьевых материалов

Наименование сырьевых материалов	Оксиды и их содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Ппп
Глина «Гранитик-Веско»	59,90	25,57	0,90	2,22	1,91	0,54	0,50	1,21	7,25
Глина «Никифоровское»	56,05	23,39	9,17	0,35	2,17	0,74	0,75	–	7,38
Глина «Городное»	66,90	16,10	7,20	0,49	0,08	0,49	0,71	0,51	7,52
Глина «Лукомль»	51,57	17,05	6,99	0,73	4,84	2,70	5,67	0,83	9,62
Шамот алюмосиликатный	58,43	34,78	1,96	0,99	0,72	0,83	0,89	1,40	–

При получении объемно окрашенных изделий для реставрации фасадов зданий использовался метод комбинирования глинистого сырья различного химико-минералогического состава. Введение в состав керамической массы каолиновых и каолинито-гидро-слюдистых глин с невысоким содержанием гидрослюды, оксидов железа и титана (так называемые светложущие глины) будет способствовать отбеливанию керамического черепка. Кроме того, это обеспечит корректировку сушильных и формовочных свойств масс, расширение интервала спекания, направленное регулирование процессов фазообразования, некоторую стабилизацию химического состава керамических масс и, как следствие, улучшение ряда физико-технических свойств готовых изделий. На основании анализа литературных источников в качестве беложущего глинистого компонента выбрана огнеупорная каолинито-гидро-слюдистая глина Веселовского месторождения марки «Гранитик-Веско» (Донецкая область, Украина).

Использование в качестве компонента массы каолинито-гидро-слюдистых и каолинито-монтмориллонито-гидро-слюдистых глин (красножущие глины), характеризующихся повышенным содержанием гидрослюды, монтмориллонита, оксидов железа и титана, обеспечит объемное окрашивание готовых изделий в красно-коричневые тона различной интенсивности. В качестве красножущего глинистого сырья выбрана тугоплавкая каолинито-гидро-слюдистая глина Никифоровского месторождения (Славянский район, Донецкая область, Украина), а также местные каолинито-монтмориллонито-гидро-слюдистые глины месторождений «Городное» (Столинский район, Брестская область) и «Лукомль» (Чашницкий район, Витебская область).

В качестве отощающего компонента использовался алюмосиликатный шамот фракцией 0,25-3,0 мм, представленный ломом шамотных огнеупоров и боем капсулей, образующимися на предприятиях керамической и других отраслей. Усредненный химический состав используемых сырьевых компонентов представлен в табл. 1.

Объемное окрашивание обеспечивалось путем комбинирования 10-40%* светложущей глины «Гранитик-Веско» и 20-50% одной из красножущих глин «Никифоровское», «Лукомль», «Городное». Количество отощающего компонента составляло 40%. Керамические образцы получали методом пластического формования с последующим обжигом в диапазоне температур от 1000 до 1150°C.

* Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

Анализ цвета полученных образцов в зависимости от шихтового состава массы позволил установить следующее.

Повышение содержания в составах массы беложгущей глины «Гранитик-Веско» от 10 до 40% за счет уменьшения количества алюмосиликатного шамота до 40% приводит к формированию в указанном диапазоне температур окраски образцов от красно-коричневого до темно-бежевого.

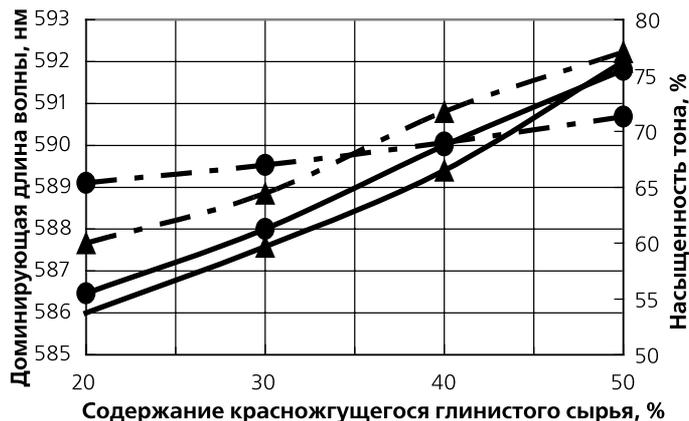
Замена красножгущей глины Никифоровского месторождения на местную красножгущую тугоплавкую глину «Городное» позволяет получать образцы от рыже-коричневых (при содержании глины «Городное» и «Гранитик-Веско» 40-50% и 20-10%, соответственно) до кремово-оранжевых, светложелто-коричневых и серо-коричневых (при повышении содержания глины «Гранитик-Веско» до 40% за счет уменьшения количества красножгущей глины). Количество алюмосиликатного шамота при этом оставалось постоянным и составляло 40%.

