

Баранов Е.В., канд. техн. наук, доц.,
Шелковникова Т.И., канд. техн. наук, доц.
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
Хорина А.В., инженер-технолог
ООО «Воронежская керамика»

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА СВЕТЛЫХ ТОНОВ*

baranov.evg@mail.ru

Повышение качества и расширение цветовой гаммы лицевого кирпича для отечественной архитектуры является весьма актуальной задачей. Перспективой в этом направлении является технология получения лицевого кирпича широкой цветовой палитры путем объемного окрашивания. В статье представлены основные факторы, оказывающие влияние на формирование цвета и свойств керамического кирпича. Рассмотрены процессы, происходящие при осветлении керамического черепка за счет введения в шихту беложгущейся глины и мела.

Ключевые слова: объемное окрашивание, керамический кирпич светлых тонов, суглинок, беложгущаяся глина, мел.

Повышение спроса на изделия стеновой архитектурно-строительной керамики обусловлено тем, что лицевой кирпич позволяет разнообразить и оригинально украсить фасады и интерьеры зданий. Одним из важных параметров, определяющих спрос на лицевой керамический кирпич, является его внешний вид: цвет, форма и фактура поверхности [1–4]. В связи с этим целесообразно рассмотреть за счет каких физико-химических процессов керамический кирпич приобретает свой характерный красный цвет в процессе обжига и какими видами добавок возможно его расширить в желаемом направлении.

На формирование цвета и основных свойств керамического черепка оказывают влияние:

- химический состав исходного сырья;
- состав и виды добавок;
- температура, режим и среда обжига.

Химический состав суглинков и глин, применяемых для производства керамического кирпича, как правило, представлен следующими основными оксидами: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O . Наибольшее влияние на формирование типичного красного цвета керамического кирпича оказывает Fe_2O_3 . Тонкодисперсные железистые примеси, в зависимости от содержания их в сырье, придают обожженному керамическому черепку цвет в окислительной среде – от кремового и бледно-розового до вишнево-красного, в восстановительной среде - до сине-зеленоватого и при большом содержании оксидов железа даже черного [1–4].

В качестве объекта исследований использовался суглинок месторождения Верхняя Хава Воронежской области, химический состав представлен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав суглинка месторождения Верхняя Хава Воронежской области

Массовые доли оксидов, %							
SiO_2	Al_2O_3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$	CaO	MgO	$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$	потери при прокаливании	Σ
64,3	12,9	3,8	6,4	3,8	0,3	8,7	100

Из суглинка месторождения Верхняя Хава с нормальной формовочной влажностью изготавливали образцы плитки, а также кубы с ребром 5 см. Образцы высушивали до постоянной массы при температуре 105 °С, а затем обжигали при максимальной температуре 1050 °С.

Для определения минералогического состава керамического черепка естественной окраски выполнен рентгенофазовый анализ на приборе ДРОН 4-07. На основании РФА определены основные минералы, образующиеся в керамическом черепке которые представлены

в табл. 2 с указанием естественного цвета минерала.

Установлено, что окрашивание керамического черепка в красные тона происходит в основном за счет образующего гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), а также возможно окрашивание стеклофазы в более темные (бурые) тона за счет растворения железа в стеклофазе.

Для осветления керамического черепка необходимо либо уменьшить содержание гематита, либо перевести Fe_2O_3 в расплав с образованием стекол светлых тонов, либо перевод Fe_2O_3 в бесцветные соединения [1–5].

Таким образом, зная химический состав (в частности содержание оксидов железа), можно спрогнозировать цвет будущего изделия, а

регулируя количественное содержание оксида железа получить изделия различных цветовых оттенков.

