

Строительные материалы и изделия

Научная статья

УДК 666.3

<https://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-1/73-80>

А.В. Хорина, Т.И. Шелковникова, Е.В. Баранов

ХОРИНА АЛЛА ВЛАДИМИРОВНА – аспирант, alla.purik@mail.ru,<https://orcid.org/0000-0003-2788-4742>ШЕЛКОВНИКОВА ТАТЬЯНА ИННОКЕНТЬЕВНА – к.т.н., доцент, tschelk@mail.ru✉,<https://orcid.org/0000-0002-8857-3190>БАРАНОВ ЕВГЕНИЙ ВЛАДИМИРОВИЧ – к.т.н., доцент, baranov.evg@mail.ru,<https://orcid.org/0000-0002-6431-0345>*Воронежский государственный технический университет*

Воронеж, Россия

Оценка фазового состава керамического черепка высокопрочной строительной керамики

Аннотация: Строительная высокопрочная керамика характеризуется повышенными показателями плотности черепка, предела прочности при сжатии и морозостойкости, которые влияют на долговечность изделий. Материалами, обладающими такими свойствами, являются керамогранит и клинкерный кирпич. На основании анализа фазового состава этих материалов предпринята попытка спрогнозировать рациональные температурные режимы и рецептуры, обеспечивающие достижения таких свойств у строительной керамики. Выполненный нами анализ фазового состава показал наличие в сравниваемых образцах как аморфной, так и кристаллической фазы, представленной β -кварцем, муллитом, β -кристобалитом, лейцитом и гематитом, а также некоторыми другими минералами.

Ключевые слова: высокопрочная керамика, рентгенофазовый анализ, керамогранит, клинкер, физико-механические характеристики

Для цитирования: Хорина А.В., Шелковникова Т.И., Баранов Е.В. Оценка фазового состава керамического черепка высокопрочной строительной керамики // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2022. № 1(50). С. 73–80. <https://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-1/73-80>

Введение

Развитие технологии строительства и производства строительных материалов, расширение информированности заказчиков привело к ужесточению требований к свойствам материалов. Керамика, особенно высокопрочная, долгое время остается дефицитным материалом. Поэтому изучение принципов и методов получения керамических материалов повышенной прочности является актуальной задачей. Для разработки подходов к прогнозированию свойств и технологических операций, необходимых при создании высокопрочной керамики, важно исследовать микроструктуру таких изделий. Из представленных на рынке наилучшие качественные показатели демонстрируют клинкерный кирпич и керамогранит.

К строительной высокопрочной керамике относятся облицовочные материалы, которые используют для наружной и внутренней отделки зданий различного назначения, поэтому она должна удовлетворять высоким требованиям по физико-механическим и эстетическим свойствам. Изучением структурных особенностей керамических материалов, процессов, происходящих при их получении, занимаются многие исследователи [1–8]).

Для производства строительной керамики используют преимущественно гидрослюдисто-монтмориллонитовые и гидрослюдисто-каолинитовые глины. В результате обжига сырца формируется полиминеральная структура керамического черепка, включающая кристаллические и рентгеноаморфные фазы. Стеклофаза связывает новообразования, которые получаются в ходе разложения компонентов глинистой шихты. Установлено, что на физико-механические свойства изделий строительной керамики главным образом влияет содержание кристаллической фазы в структуре черепка, свойства керамогранита определяет и рентгеноаморфная фаза (стеклофаза). В свое время в керамограните были идентифицированы кристаллические фазы (β -кварц, β -кристобалит, муллит) и высокое содержание стеклофазы (до 60%), в которой может присутствовать метакаолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ [2]. Показано, что высокая прочность керамики (100–150 МПа) и низкое водопоглощение (2–3%) достигаются в результате кристаллизации новообразований (таких как муллит, диопсид, акерманит, ларнит, полевые шпаты) и вследствие повышенного содержания аморфной фазы (до 40%); новообразования формируются комбинированием легкоплавких полиминеральных и каолинитовых глин, кремнистых пород и модификацией шихты техногенным оксидом алюминия [5]. Исследовались возможности получения керамических материалов с улучшенными показателями качества благодаря использованию литифицированных глинистых пород [7]. Также установлено, что наличие в гидрослюдистых и гидрослюдисто-каолинитовых глинах повышенного количества оксидов железа и щелочных соединений способствует улучшению спекания кирпича, соответственно росту прочности [3]. По данным авторов [1], долговечные керамические материалы образуются при внедрении оксидов железа в твердый раствор, приводящий к кристаллизации муллита в виде изометрических зерен и короткопризматических кристаллов вместо тончайших игл и удлиненно-призматических кристаллов.