Введение в состав керамической массы красножгущей легкоплавкой глины «Лукомль» вместо глины «Городное» приводит к получению образцов от темно-коричневых, шоколадных и красно-коричневых тонов до серо-коричневых и кремово-оранжевых, в зависимости от температуры обжига и шихтового состава массы. Причем образцы требуемых кремово-оранжевых цветов получены при температуре обжига 1050°C путем повышения в составе массы содержания глины «Гранитик-Веско» до 30-40% за счет уменьшения количества глины «Лукомль» до 30-20%.

Как видно из графика 1, повышение содержания в составах масс красножгущего глинистого сырья, а соответственно, и красящих оксидов (Fe_2O_3 , FeO и TiO_2), приводит к увеличению значений доминирующей длины волны и насыщенности тона. Повышение температуры обжига от 1050 до 1150°C, напротив, вызывает снижение значений как $\lambda_{дом}$, так и яркости, и величины насыщенности данного цветового тона.

На основании анализа цветовых характеристик полученных образцов в качестве оптимального выбран состав, включающий 30% глины «Гранитик-Веско», 30% глины «Городное» и 40% алюмосиликатного шамота, в связи с тем что в температурном интервале обжига 1050-1150°C колебания значений цветовых характеристик незначительны и полностью удовлетворяют требованиям, предъявляемым к цвету фасадных элементов.

Изучение зависимости физико-технических свойств полученных образцов от составов масс позволило установить, что образцы на основе глин «Никифоровское» и «Гранитик-Веско», а также алюмосиликатного шамота характеризуются значениями водопоглощения, которые находятся в пределах 12,7-15,9%; кажущейся плотности – 1780-1890 кг/м³; механической прочности при сжатии – 16,6-23,3 МПа. Замена глины Никифоровского месторождения на глину месторождений Городное и Лукомль приводит к снижению водопоглощения образцов до 12,1-14,2%; кажущаяся плотность при



— доминирующая длина волны; — насыщенность тона;
● образцы, содержащие глину «Лукомль»;
▲ образцы, содержащие глину «Городное»

График 1. Зависимость доминирующей длины волны и насыщенности тона образцов, обожженных при 1100°C, от содержания красножгущего глинистого сырья

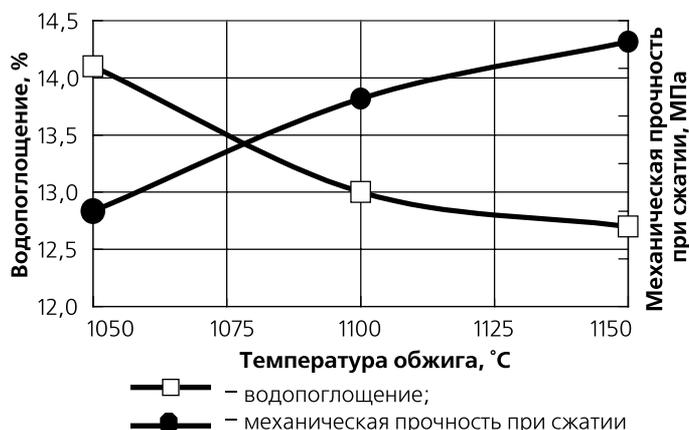


График 2. Зависимость водопоглощения и механической прочности от температуры обжига образца оптимального состава

этом повышается до 1840-1970 кг/м³; механическая прочность при сжатии – до 33,2-39,1 МПа.

На примере образца оптимального состава показано (график 2), что повышение температуры обжига с 1050°C до 1150°C способствует снижению водопоглощения от 14,1 до 12,7% и повышению механической прочности при сжатии от 21,1 до 24,5 МПа.

Морозостойкость – один из основных критериев пригодности изделий архитектурно-строительной керамики. В результате исследований, проведенных в научно-исследовательском республиканском унитарном предприятии «НИИСМ» (г. Минск), установлено, что все образцы выдерживают 100 циклов попеременного замораживания и оттаивания.