Таблица 2

Основные минералы, образовавшиеся в керамического черепке в процессе обжига

Наименование минерала	Цвет минерала
Кварц	Бесцветный
Анортит	Бесцветный или слабоокрашенный
Муллит	Бесцветен, примесями Fe ₂ O ₃ может окрашиваться и принимать буровато-красный оттенок
Гематит	От кроваво-красного до черного
Фаялит	Оливково-зеленый
Кристаллит	Бесцветный
Тридимит	Бесцветный
Кордиерит	Бесцветный, серовато-голубой, фиолетово-синий, реже желтовато-белый или бурый
Различные виды легкоплавких стекол	В зависимости от преобладающих ионов

На сегодняшний день особым интересом среди потребителей пользуется кирпич именно светлых оттенков (персиковый, соломенный, бежевый).

Для изучения процессов осветления керамического черепка в состав дополнительно вводили:

- беложгущуюся (латненскую ЛТ-0) глину в количестве от 30 до 50 %;

- мел, из расчета соотношения Fe₂O₃/CaO равного 0,3 и 0,2

Добавка светложгущейся глины в количестве 10 % существенно не влияет на окраску образцов, но увеличение ее содержания в исходном составе до 30–50 % способствует значительному осветлению изделий от оранжевого до темно-кремового, что обусловлено уменьшением содержания оксида железа в шихте.

При увеличении содержания латненской глины до 30–50 % происходит увеличение прочности при сжатии с 21,5 МПа при 0 % содержании латненской глины до 25–27,5 МПа. Водопоглощение снижается с 12,1 % до 9,4 %, а общая усадка увеличивается с 10 % при 0 % содержании латненской глины до 13,5 % при содержании латненской глины 50 %.

Снижение водопоглощения объясняется уплотнением керамического черепка за счет более интенсивного спекания глинистых частиц, содержащихся в латненской глине в большем количестве, при этом количество открытых пор уменьшается.

Красящее действие оксидов железа значительно ослабляется при наличии в глине карбонатных примесей. Так, по данным Г.А. Калантара [1–4], обожженный черепок в зависимости от соотношения Fe₂O₃/CaO

приобретает от розового до светло-желтого (табл. 3).

Таблица 3

Окрашивание керамических масс в зависимости от соотношения Fe₂O₃/CaO

Соотношение Fe ₂ O ₃ /CaO, в % не менее	Цвет черепка
0,4	Розовый
0,3	Желтый
0,2	Светло-желтый

Расчет необходимого количества мела для получения предполагаемого цвета производился по известной формуле:

$$И = (A_{ж-г} - M_{ж-и} \cdot A_{к-г}) / 0,4 M_{ж-и} \quad (1)$$

где И – добавка известняка (мела) к глине, %; A_{ж-г} – содержание Fe₂O₃ в глине, %; A_{к-г} – содержание CaO в глине, %; M_{ж-и} – необходимое отношение Fe₂O₃/CaO; 0,4 – условно принятое содержание CaO в известняке в долях единицы.

Для получения желтого цвета керамического черепка (соотношение Fe₂O₃/CaO = 0,3) необходимое количество мела составило 13,3 % сверх 100 % суглинка, а для получения керамического черепка светло-желтого цвета (Fe₂O₃/CaO = 0,2) необходимое количество мела составило 28,75 % сверх 100 % суглинка.

Влияние мела на процессы окрашивания керамических изделий оценивали на образцах кубах при введении мела в количестве 13,3 % и 28,75 %. Обожженные образцы стали значительно светлее, чем без мела, и приобрели цвет от оранжевого до желтого. Рентгенофазовый анализ позволил установить основные минералы в полученном керамическом черепке (рис.1, табл.3).

