

УДК 691.42

*М.Е. ОРЛОВА, К.А. ЛАПУНОВА, Я.В. ЛАЗАРЕВА,
Академия строительства и архитектуры
Донского государственного технического университета*

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ АРГИЛЛИТОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОЙ ЧЕРЕПИЦЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ

Представлены общие сведения о состоянии сырьевой базы спекающегося глинистого сырья в России. Дана химико-минералогическая характеристика аргиллитов, а также их основные свойства. Указывается, что особенностью химического состава аргиллитов является повышенное содержание Al_2O_3 – от 17 до 23 %, K_2O – от 2,5 до 4,3 % и оксидов железа – от 4 до 7 %. Особенностью минералогического состава аргиллитов является наличие гидрослюд двух видов: изометричной, являющейся аллотигенной составляющей, и удлиненно-пластинчатой, являющейся продуктом катагенетического процесса преобразования монтмориллонита. Присутствуют всегда также каолинит, хлорит, глауконит, кварц, плагиоклазы. Приведены основные требования к дорожному клинкерному кирпичу и к керамической черепице и основные тенденции в производстве данных изделий.

Выявлены зависимости влияния степени измельчения аргиллитов и температуры обжига на прочность, водопоглощение и плотность образцов. Показан их взаимозависимый характер влияния на свойства изделий. Указывается, что за счёт более тонкого измельчения аргиллитов в интервале фракций 0–0,16...0–1,25 мм прочность образцов увеличивается в 1,5–2,5 раза, за счёт увеличения температуры обжига в интервале 900–1100 °С – в 2–4 раза. В принятых интервалах степени измельчения и температуры обжига водопоглощение менее 5 %, необходимое для черепицы, достигается при степени измельчения аргиллитов до фракции 0–0,315 мм и температуре обжига 1000 °С и выше. Водопоглощение менее 2,5 %, необходимое для клинкерного кирпича, достигается при степени измельчения до фракции 0–0,315 мм и температуре обжига 1050 °С и выше.

Дано обоснование перспективности производства черепицы низкотемпературного спекания на основе аргиллитов.

Ключевые слова: керамическая черепица; спекание; степень измельчения; обжиг; прочность.

Для цитирования: Орлова М.Е., Лапунова К.А., Лазарева Я.В. Влияние степени измельчения аргиллитов на свойства керамической черепицы низкотемпературного спекания // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2018. Т. 20. № 2. С. 186–193.

*M.E. ORLOVA, K.A. LAPUNOVA, Ya.V. LAZAREVA
Don State Technical University*

CERAMIC TILE PROPERTIES AFFECTED BY ARGILLITE GRINDING AND BURNING TEMPERATURE

The paper presents general information on the argillous raw material in Russia. It is found that the chemical composition of argillites is characterized by the increased contents of Al_2O_3 , K_2O and iron oxides which vary respectively from 17 to 23 %, from 2.5 to 4.3 %, and from 4 to 7 %. The mineralogical composition of argillite includes hydromica of two types, such as isometric, which is the allotigenic component, and elongated-lamellar produced by a catagenetic process of montmorillonite transformation. The composition also contains kaolinite, chlorite, green earth,

quartz, plagioclase. The main requirements for the road clinker bricks and ceramic tiles are given and the main trends in the production of these products are described.

Dependences are suggested for such sample parameters as strength, water absorption and density and the argillite grinding degree and calcination temperature. It is shown that due to finer argillite grinding within 0–0.16 and 0–1.25 mm, the strength increases by 1.5–2.5 times. Due to the roasting temperature ranging 900 to 1100 °C, it increases by 2–4 times. Within these ranges, the required water absorption of less than 5 %, is achieved with grinding down to 0–0.315 mm fractions and 1000 °C firing temperature and higher. Water absorption of less than 2.5 % required for clinker brick, is achieved with grinding down to 0–0.315 mm fractions and 1050 °C firing temperature and higher. The low-temperature sintering of argillite-based materials is rather perspective for the tile production.

Keywords: ceramic tile; sintering; degree of milling; burning; strength.