Рисунок 1. Виды и характер разрушения фасадов зданий по ул. Ленина в г.Минске

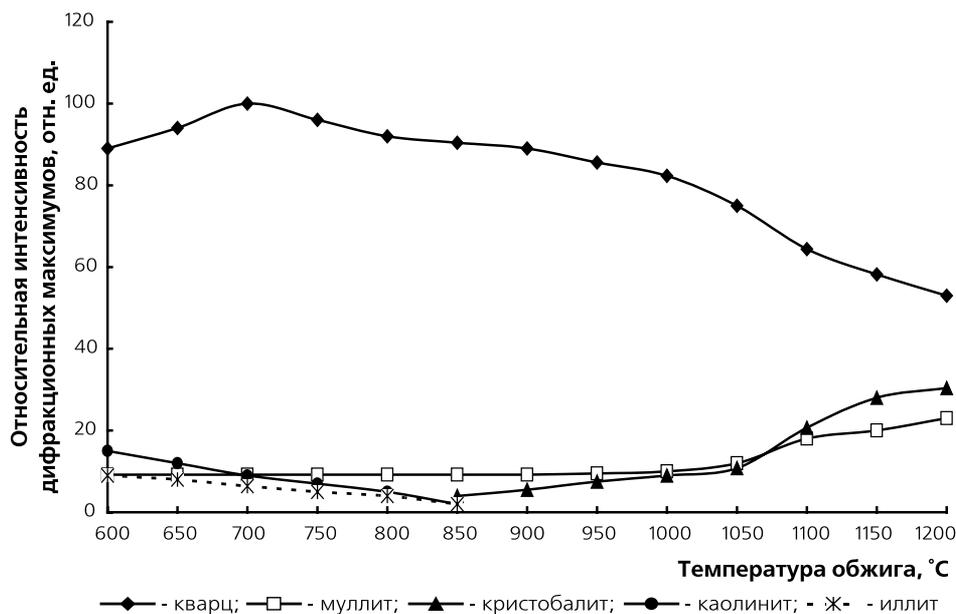


График 3. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов кристаллических фаз образца оптимального состава от температуры обжига

Известно [2], что зерновой состав шамота является важнейшим технологическим фактором, оказывающим влияние на плотность упаковки частиц в полуфабрикате, скорость процессов сушки и массопереноса при спекании и, соответственно, на физико-технические свойства готовых изделий. В связи с этим дополнительно происходит влияние гранулометрического состава алюмосиликатного шамота на формовочные и сушильные свойства керамических масс, а также на физико-технические характеристики полученных образцов. Установлено, что максимальный размер зерен алюмосиликатного шамота в составе керамической массы не должен превышать 3 мм, так как крупные зерна способствуют созданию концентрационных напряжений на границе раздела фаз «глина – шамот», в результате чего образуются микротрещины в процессе термообработки, приводящие к понижению механической прочности изделий. Исключение пылевидной фракции из состава алюмосиликатного шамота и применение прерывистого зернового состава не приводит к существенному улучшению физико-технических свойств керамического материала, а только усложняет технологию подготовки отощителя. В связи с этим рекомендуется использовать шамот непрерывного зернового состава с размером частиц не более 3 мм, при этом соотношение фракций размерами 0-1 мм и 1-3 мм должно быть 1:1.

С целью изучения последовательности кристаллизации и растворения кристаллических фаз, а также для выявления взаимосвязи цветовых и физико-технических свойств с фазовым составом материалов проводился рентгенофазовый анализ образца оптимального состава.

Как видно из графика 3, основными кристаллическими фазами в исследуемом интервале температур являются кварц, кристобалит и муллит, интенсивность дифракционных максимумов которых повышается при увеличении температуры обжига до 1200°C. Присутствие в небольших количествах муллита в исследуемых образцах уже при температуре 600°C объясняется фазовым составом алюмосиликатного шамота, с которым он изначально вводится.

Известно [2, 3], что кристобалит может образовываться следующими способами: из аморфного кремнезема,

выделившегося в процессе образования муллита; или из кварца, содержащегося в глинистом сырье. Причем процесс образования кристобалита существенно зависит от химико-минералогического состава массы и температуры обжига. Установлено, что в исследуемой каолинито-монтмориллонито-гидролюдитовой массе фаза кристобалита формируется в температурном интервале 1050-1200°C не из аморфного кремнезема, а за счет уменьшения количества кварца, что предотвращает образование капиллярно-пористой структуры материала и не оказывает негативного влияния на его прочностные характеристики.

