

М. А. КРАШЕНИННИКОВ**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДОВ КАЛЬЦИЯ
В ЛЕГКОПЛАВКОМ СЫРЬЕ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО ИЗДЕЛИЯ****STUDY OF THE INFLUENCE OF CALCIUM OXIDES IN LIGHT-FUSION RAW
MATERIALS ON THE PROPERTIES OF A CERAMIC PRODUCT**

Одна из главных проблем современной строительной керамики на основе легкоплавкого сырья – повышенное содержание оксида кальция (CaO) в шихте. Такое отклонение от нормативных значений технологических параметров производства приводит к дефектам – недожог/пережог, дутики, рыхлость, низкая прочность. Режим обжига, параметры формования, внесение добавок, подготовка сырья – факторы решения данной проблемы. Исследованы алексеевская легкоплавкая глина и ярмышский (Узбекистан) лёссовидный суглинок, графически смоделировано разрушение структуры образца при впитывании влаги из воздуха CaO , построены диаграммы зависимости температуры обжига на прочность при сжатии, выведено влияние формования и тонкости помола сырья на прочность при сжатии и характер образования дефектов керамики.

Ключевые слова: оксид кальция (CaO), легкоплавкое сырьё, керамический кирпич, лёссовидный суглинок, изотермическое дискретное сканирование, дутики, дефекты кирпича

Введение. В условиях современного рынка становятся востребованными и постепенно развиваются крупногабаритные стеновые блоки и облицовочные штучные керамические изделия. Для облегчения и удешевления конструкций, а также повышения теплозащитных характеристик, изделия производят пористыми или с техническими отверстиями. Для керамических стеновых блоков и поризованных облицовочных кирпичей более всего используется смесь легкоплавких глин с тугоплавкими и огнеупорными глинами, с добавлением модифицированных техногенных отходов и кремнезёмистых добавок. Важные аспекты – эксплуатация без отказа и срок службы – зависят от множества факторов, куда входят состав и режим обжига. Известно, что высокое содержание оксида кальция (CaO) может вызывать ряд дефектов в изделиях, например дутики (включения оксида кальция в керамике). Современные производители строительной керамики из легкоплавкого сырья, такие как АО «Самарский комбинат керамических материалов», сталкиваются с проблемой содержания каль-

One of the main problems of modern building ceramics based on low-melting raw materials is the increased CaO content in the charge. This deviation from the normative values of the technological parameters of production leads to defects - underburning / overburning, quirks, looseness, low strength. Firing mode, molding parameters, addition of additives, preparation of raw materials are the factors for solving this problem. The Alekseevsk low-melting clay and the Yarmysh (Uzbekistan) loess-like loam were investigated, the destruction of the sample structure upon absorption of moisture from the CaO air was graphically modeled, the diagrams of the dependence of the firing temperature on the compressive strength were plotted, the influence of molding and the fineness of grinding of raw materials on the compressive strength and the nature of the formation of ceramic defects was derived.

Keywords: CaO , low-melting raw materials, ceramic bricks, loess-like loam, isothermal discrete scanning, durtik, brick defects

ция в сырье выше значений, необходимых для получения однородных изделий на имеющемся оборудовании. Узкий интервал спекания даёт пережог изделий с остекловыванием изделий внутри печи по краям кладки, а по центру недожог с рыхлой структурой. Крупные, но непрореагировавшие частицы кальция в любом из случаев могут привести к образованию дутика.

Актуальность. CaO в легкоплавком сырье переходит в алюминаты и силикаты кальция [1, 2] и прочие соединения в узком интервале температур, крупные его частицы не полностью реагируют с другими глинистыми оксидами. Для разрешения данной проблемы различными исследователями применялись методы тонкого помола сырья, введение шамота тонкого помола [3], алюминийсодержащие добавки, повышение температуры обжига до 1300 °С. Изменение режима формования оказывает влияние на рост прочности и режим обжига, что будет исследоваться в данной работе. В работе использовано два типа сырья – характерная для Самарской области легкоплавкая глина (Алексеевского месторождения) с содержанием CaO

10–20 % и ярмышский (Узбекистан) лёссовидный суглинок с содержанием СаО 16,5 %. Влияние СаО на характеристики изделий, такие как прочность при сжатии, прочность на изгиб, водопоглощение, морозостойкость и другие, требует уточнений и может быть исследовано с помощью изотермического дискретного сканирования (далее – ИДС).