For citation: Orlova M.E., Lapunova K.A., Lazareva Ya.V. Vliyanie stepeni izmel'cheniya argillitov na svoistva keramicheskoi cherepitsy nizkoterperaturnogo spekaniya [Ceramic tile properties affected by argillite grinding and burning temperature]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta – Journal of Construction and Architecture. 2018. V. 20. No. 2. Pp. 186–193. (rus)

В последние годы в России наблюдается всё увеличивающийся спрос на дорожный клинкерный кирпич и керамическую черепицу. Эти изделия хорошо известны и широко применяются в странах Европы. Несмотря на появление новых строительных материалов, они прочно удерживают свои позиции на строительном рынке. Это объясняется многими положительными свойствами данных изделий – долговечностью, огнестойкостью, устойчивостью к различным видам коррозии, декоративностью и т. д. В России в настоящее время дорожный клинкерный кирпич выпускают лишь 2 технологические линии небольшой производительности. Также обстоят дела и с керамической черепицей. К данным изделиям предъявляются весьма высокие требования по физико-техническим и декоративным свойствам, достижение которых является достаточно трудной инженерной задачей.

Одним из сдерживающих факторов, препятствующих развитию производства данных изделий, является сырьевая база. Дело в том, что для этого необходимо спекающееся и сильноспекающееся (с водопоглощением менее 2 %) глинистое сырьё, и желателно низкотемпературного спекания, способное «давать» черепок с высокой прочностью. В России запасы таких глин весьма ограничены. В основном они сосредоточены на Украине, и в прошлом многие предприятия в России были ориентированы на сырьевую базу Украины. В связи с этим поиск новой надёжной сырьевой базы для производства клинкерного кирпича и черепицы является весьма важной задачей. Работы, проводимые нами на протяжении последних лет, позволили выявить такое сырьё – аргиллиты. Это глинистые камнеподобные породы, не размокающие в воде, образующиеся в результате уплотнения и эпигенеза глин [1–4]. В переводе с греческого аргиллит означает «argillos» (Αργίλος) – глина и «lithos» – камень. Он широко распространен во многих регионах России и до настоящего времени практически не используется для производства строительной керамики.

Особенностью химического состава аргиллитов является повышенное содержание Al_2O_3 – от 17 до 23 %, повышенное содержание K_2O – от 2,5 до 4,3 % и повышенное содержание оксидов железа – от 4 до 7 %. Практически

всегда в них содержится углефицированная органика – 1–2 %. Особенностью минералогического состава аргиллитов является наличие гидрослюдов двух видов: изометричной, являющейся аллотигенной составляющей, и удлиненно-пластинчатой, являющейся продуктом катагенетического процесса преобразования монтмориллонита. Присутствуют всегда также каолинит, хлорит, глауконит, кварц, плагиоклазы [5, 6].

С учетом камневидной структуры аргиллитов задачей нашего исследования является изучение влияния степени измельчения аргиллитов на основные физико-механические свойства обожженных изделий – водопоглощение, плотность и прочность – применительно к керамической черепице и дорожному клинкерному кирпичу. Согласно ГОСТ 32311–2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения» водопоглощение для кирпича должно быть не более 2,5 %, предел прочности при изгибе – более 7,5 МПа, плотность – более 2100 кг/м³. Для черепицы согласно ГОСТ Р 56688–2015 «Черепица керамическая. Технические условия» предел прочности при изгибе должен быть в зависимости от вида черепицы не менее 6–12 МПа. Черепица должна быть водонепроницаемой и, соответственно, иметь водопоглощение менее 5 %. Производители стараются делать черепицу более прочной, т. к. это позволяет уменьшить ее толщину и, соответственно, вес. Исходя из этих предпосылок нами был разработан и реализован план экспериментов.

Для проведения лабораторно-технологических исследований отбирались пробы аргиллитов наиболее типичных месторождений юга России массой 300–500 кг, не содержащих растительных, почвенных и инородных включений. Отбор представительных проб производился с условием максимально полной характеристики полезного ископаемого исходного месторождения. Пробы при необходимости подсушивались до воздушно-сухого состояния и затем измельчались на щековой дробилке и дезинтеграторе, после чего производился просев до необходимого зернового состава: 0–0,16; 0–0,315; 0–0,63; 0–1,25 мм. Подготовленные таким образом материалы хранились в сухих условиях до использования. При исследованиях руководствовались существующими нормативными документами, общепринятыми методиками и рекомендациями, а также собственно разработанными методиками.

На рис. 1 показана зависимость предела прочности при изгибе обожженных образцов от степени измельчения и температуры обжига для типичных месторождений юга России – Владимировского и Южно-Черевковского. Как видно, обожженные образцы обладают достаточно высокими показателями предела прочности при изгибе с широким диапазоном значений в зависимости от степени измельчения и температуры обжига. Так, для Владимировского месторождения в принятых интервалах степени измельчения и температуры обжига этот показатель изменяется от 6 до 46 МПа, для Южно-Черевковского месторождения – от 8 до 38 МПа. При этом за счёт более тонкого измельчения прочность образцов увеличивается в 1,5–2,5 раза. За счёт увеличения температуры обжига в интервале 900–1100 °С – в 2–4 раза. Разница в приросте прочности для представленных двух месторождений аргиллитов объясняется, на наш взгляд, различной степенью литификации данного сырья.