Цель данного исследования – анализ фазового состава керамического черепка высокопрочной строительной керамики. Для этого необходимо: провести анализ физико-механических свойств высокопрочной керамики; выявить фазовый состав керамического черепка.

Материалы и методы

В качестве объектов анализа были выбраны изделия-представители, которые являются в основном массовыми изделиями. Исследовались клинкерный кирпич немецкого производства, керамогранит производства «Estima» (г. Ногинск) и «Воронежская керамика».

Экспериментальные исследования проводились при использовании оборудования Центра коллективного пользования им. профессора Ю.М. Борисова Воронежского государственного технического университета. Фазовый состав образцов керамогранита и клинкерного кирпича определяли методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA с медной рентгеновской трубкой).

Результаты и их обсуждение

Требования нормативных документов предусматривают высокие показатели физико-механических свойств (средняя плотность черепка, предел прочности при сжатии и морозостойкость) высокопрочной керамики. Долгим сроком эксплуатации обладают такие материалы, как керамогранит, облицовочный и клинкерный кирпич. Сравним свойства этих материалов исходя из требований к физико-механическим свойствам высокопрочной строительной керамики согласно ГОСТ 530-2012, ГОСТ Р 57141-2016: средняя плотность черепка, кг/м^3 – не менее 2000; предел прочности при сжатии, МПа – не менее 30; водопоглощение керамогранита, % – не более 0,5; водопоглощение керамического кирпича, % – не менее 6 и не более 16; водопоглощение клинкерного кирпича, % – не более 6; морозостойкость керамогранита, число циклов – не менее 150; морозостойкость лицевого керамического кирпича, число циклов – не менее 50; морозостойкость клинкерного кирпича, число циклов – не менее 75.

Наиболее низкое значение водопоглощения при высокой прочности на изгиб имеет керамический гранит, что может быть следствием структурного подхода при его получении.

Детальная проработка гранулометрического состава пресс-порошка, рациональное усилие прессования, достаточное количество плавней и необходимый температурный режим обеспечивают соответствие керамогранита требованиям ГОСТа.

На физико-механические свойства изделий большое влияние оказывают фазовый состав и микроструктура керамического черепка. Формирование в процессе обжига кристаллической и аморфной (стекловидной) фаз в составе черепка влияет на свойства и структуру керамики. Для оценки влияния фазового состава на физико-механические свойства высокопрочной керамики сравнение проводили на двух образцах керамогранита и клинкерного кирпича немецкого производства (табл. 1).

Таблица 1

Физико-механические свойства высокопрочной керамики заводского изготовления

Физико-механические свойства	Значение показателей для различных видов изделий		
	Керамогранит 1 «Estima» г. Ногинск (ТУ 5752-005-50184488-15)	Керамогранит 2 «Воронежская керамика» (ТУ 5752-003-40100197-2015)	Немецкий клинкер (ГОСТ 530-2012)
Предел прочности при сжатии, МПа	не регламентируется	не регламентируется	30–100
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	35	35	3,4
Водопоглощение, %, не более	0,5	0,5	6,0
Морозостойкость, число циклов, не менее	200	100	75