Как показали экспериментальные исследования, введение в шихту мела способствует осветлению керамического

черепка. При этом существенно снижается железосодержащая фаза гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Небольшое содержание гематита обуславливает появление розовых (кремовых) и оранжевых тонов в окраске образцов. Ввод в шихту мела вызывает образование новых кристаллических соединений: волластонита ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), анортита ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), в меньшем количестве мелилита ($\text{Ca}_2(\text{Al, Mg, Si})\text{Si}_2\text{O}_7$), имеющих светлую окраску. Эти кальциевые соединения и придают изделиям светлую окраску. С другой стороны, ввод в шихту мела обеспечил более интенсивное образование стеклофазы в черепке, при этом процесс осветления керамического

черепка усиливается не только при обогащении его объема светлыми силикатами кальция, но также в результате вовлечения значительной массы красящих оксидов железа в сложные алюмосиликатные комплексы, бесцветные или с малоинтенсивной окраской, такие например, как мелилит, имеющего белый или бледно-желтый цвет [1–4]. Таким образом, смена красно-коричневых цветов на желтые в керамических изделиях при добавлении мела объясняется снижением содержания гематита и образованием светлоокрашенных минералов и стекол.

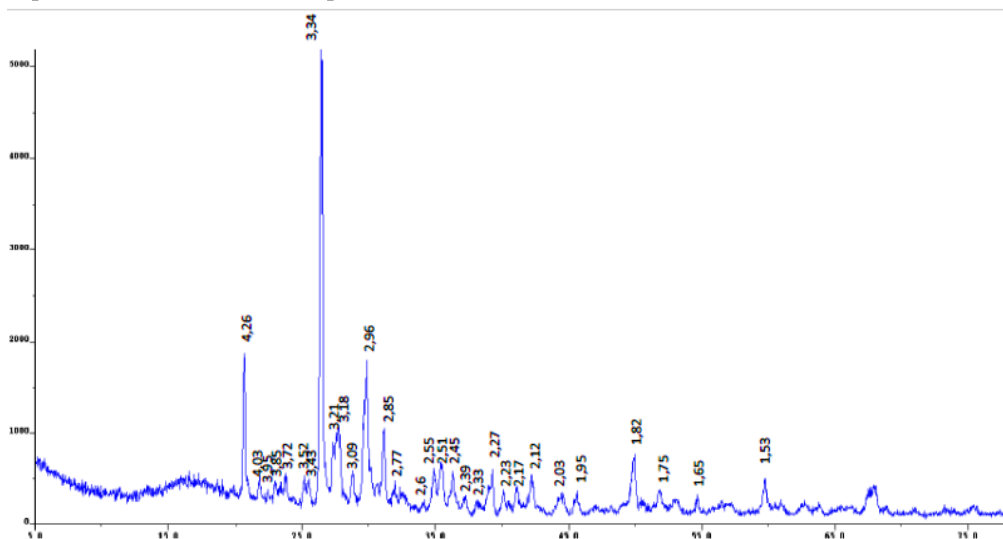


Рис. 1. Рентгенограмма обожжённых образцов при введении в шихту 28,75 % мела

Таблица 3

Минералогический состав керамического черепка при введении в шихту 28,75 % мела

Наименование минерала	Химическая формула	Цвет минерала	Межплоскостных расстояний, Å
Кварц	SiO_2	Бесцветный	4,26; 3,34; 2,45; 2,28; 2,23; 2,12; 1,812
Анортит	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Бесцветный или слабоокрашенный	3,2 ; 2,95; 2,83; 2,51 ; 1,837
Волластонит	$\beta \text{Ca}(\text{Si}_3\text{O}_9)$	Бесцветный, белый или серо-белый	3,88; 3,52; 3,31; 3,09; 2,96; 2,55; 2,47; 2,33; 2,3; 2,18; 2,01; 1,83
Мелилит	$\text{Ca}_2(\text{Al, Mg, Fe, Si})\text{Si}_2\text{O}_7$	Белый, бледно-желтый, реже зеленовато-желтый, красно-бурый, серый	3,71; 3,074; 2,86; 2,45; 2,4; 2,3; 2,04; 1,828
Муллит	$3 \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$	Бесцветен, примесями Fe_2O_3 может окрашиваться и принимать буроватокрасный оттенок	5,41; 3,42; 2,9; 2,69; 2,54; 2,29; 2,12
Гематит	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	От кроваво красного до черного	3,65; 2,69; 2,51; 2,2; 1,84
Фаялит	Fe_2SiO_4	Оливково-зеленый	3,7; 2,85; 1,75
Кристаллит		Бесцветный	4,03; 3,13; 2,83; 2,48; 2,112
Различные виды легкоплавких стекол		В зависимости от преобладающих ионов	

