



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»**

## СВІТЛОЗАБАРВЛЕНА 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 світлих 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 – гідроліти (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 глини, 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 глини 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.

Таблиця 1.

Характеристика керамічних матеріалів, отриманих з глин різного мінерального складу

№ зразків	Тип глини	Колір випаленої глини	Вид добавки	Співвідношення $\frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$ 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  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 глин с добавками був проведений термодинамічний аналіз реакцій синтезу знебарвлюючих фаз (феритів кальцію  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  і  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , анортиту  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , діопсиду  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , геленіту  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  та окерманіту  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ) 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 <sub>2</sub> = 63,6 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 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 <sub>2</sub> = 81,0 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 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 <sub>2</sub> = 67,3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 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, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та метакаолініту Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>. Незважаючи на те, що при випалі в матеріалах може також утворюватися і силікат кальцію CaSiO<sub>3</sub>, реакції за його участю є термодинамічно невірогідними, а отже ця сполука не може брати участі в синтезі знебарвлюючих фаз. Утворення в якості знебарвлюючих фаз CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> і Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з чистих оксидів є малоімовірним ( $\Delta G = -81,1$  кДж/моль і  $\Delta G = -48$  кДж/моль відповідно) навіть при високому вмісті гематиту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з глинистий сировини.

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 необмеженої 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 магнезю, а також продуктів розкладу глинистої речовини або у вигляді Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та SiO<sub>2</sub>, або у вигляді метакаолініту. Результати термодинамічних розрахунків були підтвержені 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 Al<sup>3+</sup> на Fe<sup>3+</sup>. 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 близьку матеріалів, для зразків з цими фазами має найбільші 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слід враховувати не тільки співвідношення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO в масі, але й вміст в глинах інших фазоутворюючих оксидів, зокрема оксиду магнезю, 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.