Образцы заводского изготовления керамогранита и клинкерного кирпича полностью отвечают требованиям, предъявляемым к высокопрочной строительной керамике. Предел прочности при сжатии клинкерного кирпича должен быть не ниже 30 МПа, что достигается формированием плотной структуры с минимальным количеством пор. Очень низкий показатель водопоглощения керамогранита (менее 0,5%) объясняется практически полным спеканием черепка благодаря высокой температуре обжига (1200°C) и значительному содержанию плавней, способствующих образованию стекловидной фазы. Итальянскими исследователями продемонстрированы результаты изучения процессов скоростного обжига керамики, представленные снижением доли пластичных глинистых компонентов в керамической шихте и увеличением доли щелочных материалов для образования легкоплавких эвтектик [9].

Состав черепка может послужить основанием для разработки технологии и режимов получения изделий, отвечающих требованиям ГОСТ. Для определения содержания кристаллических фаз был выполнен рентгенофазовый анализ (см. рисунки 1–3).

Методом РФА установлен качественный состав кристаллических фаз в образцах керамогранита 1–2-го составов (см. рисунки 1, 2) и клинкерного кирпича (рис. 3). В образцах идентифицированы дифракционные максимумы, представленные в табл. 2. Кроме того, фиксируется область рентгеноаморфной фазы (стекло).

Для определения количественной оценки минеральных фаз (табл. 2) нами использовался метод съемки без эталона, основанный на том, что интенсивность линий каждой фазы пропорциональна объемной доле фазы в смеси. Таким образом, измеряя абсолютную интенсивность линий каждой фазы на рентгенограмме или отношение интенсивностей линий различных фаз, определяли концентрацию каждой фазы. В связи с тем, что образцы клинкерного кирпича и керамогранита имеют полиминеральную структуру, расчет носит приближенный характер.

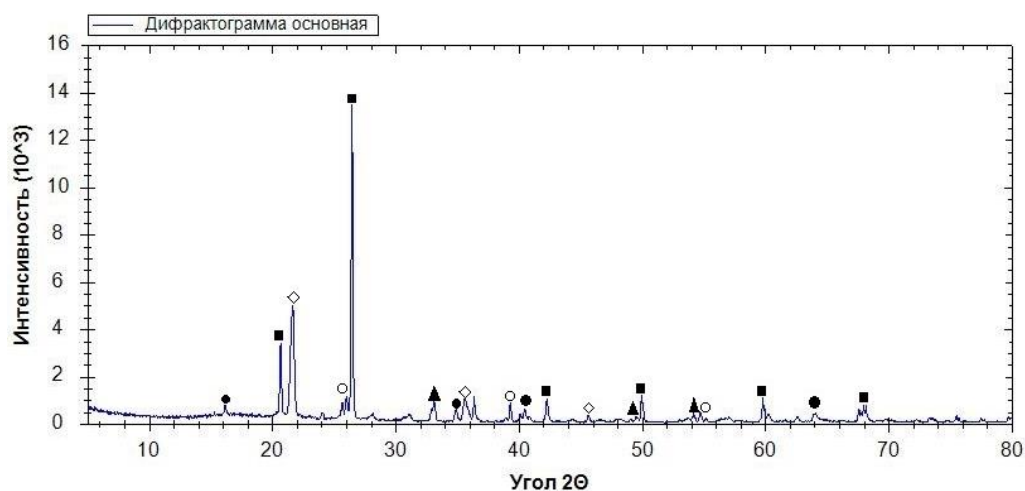


Рис. 1. Рентгенограмма керамического гранита «Estima» (г. Ногинск):