Теоретическая часть. При обжиге СаО взаимодействует с SiO_2 и Al_2O_3 , образуя силикаты и алюминаты кальция, для легкоплавкого сырья в диапазоне 1000–1100 °С. Однако образование первичной стекловидной фазы начинается при 870 °С, первый экзотермический эффект, связанный с образованием муллита, – при 1050 °С, второй – начиная с 1150 °С. Температура обжига, время выдержки, плотность упаковки частиц после формования, размер частиц и их конфигурация будут определяющими факторами включения СаО в реакцию спекания. Непрореагировавший СаО поглощает влагу из воздуха, расширяется в объёме и тем самым разрушает керамическое тело. Крупные включения СаО реагируют не по всему объёму зерна, а только на поверхности, в результате образуется дутик. Более мелкие частицы СаО при недожоге не превращаются в более устойчивые

к влаге соединения и потому разрушают керамическое тело локально, раздвигая более крупные частицы, разрывая механическую связь между ними, в результате создаётся эффект рыхлости. СаО в шихте уменьшает интервал спекания и после интервала спекания помогает образовать большое количество расплава, что способствует остекловыванию образца.

Задачи исследования. 1. Определить влияние количества СаО на прочность при сжатии образцов из легкоплавкого сырья. 2. Определить влияние факторов формования и помола на прочность при сжатии. 3. Смоделировать разрушение керамической структуры под воздействием СаО.

Практическая значимость. Определение параметров обжига, количества добавок и регулирование прочих факторов могут помочь с проблемой кальция в легкоплавком глинистом сырье.

Результаты экспериментальных исследований. Были сформованы при давлении 90 и 40 МПа цилиндрические образцы диаметром 8 мм из алексеевской легкоплавкой глины и ярмышского лёссовидного суглинка (табл. 1, 2), затем обожжены при температуре 1000–1100 и 870–1150 °С соответственно.

Таблица 1

Химический состав лёссового суглинка месторождения Ярмыш, Узбекистан

% содержания в смеси										
SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	СаО	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	п.п.п.	Σ
52,75	11,92	0,56	3,91	16,52	2,70	0,49	2,33	1,43	7,38	100,00

Таблица 2

Химический состав типичной легкоплавкой глины Самарской области

% содержания в смеси									
SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	СаО	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Σ
55-65	9-13	3-7	0,4-0,7	6-12	2-3	1-2	1-2	0,1-0,7	100

После изотермического обжига образцы были испытаны на прочность при сжатии. При длительном хранении образцов из лёссовидного суглинка было отмечено, что сразу после остывания керамическое тело образца плотное, твёрдое. Спустя около десяти суток образец становится рыхлым, рассыпчатым и уже не подлежит испытаниям на прочность. Данная особенность была характерна для образцов, обожжённых при 870–1100 °С. Отмечено, что при температуре около 1100 °С образцы более длительное время сохраняли свои характеристики (рис. 1).

На рис. 1 представлена фотография перемолотого образца из лёссовидного суглинка, на которой хорошо различаются зёрна кварца –

полупрозрачные, чаще крупные, и частицы оксида кальция – белые, непрозрачные. Крупные частицы покрыты смесью прочих оксидов – Al_2O_3 и плавней.

Образцы, обожжённые при 1150 °С, сохраняли свои характеристики полностью, но остекловывались (рис. 2).

На рис. 2 показана фотография поверхности образца из лёссовидного суглинка, обожжённого при 1150 °С, где хорошо видна стекловидная структура, характерная как для поверхности образца, так и для внутреннего объёма. Данный эффект связан с резким переходом кальция при спекании легкоплавкой смеси выше 1100 °С в расплав. Влияние СаО существенно уменьшает интервал спекания

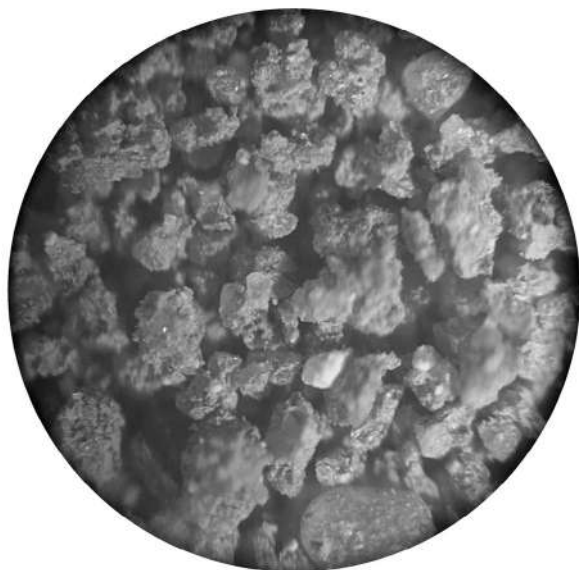


Рис. 1. Фотография порошка из лёссовидного суглинка, обожжённого при 950 °С, сделанная с помощью микроскопа с 8-кратным увеличением