В связи с тем что основными хромофорами, обуславливающими окраску материала, в указанных массах являются ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , дополнительно проводилось исследование особенностей распределения указанных ионов в структуре полученных образцов.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в керамических массах при соотношениях Fe_2O_3/R_2O , составляющих 1,0-1,5, кристаллическая фаза гематита не образуется. Следовательно, ионы железа Fe^{3+} и Fe^{2+} могут входить в кристаллическую решетку муллита [4] или в состав стекловидной фазы и аморфизированного глинистого вещества. При этом возможны изоморфные замещения по схеме $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$, что, по мнению авторов [5], не вызывает интенсивного поглощения света и не приводит к интенсивному окрашиванию черепка.

Известно [3, 4], что при внедрении ионов железа в кристаллическую решетку муллита наблюдаются его кристаллизация в форме изометрических зерен и короткопризматических кристаллов вместо тончайших иголок и удлиненно-призматических кристаллов, а также отклонения параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) от стандартных значений. В связи с этим проводилось изучение ПЭЯ муллита по методике [6] на основании данных рентгенофазового анализа, которые позволили сделать вывод об отсутствии изоморфных замещений типа $Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}$.

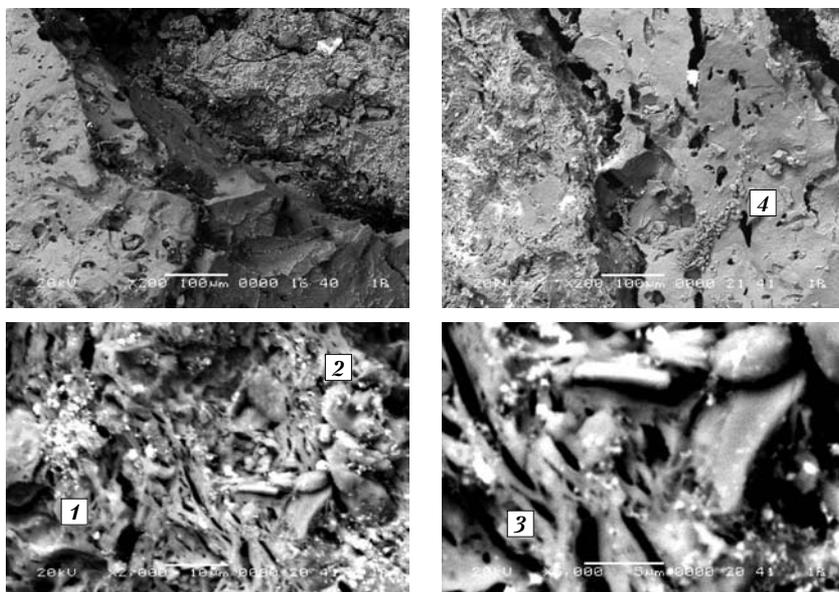


Рисунок 2. Электронно-микроскопическое изображение поверхности участка образца оптимального состава ($T_{обж.} 1100^\circ C$)



Рисунок 3. Некоторые виды архитектурно-строительной керамики, использовавшиеся при реставрации фасадов зданий по ул. Ленина в г. Минске

Установлено, что в составах масс, характеризующихся суммарным количеством оксидов ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{RO} + \text{R}_2\text{O}$), находящихся в пределах 7,8-12,0%, и соотношением ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{R}_2\text{O}$) – 0,74-1,5 при содержании оксидов железа (II, III) не более 4%, железосодержащие кристаллические фазы не образуются и не происходит внедрение ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в кристаллическую решетку муллита, что позволяет сделать вывод об их фиксации в стекловидной фазе и метакаолините, где возможны изоморфные замещения $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, в результате чего интенсивного поглощения света не происходит и изделия характеризуются кремово-оранжевой окраской.

С помощью электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой электронно-зондового энергодисперсного локального химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония), было проведено исследование поверхности сколов образца оптимального состава (рис. 2). В связи с тем что в синтезированном материале морфологически достаточно сложно различить кристаллы присутствующих кристаллических фаз кварца, муллита и кристобалита, дополнительно проводилось изучение химического состава отдельных участков и осуществлялась их идентификация.