● – муллит; ■ – β -кварц; ◇ – β -кристобалит;
▲ – гематит; ○ – лейцит

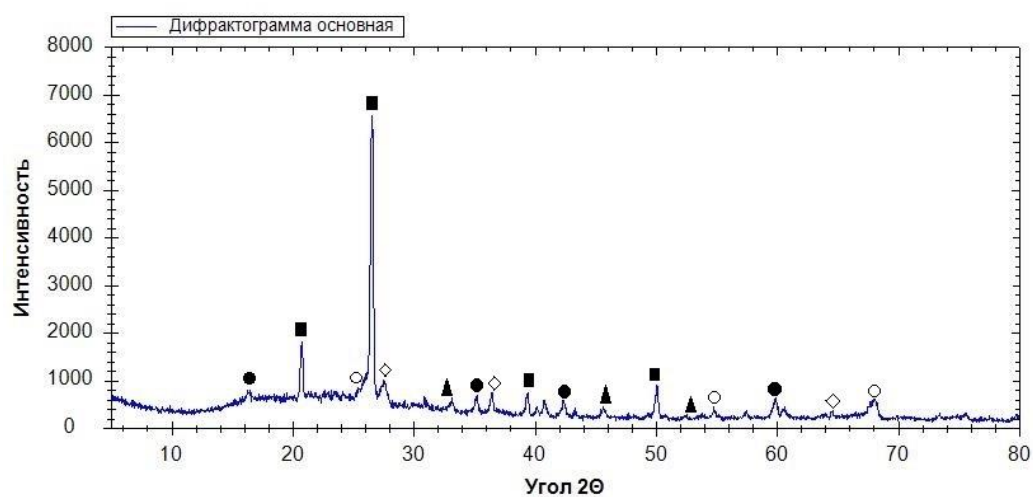


Рис. 2. Рентгенограмма керамического гранита «Воронежская керамика»:

● – муллит; ■ – β -кварц; ◇ – β -кристобалит;
▲ – гематит; ○ – лейцит

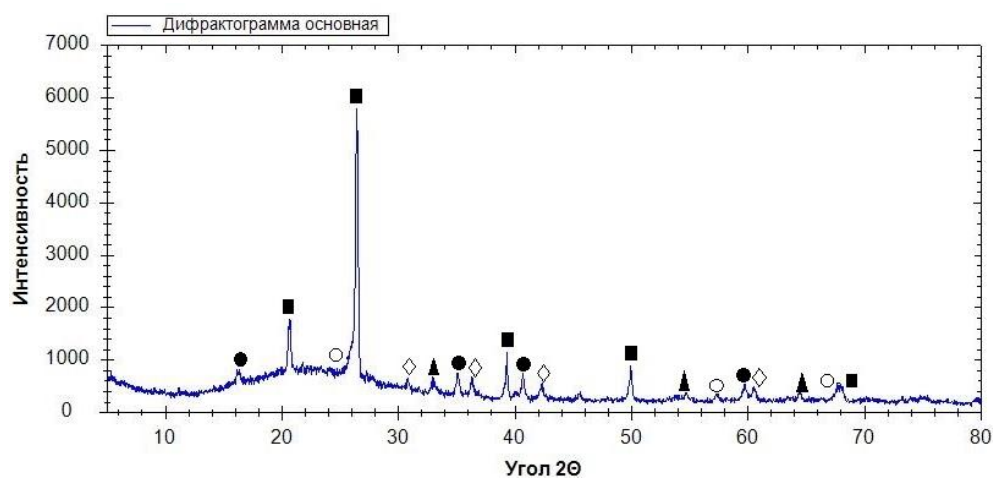


Рис. 3. Рентгенограмма немецкого клинкерного кирпича (Германия):

● – муллит; ■ – β -кварц; ◇ – β -кристобалит;
▲ – гематит; ○ – лейцит

Таблица 2

Соотношение кристаллических фаз в образцах

Минерал	Длина волн, Å	Наличие в образце, %		
		керамогранит 1	керамогранит 2	клинкер
Кварц (β -SiO ₂)	3,34; 1,813; 1,539; 1,372	58–63	60–65	55–60
Муллит (3Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂)	3,36; 2,687; 2,196; 1,527	9–11	9–11	10–12
β -Кристаллит	4,03; 2,481; 2,834; 1,924; 1,687	7–9	6–8	4–5
Тридимит	4,39; 4,12; 3,73; 2,49; 1,69; 1,528	2–3	1–2	3–4
Лейцит (KAl · Si ₂ O ₆)	3,252; 3,432; 1,659	5–6	4–5	6–7
Гематит (α -Fe ₂ O ₃)	2,694; 2,513; 1,842; 1,692	4–5	1–3	3–4
Барбитрит (Al ₂ O ₃ · Na ₂ O – 6SiO ₂)	3,22; 4,11; 3,78	3–4	4–5	5–6
Фаялит (Fe ₂ SiO ₄)	2,85; 1,755; 3,707	2–4	3–5	1–3