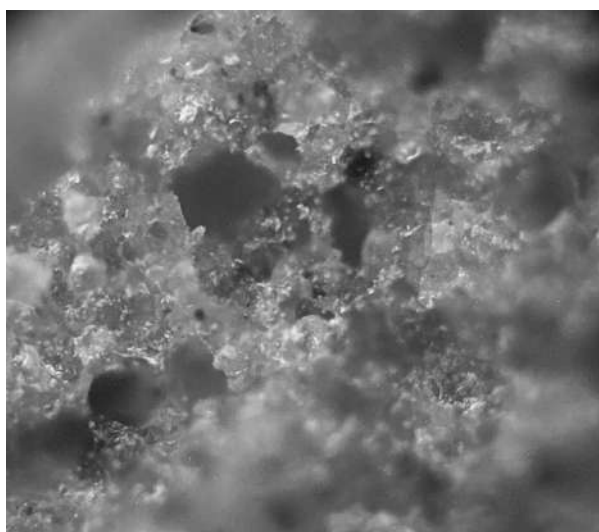


Рис. 2. Фотография образца из лёссовидного суглинка, обожжённого при 1150 °С, сделанная с помощью микроскопа с 10-кратным увеличением

сырья, что характеризует резкий переход состояния при температуре от 1100 до 1150 °С. Оплавление и деформация изделия, связанные с образованием большого количества расплава при обжиге выше 1100 °С для легкоплавких шихт с содержанием кальция от 8 %, были отмечены и авторами работ [4, 5]. При обжиге ниже 1100 °С CaO почти не реагирует с другими частицами, что видно на фотографии. На это влияет доля плавней в шихте [6] и тонкость помола самого CaO [7]. Следует отметить, что

для образцов, спечённых при 1100 °С и менее, CaO, впитывая влагу из воздуха и увеличиваясь в объёме, разрушал связи между соседними зёрнами. При этом образцы из перемолотого сырья с просевом через сито 0,063 показывали более равномерное разрушение образца. После просева было определено, что частицы кальция заметно меньше частиц кварца, хотя перед просевом были сопоставимы по размерам. Это объясняется тем, что частицы кварца, являясь более твёрдыми, дополнительно растирают более мягкие частицы. Поэтому частицы монооксида кальция распределены по всему образцу и его разрушение будет характеризоваться всем его объёмом, что показано на модели (рис. 3).

На рис. 3 показано, как увеличивающиеся в объёме частицы разрушают образец, так как создавшиеся мостики связей являются непрочными и неэластичными, хрупкими, представлены плавнями и тонкодисперсным Al_2O_3 и, что хорошо видно на рис. 3 справа, разрываются, покрывая тонким слоем частицы кварца.

Только тонкий помол и гомогенизация не решают полностью проблему производства высокомарочного кирпича из лёссовидного суглинка. Распределённый по всему объёму CaO уже не приводит к дутикам, лучше реагирует с другими оксидами за счёт повышения удельной площади поверхности частиц. Для его вовлечения требуется более плотная упаковка и управление режимом обжига. Для этого проведено формование при 40 МПа и обжиг [8, 9].

На рис. 4 показано, что прочность растёт скачкообразно с 1000 до 1050 °С, далее в диапазоне температур 1050–1150 °С рост замедляется. В данном случае это связано с экзотермическим эффектом и возможным образованием первичного муллита. При этом, как отмечено выше, водопоглощение, в том числе из воздуха (абсорбция), резко падает начиная с 1100 °С. Это обстоятельство и рост прочности в диапазоне 1100–1150 °С связаны с участием CaO в термохимической реакции с другими оксидами [10]. В алексеевской легкоплавкой глине содержится меньше CaO, и подобная абсорбция не наблюдалась при аналогичном обжиге.