Установлено, что при введении в шихту мела в количестве 13,3 % прочностные

показатели возрастают с 21,5 МПа без добавки до 27 МПа, а при введении мела в количестве

28,75 % с 21,5 МПа без добавки до 23,1 МПа. При этом при практически не измененной общей усадке, средняя плотность снижается, а водопоглощение при введении в шихту мела в количестве 13,3 % увеличивается до 14,6 %, при введении мела в количестве 28,75 % до 17,5 %.

Увеличение прочностных показателей обусловлено с одной стороны тем, что СаО в тонко дисперсном состоянии при температуре более 1000 °С является сильным плавнем и образует силикатные или алюмосиликатные расплавы, что оказывает положительное влияние на спекание и соответственно на повышение прочности, с другой стороны увеличение прочностных показателей можно объяснить появлением новообразованного волластонита, который отсутствует в обожженных образцах без добавки мела. Однако при введении в шихту мела снижается средняя плотность и возрастает водопоглощение, что вызвано увеличением количества открытых пор. Это объясняется тем, что при периодической диссоциации СаСО₃ образуется большое количество углекислого газа, который дополнительно поризует систему.

**Работа выполнена при использовании оборудования Центра коллективного пользования Воронежского ГАСУ им. Ю.М. Борисова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Альперович И.А. Новое в технологии лицевого керамического кирпича объемного окрашивания // Строительные материалы. №7. 1993. С. 5–9.
2. Зубехин А.П., Голованова С.П., Яценко Н.Д. и др. Спектроскопические и кристаллохимические основы белизны и цветности силикатных материалов // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2007. № 5. С. 40–43.
3. Зубехин А.П., Яценко Н.Д., Веревкин К.А. Влияние окислительно-восстановительных условий обжига на фазовый состав оксидов железа и цвет керамического кирпича // Строительные материалы. №7. 2011. С. 8–11.
4. Столбоушкин А.Ю. Улучшение декоративных свойств стеновых керамических материалов на основе техногенного и природного сырья // Строительные материалы. №8. 2013. С. 24–29.
5. Щербинин А.Р., Суркова Е.В., Пурик А.В., Баранов Е.В. Особенности формирования цвета и свойств керамического кирпича в процессе обжига // Материалы IX всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов, аспирантов, молодых ученых «Энергия молодых – строительному комплексу». Братск: Из-во БрГУ. 2015. С. 81–85.

Baranov E.V., Shelkovnikova T.I., Khorina A.V.

THE FEATURES OF THE PRODUCTION OF A CERAMIC BRICK OF LIGHT TONES

Improving of the quality and expanding the color range of a face brick for domestic architecture is a very important task. The prospect in this direction is the technology of producing a face brick of a wide variety by three-dimensional coloring. The article presents the main factors influencing the colour formation and the features of a ceramic brick. The processes occurring during the clarification of a ceramic crock by introducing white-burning clay and chalk in the mixture are examined.

Key words: *three-dimensional coloring, ceramic brick of light tones, loam, white-burning clay, chalk.*

Баранов Евгений Владимирович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
Адрес: Россия, 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, д. 84.
E-mail: baranov.evg@mail.ru

Шелковникова Татьяна Иннокентьевна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии строительных материалов, изделий и конструкций
Воронежский государственный архитектурно-строительный университет
Адрес: Россия, 394006, Воронеж, ул. 20 лет Октября, д. 84.
E-mail: tschelk@mail.ru

Хорина Алла Владимировна, инженер-технолог.
ООО Воронежская керамика
Адрес: Россия, 394038, г. Воронеж, ул. Конструкторов 31
E-mail: alla.purik@mail.ru