В результате обжига стеновых керамических материалов формируется скелет из рентгеноаморфной фазы, зерен кварца и кристаллических соединений, которые образовались при твердофазных и жидкофазных реакциях [4]. Обжиг керамогранита и клинкерного кирпича чаще всего происходит при температуре более 1200°C, в результате которой растут крупные кристаллы муллита с упорядоченной структурой игольчатого вида за счет более мелких отдельных кристалликов, находящихся в расплаве. Подобная структура формирует высокие физико-механические характеристики керамического черепка. Кристаллизация муллита (до 12%) в микроструктуре керамогранита и клинкерного кирпича (см. табл. 2) вероятнее всего произошла в результате использования в производстве каолиновых глин и высокой температуры обжига.

В керамических массах во время обжига при температуре 1200°C присутствует кварц, не перешедший в тридимит или кристаллит, так как он является метастабильной кристаллической фазой. В производстве добавляют минерализаторы (например, щелочи) для облегчения перехода кварца в устойчивые тридимитовую и кристаллитовую формы. Они обеспечивают образование жидкой фазы, с помощью которой реакция может протекать, не преодолевая энергетический барьер твердофазных процессов. В результате обжига формируется кристаллит вместо более стабильной формы – тридимита. Это объясняется тем, что для превращения фазы с наибольшей свободной энергией в фазу со средним значением свободной энергии требуется значительно меньшая энергия активации, чем для превращения в наиболее стабильную фазу [4]. Так как в сырьевой шихте для производства керамогранита содержится до 40% полевых шпатов, переход кварца в тридимит или кристаллит происходит более интенсивно, чем в клинкерном кирпиче.

Гематит является самым низкотемпературным оксидом железа, и поэтому он может образовываться в области температур ниже 500°C. При восстановлении Fe₂O₃ до FeO молекулярная концентрация оксида железа увеличивается, что приводит к значительному снижению температуры плавления системы с одновременным образованием продуктов реакции. Эти факторы оказывают существенное влияние на процесс формирования прочной структуры керамики [8].

На рентгенограммах фиксируется кристаллизация фаялита Fe₂SiO₄ при взаимодействии FeO с SiO₂. Очевидно взаимодействие Fe₂O₃ с силикатными и алюмосиликатными фазами, допускающее некоторое растворение железосодержащих соединений в расплаве.

Высокое содержание стеклофазы в керамограните (50–60%) [2] не всегда достижимо в клинкерном кирпиче из-за значительно меньшего содержания в шихте полевых шпатов. Кроме того, увеличение содержания рентгеноаморфной фазы в клинкере может вызвать деформацию изделий, даже при низкорядной садке. Стеклофаза значительно повысит хрупкость изделий. Поэтому в клинкере содержание стеклофазы достигает 20%, что подтверждается данными рентгенограммы (см. рис. 3). Однако на полученных нами рентгенограммах керамогранита (см. рисунки 1, 2) содержание рентгеноаморфной фазы ниже, чем у клинкера (см. рис. 3), что визуально идентифицируется по величине галло, возможно, из-за скоростного режима обжига (не более 60 мин), в результате которого полевошпатовые и кремнеземистые составляющие шихты не успели перейти в расплав. Показано, что в результате скоростного обжига керамогранита происходят те же основные процессы структурообразования, что и в процессе стандартного режима, однако в результате длительного обжига клинкерного кирпича (не менее 80 ч) происходит более интенсивное образование аморфной фазы [10]. Пониженное содержание кристобалита в клинкере 4–5% по сравнению с керамогранитом 6–9% также указывает на растворение кварца в расплаве, а не переход в другую полиморфную модификацию.