На рис. 5 видны скачки прочности в узком интервале температур, что характерно для термохимических эффектов: 1030 °С – образование первичного муллита, 1090 °С – реакция кальция. Формование глины и суглинка проводилось при разных значениях давления, и были выявлены следующие зависимости:

1. Для лёссовидного суглинка тонкого помола (сито 0,063) плотность упаковки (диапазон давления 0–300 МПа) не имеет значения для реакции CaO и дальнейшего дефекта разрушения образца.

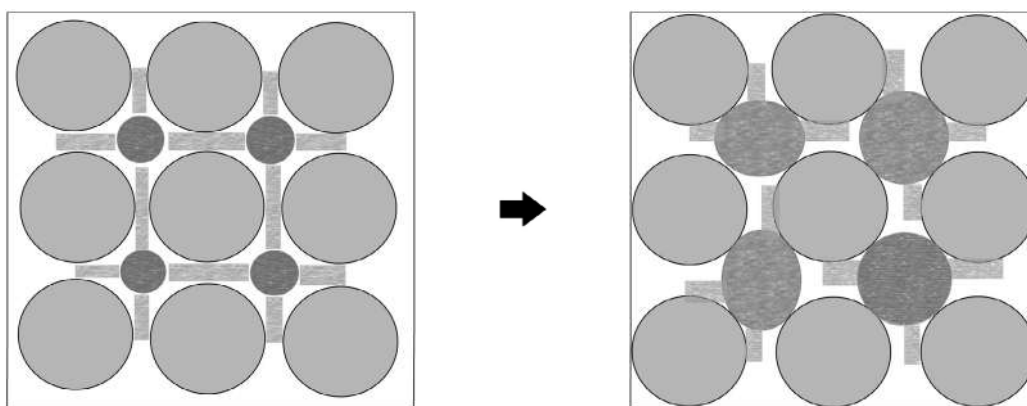


Рис. 3. Этапы гидратации СаО посредством абсорбции и разрушение образца (слева – остывший после обжига образец, справа – образец спустя неделю; большие светлые круги – частицы кварца, тёмные круги между ними – частицы кальция, светлая штриховка между всеми кругами – мостики из плавней и прочих оксидов)

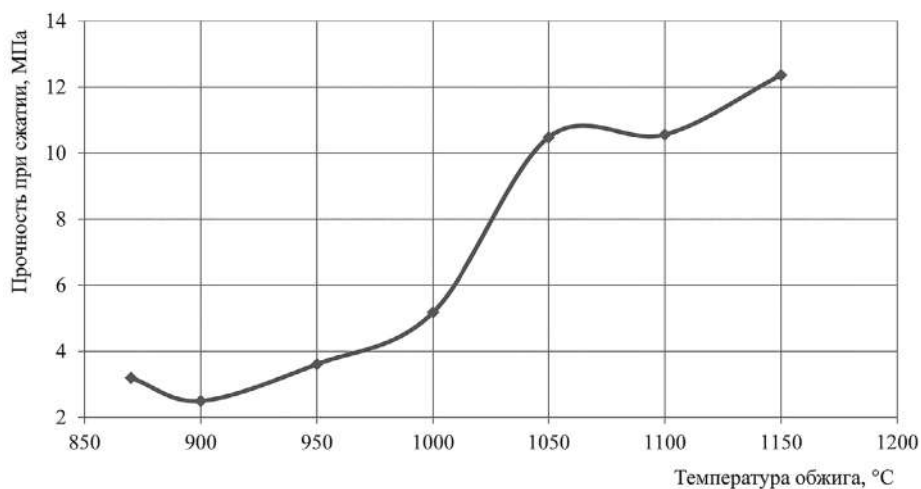


Рис. 4. Влияние температуры обжига на прочность при сжатии ярмышского лёссовидного суглинка, сформованного при давлении 40 МПа