Химический состав образца в локальных участках 1 и 4, характеризующийся содержанием SiO_2 в количестве 56,11-56,93% и 33,23-37,74% Al_2O_3 , близок к химическому составу алюмосиликатного шамота. Анализ химического состава локальных участков 2 и 3 позволяет их отнести к агрегатам аморфизированных глинистых компонентов сложного состава. Более детальное изучение локального участка 4 при увеличении в 2000 и 5000 раз позволило идентифицировать кристаллическую фазу кварца в виде оплавленного зерна (локальный участок 6) и зерно алюмосиликатного шамота (локальный участок 5). Как видно из рис. 3, структурные элементы разделены закрытыми каналобразными порами, характеризующимися преимущественно продолговатой формой и размерами от 10 до 80 мкм. Количество пор находится в пределах 20-30%.

По результатам проведенных исследований освоена технология производства изделий для реставрации фасадов зданий в промышленных условиях УП «Комбинат декоративно-прикладного искусства им. А.М. Кищенко» (г. Борисов, Минская обл.). Выпущенная партия изделий в ассортименте (рис. 6) в количестве 3204 шт. использовалась для реконструкции фасадов зданий по ул. Ленина г. Минска, представляющих историко-архитектурную ценность.

Выводы:

Разработанный состав керамической массы, включающий 30% глины «Городное», 30% глины «Гранитик-Веско» и 40% алюмосиликатного шамота, в котором фракции 0-1 мм и 1-3 мм соотносятся как 1:1, обеспечивает возможность получения изделий для реставрации фасадов зданий при температуре обжига 1100°C требуемого кремово-оранжевого цвета со следующими физико-техническими характеристиками: воздушная усадка – 6,1%; общая линейная усадка – 6,9%; водопоглощение – 13%; кажущаяся плот-

ность – 1920 кг/м^3 ; кажущаяся пористость – 24%; прочность при сжатии – 35 МПа; прочность при изгибе – 9 МПа; морозостойкость – более 100 циклов.

Установлено, что высокий уровень физико-технических свойств и стабильность цветовых характеристик изделий обеспечивается рациональным сочетанием глинистых составляющих различного минералогического состава (красножгущаяся и беложгущаяся глина), а также отощающей добавкой – алюмосиликатным шамотом, обуславливающим интенсивное формирование в процессе спекания кристаллических фаз муллита, кварца и кристобалита. Причем муллит вводится в структуру материала как с алюмосиликатным шамотом, так и дополнительно образуется при обжиге. При этом образование кристобалита за счет уменьшения количества кварца, а не из аморфного кремнезема предотвращает образование пористой структуры материала и не оказывает негативного влияния на его прочностные характеристики.

Исследование особенностей распределения в структуре материала основных хромофоров – ионов железа Fe^{3+} и Fe^{2+} , обуславливающих окраску материала, позволило установить следующее. Указанные ионы не входят в состав кристаллической решетки муллита и не образуют железосодержащих фаз, что позволяет сделать вывод о фиксации ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} в структуре стекловидной фазы и в метакаолините, где возможны изоморфные замещения $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, в результате чего не наблюдается интенсивного поглощения света и керамический черепок характеризуется кремово-оранжевой окраской.

Библиографический список

1. Левицкий И.А. Архитектурно-декоративные изделия фасадной керамики и технология их изготовления / И.А. Левицкий, Ю.Г. Павлюкевич, Е.О. Богдан, Ю.А. Климош // *Строительные материалы. Архитектура*. – 2007. – № 9. – С. 19-21.
2. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В.Ф. Павлов. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
3. Павлов В.Ф. Влияние ввода оксидов щелочноземельных металлов и железа в состав жидкой фазы на ее реакционную способность и кислотостойкость фарфора / В.Ф. Павлов, И.В. Мещерякова // *Совершенствование технологии изделий строительной керамики: тр. Научн. исслед. инт-т строит. кер.; под научн. ред. В.К. Канаева [и др.]*. – М., 1983. – Вып. 52. – С. 84-92.
4. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Тройные силикатные системы / Н.А. Торопов [и др.]; под ред. В.Н. Барзаковского. – Л.: Наука, 1972. – 448 с.
5. Зубехин А.П. Влияние химического и фазового состава на цвет керамического кирпича / А.П. Зубехин [и др.] // *Строительные материалы*. – 2008. – № 4. – С. 31-33.
6. Ивашкевич Л.С. Рентгенографические методы в химических исследованиях: учеб. пособие / Л.С. Ивашкевич, Т.П. Каратаев, А.С. Ляхов. – Минск, БГУ, 2001. – 131 с.