Таким образом, эксплуатационные и физико-механические свойства керамических материалов зависят в основном от фазового состава черепка. Тип взаимной ориентированности алюмосиликатных слоев в глинистых минералах формирует протекание физико-химических реакций и образование определенного высокотемпературного силиката.

Заключение

В ходе исследования выявлено, что образцы высокопрочной керамики клинкерного кирпича и керамогранита имеют аналогичный фазовый состав β -кварц 58–65%, муллит 9–12%, β -кристобалит 4–9%, лейцит 4–7%, гематит 1–5%. По полученным данным рентгенофазового анализа, содержание аморфной фазы в керамограните 15%, в клинкерном кирпиче равно 20%. Содержание аморфной составляющей в клинкерном кирпиче выше, чем в керамограните, возможно, из-за более высокой температуры обжига и длительной выдержки клинкера при максимальной температуре.

Заявленный вклад авторов: А.В. Хорина – проведение экспериментальных исследований, систематизация и описание их результатов; Т.И. Шелковникова – постановка цели и задач исследования, анализ и обобщение результатов экспериментов; Е.В. Баранов – обработка и анализ результатов экспериментальных испытаний, подготовка рекомендаций.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Взаимосвязь фазового состава и долговечности керамического кирпича возрастом более восьмисот лет на примере Казанского Кремля // Стекло и керамика. 2015. № 2. С. 34–38.
2. Зубехин А.П., Верченко А.В., Яценко Н.Д. Зависимость прочности керамогранита от фазового состава // Строительные материалы. 2014. № 8. С. 30–33.
URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21836252> (дата обращения: 26.11.2021).
3. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Филатова Е.В., Боляк В.И., Веревкин К.А. Керамический кирпич на основе различных глин: фазовый состав и свойства // Строительные материалы. 2010. № 11. С. 47–49. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15506117> (дата обращения: 26.11.2021).
4. Кингери У.Д. Введение в керамику. Москва: Стройиздат, 1967. 500 с.
5. Салахов А.М., Тагиров Л.Р. Структурообразование керамики из глин, формирующих при обжиге различные минеральные фазы // Строительные материалы. 2015. № 8. С. 68–74. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=24095971> (дата обращения: 26.11.2021).
6. Столбоушкин А.Ю. Метод комплексного исследования переходного слоя ядро-оболочка в керамических матричных композитах полусухого прессования // Строительные материалы. 2019. № 9. С. 28–35. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-774-9-28-35

7. Терехина Ю.В., Талпа Б.В., Котляр А.В. Минералого-технологические особенности литифицированных глинистых пород и перспективы их использования для производства строительной керамики // *Строительные материалы*. 2017. № 4. С. 8–10. DOI: 10.31659/0585-430X-2017-747-4-8-10
8. Яценко Н.Д., Зубехин А.П. Научные основы инновационных технологий керамического кирпича и управление его свойствами в зависимости от химико-минералогического состава сырья // *Строительные материалы*. 2014. № 4. С. 28–31. URL: http://rifsm.ru/u/f/fin_04_14.pdf (дата обращения: 26.11.2021).
9. Biffi G. Book for the production of ceramic tiles. Faenza Editoriale, 2003. 376 p.
10. Salakhov A., Morozov V., Eskin A., Ariskina R., Ariskina K., Gumarov A., Pasyunkov M. The investigation of raw materials and ceramic tiles, produced at the factory "Lasselsberger" in UFA. *Revista QUID (Special Issue)*. 2017. 746-752 p.

FEFU: SCHOOL of ENGINEERING BULLETIN. 2022. N 1/50

Building Materials and Productswww.dvfu.ru/en/vestnikis

Original article

<https://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-1/73-80>

Khorina A., Shelkovnikova T., Baranov E.