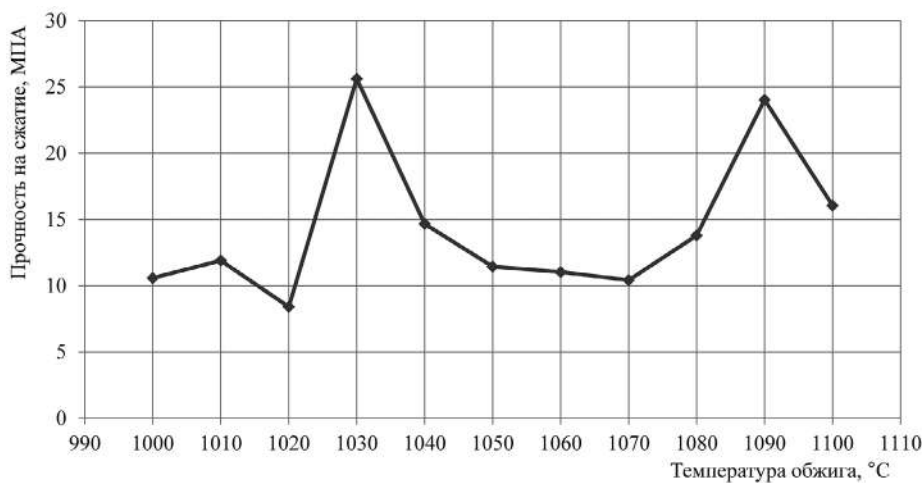


Рис. 5. Влияние температуры обжига на прочность при сжатии образцов из алексеевской глины, формованных при давлении 90 МПа

2. Для алексеевской глины давление при формовании меняет прочность тенденциально, т. е. термоэффекты сохраняются, но при меньшем давлении проявляются меньше.

Выводы. 1. Для ярмышского лёссовидного суглинка температура обжига от 1090 °С при тонком помоле и формовании при 40 МПа включает в процесс спекания СаО. СаО, не прореагировавший при обжиге, поглощает влагу из воздуха и разрушает керамическое тело.

2. Непрореагировавшие частицы СаО в керамическом теле, тонкость помола сырья влияют на характер дефектов/разрушений: крупные, локально расположенные частицы СаО приведут к дутикам; пылеватые частицы, равномерно распределённые по объёму, приведут к разрыхлению образца и нарушению механических связей. Давление формования влияет на силу термохимического эффекта, но не влияет на его профиль.

3. Уменьшение количества СаО в сырье уменьшает влияние негативных эффектов абсорбции – дутиков и рыхлого разрушения при эксплуатации, что доказано в исследованиях на алексеевской глине.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Проявление структурного и фазового разнообразия силикатов в керамических материалах / Т.З. Лыгина, Н.И. Наумкина, В.А. Гревцев, О.М. Ильичева // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 6. С. 213–217.

2. Синтез керамических облицовочных материалов в системе СаО – SiO₂ / Э.М. Никифорова, Р.Г. Еромасов, Д.А. Гриценко, Е.Н. Осокин, В.Ю. Таскин // Современные проблемы науки и образования. 2012. № 4. С. 114–118.

3. Исследование технологических и эксплуатационных свойств керамических масс на основе лёссовидных суглинков / С.А. Монтаев, Б.Т. Шакешев, К.С. Батырханов, Н.М. Туржанов // Наука и техника Казахстана. 2007. № 4. С. 54–57.

4. Рациональные способы массоподготовки сырья в технологии стеновой керамики компрессионного формования / А.Ю. Столбоушкин, Г.И. Стороженко, А.И. Иванов, В.А. Сыромьясов, Д.В. Акст // Construction materials. 2016. № 4. С. 26–30.

5. Саяхов Р.И., Салахов А.М. Влияние добавки оксида кальция на свойства керамики на основе глины Хлыстовского месторождения // Вестник Казанского технологического университета. 2013. № 23. С. 54–56.

6. Яценко Н.Д., Вильбицкая Н.А., Яценко А.И. Формирование структуры и свойств эффективной стеновой керамики на основе отходов металлургического производства // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. 2019. № 2 (202). С. 43–47.

7. Влияние дисперсности непластичных компонентов керамических масс на спекание и свой-

ства строительной керамики / А.Е. Бурученко, В.И. Верещагин, С.И. Мушарапова, В.К. Меньшикова // Construction materials. 2015. № 8. С. 64–67.

8. Крашенинников М.А. Определение параметров формования и обжига клинкерного кирпича из лёссовидного суглинка [Электронный ресурс] // Традиции и инновации в строительстве и архитектуре: сб. статей 77-й Всероссийской научно-технической конференции. Архитектура и градостроительство. Самара: СамГТУ, 2020 (дата обращения: 16.03.2021).

9. Котляр В.Д., Терёхина Ю.В., Котляр А.В. Методика испытания камневидного сырья для производства стеновых керамических изделий компрессионного формования // Construction materials. 2014. № 4. С. 24–27.

10. P093 Grinding of alumina ceramics: Influence of difference coolant supply. Hirose, Suguru & Nuriya, Takahiko & Tashiro, Tetsuya. // The Proceedings of Conference of Kansai Branch. 2015. 511 с.