ALLA V. KHORINA, Postgraduate Student, alla.purik@mail.ru,
<https://orcid.org/0000-0003-2788-4742>TATIANA I. SHELKOVNIKOVA, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor,
tschelk@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8857-3190>EVGENY V. BARANOV, Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, baranov.evg@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6431-0345>*Voronezh State Technical University*

Voronezh, Russia

Evaluation of the phase composition of a ceramic shard of high-strength building ceramics

Abstract: High-strength building ceramics are characterized by increased shard density, compressive strength and frost resistance, which affect the durability of products. Materials with such properties are porcelain stoneware and clinker bricks. Based on the analysis of the phase composition of these materials, an attempt to predict rational temperature regimes and formulations that ensure the achievement of such properties in building ceramics has been made. The analysis of the phase composition showed the presence of both amorphous and crystalline phases in the compared samples, represented by β -quartz, mullite, β -cristobalite, leucite and hematite, as well as some other minerals.

Keywords: high-strength ceramics, X-ray phase analysis, porcelain stoneware, clinker, physical and mechanical characteristics

For citation: Khorina A., Shelkovnikova T., Baranov E. Evaluation of the phase composition of a ceramic shard of high-strength building ceramics. *FEFU: School of Engineering Bulletin*. 2022;(50):73-80. (In Russ.). <https://doi.org/10.24866/2227-6858/2022-1/73-80>

Contribution of the authors: A.V. Khorina – conducting the experimental studies, systematization and description of the results; T.I. Shelkovnikova – defining the goal and objectives of the study, analysis and generalization of the experiments' results; E.V. Baranov – processing and analysis of the results of experimental tests, drafting the recommendations.

The authors declare no conflicts of interests.

REFERENCES

1. Abdrakhimov V., Abdrakhimova E. The relationship of the phase composition and durability of ceramic bricks older than eight hundred years on the example of the Kazan Kremlin. *Glass and ceramics*. 2015;(2):34-38.
2. Zubekhin A., Averchenko A., Yatsenko N. Dependence of porcelain stoneware strenght on its phase compositon. *Construction materials*. 2014;(8):30-33.

- URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21836252> – 26.11.2021.
3. Zubekhin A., Yatsenko N., Filatova E., Bolyak V., Verevkin K. Ceramic bricks based on various clays: phase composition and properties. *Construction materials*. 2010;(11):47-49. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15506117> – 26.11.2021.
 4. Kingery U. Introduction to ceramics. Moscow, Stroyizdat, 1967. 500 p.
 5. Salakhov A., Tagirov L. Structure formation of ceramics from clays forming various mineral phases during firing. *Construction materials*. 2015;(8):68-74. URL: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=-24095971> – 26.11.2021.
 6. Stolboushkin A. Method of complex investigation of the core-shell transition layer in ceramic matrix composites of semi-dry pressing. *Construction materials*. 2019;(9):28-35. DOI: 10.31659/0585-430X-2019-774-9-28-35
 7. Terekhina Yu., Talpa B., Kotlyar A. Mineralogical and technological features of lithified clay rocks and prospects of their use for the production of building ceramics. *Construction materials*. 2017;(4):8-10. DOI: 10.31659/0585-430X-2017-747-4-8-10
 8. Yatsenko N., Zubekhin A. Scientific foundations of innovative technologies of ceramic bricks and management of its properties depending on the chemical and mineralogical composition of raw materials. *Construction materials*. 2014;(4):28-31. URL: http://rifsm.ru/u/f/fin_04_14.pdf – 26.11.2021.
 9. Biffi G. Book for the production of ceramic tiles. Faenza Editoriale, 2003. 376 p.
 10. Salakhov A., Morozov V., Eskin A., Ariskina R., Ariskina K., Gumarov A., Pasyunkov M. The investigation of raw materials and ceramic tiles, produced at the factory "Lasselsberger" in UFA. *Revista QUID (Special Issue)*. 2017. 746-752 p.