REFERENCES

1. Lygina T. Z., Naumkina N. I., Grevcev V. A., Il'icheva O. M. Manifestation of the structural and phase diversity of silicates in ceramic materials. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2010, no.6, pp. 213-217. (in Russian)

2. Nikiforova Je.M., Eromasov R.G., Gricenko D.A., Osokin E.N., Taskin V.Ju. Synthesis of ceramic facing materials in the CaO - SiO₂ system. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya* [Modern problems of science and education], 2012, no.4, 114 p. (in Russian)

3. Montaev S.A., Shakeshev B.T., Batyrhanov K.S., Turzhanov N.M. Investigation of the technological and operational properties of ceramic masses based on loess-like loams. *Nauka i tehnika Kazakhstana* [Science and technology of Kazakhstan], 2007, no.4, pp. 54-57. (in Russian)

4. Stolboushkin A.Ju., Storozhenko G.I., Ivanov A.I., Syromjasov V.A., Akst D.V. Rational methods of mass preparation of raw materials in the technology of compression molding wall ceramics. *Construction materials*, 2016, no.4, pp. 26-30. (in Russian)

5. Sajahov R. I., Salahov A. M. Influence of calcium oxide additives on the properties of ceramics on the basis of the Hlystovskogo deposit. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, no. 23, pp. 54-56. (in Russian)

6. Jacenko N. D., Vil'bickaja N. A., Jacenko A. I. Formation of structure and properties of effective wall ceramics on the basis of metallurgical production wastes. *Izvestija vuzov. Severo-Kavkazskij region. Serija: Tehnicheskie nauki* [Proceedings of universities. North Caucasian region. Series: Engineering Sciences], 2019, no.2 (202), pp. 43-47. (in Russian)

7. Buruchenko A.E., Vereshhagin V.I., Musharapova S.I., Men'shikova V.K. Influence of dispersion of non-plastic components of ceramic masses on sintering and properties of building ceramics. *Construction materials*, 2015, no.8, pp. 64-67. (in Russian)

8. Krashennnikov M. A. Determination of parameters of molding and firing of clinker bricks from loess-

like loam. *V sbornike: Tradicii i innovacii v stroitel'stve i arhitekture. Stroitel'nye tehnologii. sbornik statej. Pod redakcij M.V. Shuvalova, A.A. Pishhuleva, A.K. Strelkova* [In the collection: Traditions and innovations in construction and architecture. Construction technologies. Digest of articles. Edited by Shuvalova M. V., Pishhuleva A.A., Strelkova A.K.], 2020, pp. 72-78. (in Russian)

9. Kotljars V.D., Terjohina Ju.V., Kotljars A.V. Testing technique for stone-like raw materials for the production of compression molded wall ceramic products. *Construction materials*, 2014, no.4, pp. 24-27. (in Russian)

10. Hirose, Suguru & Nuriya, Takahiko & Tashiro, Tetsuya. P093 Grinding of alumina ceramics: Influence of difference coolant supply. *The Proceedings of Conference of Kansai Branch*, 2015. DOI: 10.1299/jsmekansai.2015.90.511.

Об авторе:

КРАШЕНИННИКОВ Максим Александрович
исследователь, преподаватель-исследователь
кафедры производства строительных материалов
изделий и конструкций
Самарский государственный технический университет
Академия строительства и архитектуры
443100, Россия, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: maxkra@list.ru

KRASHENINNIKOV Maxim A.
Researcher, Teacher-researcher of the Production of
Building Materials, Products and Structures
Samara State Technical University, Academy of
Construction and Architecture
443100, Russia, Samara, Molodogvardeyskaya, 244
E-mail: maxkra@list.ru

Для цитирования: Крашенинников М.А. Исследование влияния оксидов кальция в легкоплавком сырье на свойства керамического изделия // Градостроительство и архитектура. 2021. Т.11, № 2. С. 56–61. DOI: 10.17673/Vestnik.2021.02.9.

For citation: Krasheninnikov M.A. Study of the Influence of Calcium Oxides in Light-Fusion Raw Materials on the Properties of a Ceramic Product. *Gradostroitel'stvo i arhitektura* [Urban Construction and Architecture], 2021, vol. 11, no. 2, Pp. 56–61. (in Russian) DOI: 10.17673/Vestnik.2021.02.9.