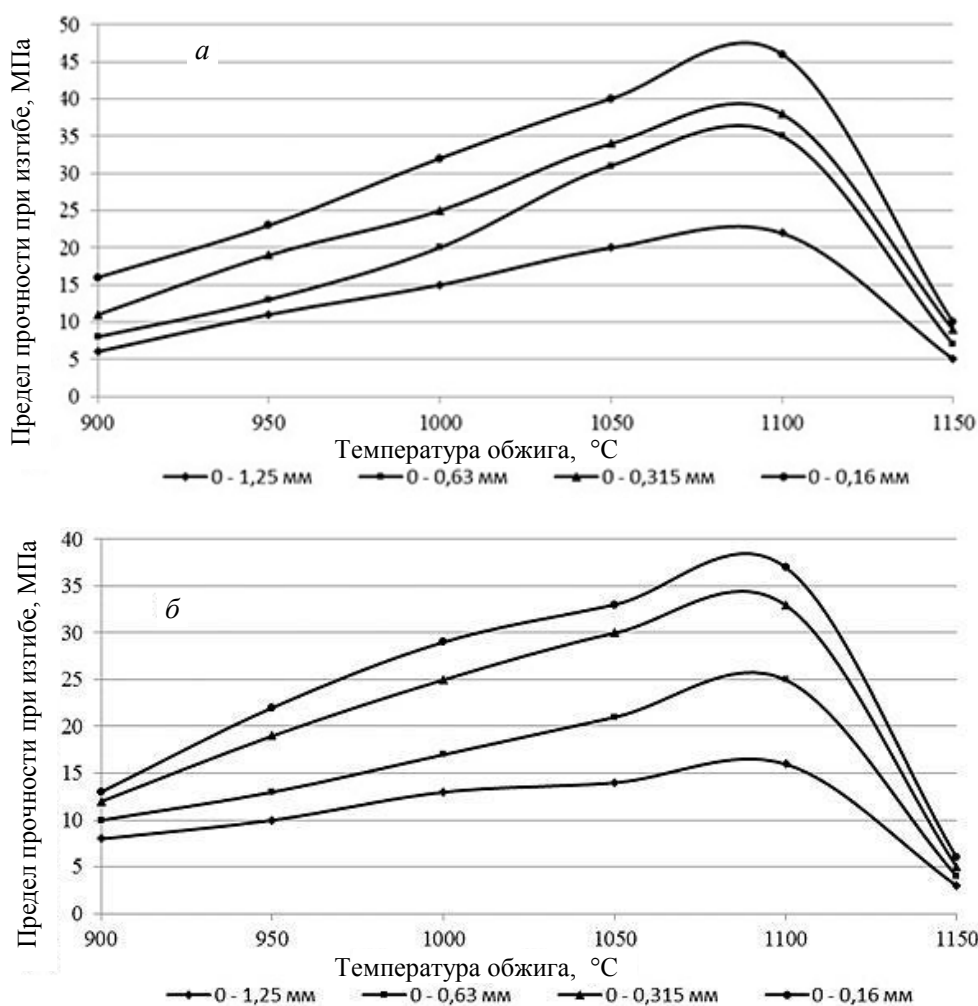


Рис. 1. Зависимость предела прочности при изгибе от степени измельчения и температуры обжига:
 а – Владимировское месторождение; б – Южно-Черевковское месторождение

Увеличение прочности с повышением температуры обжига является закономерным для технологии керамики, ибо температура обжига, так же как и дисперсность частиц керамической массы, являются важнейшими факторами спекания [7–12]. Падение прочности при температуре 1150 °C обусловлено пережогом и, соответственно, вспучиванием и деформацией образцов. Данные дефекты существенно уменьшаются при медленном обжиге в интервале температур 1050–1150 °C. Однако риски появления таких дефектов при температуре обжига выше 1100 °C очень велики. В целом же следует отметить, что обожжённые образцы на основе аргиллитов обладают достаточно высокой прочностью в сравнении с традиционным для стеновой керамики сырьём – суглинками. Уже при температуре обжига 950–1000 °C достигается необходимая для черепицы и кирпича прочность.

Водопоглощение является одним из основных свойств клинкерного кирпича и черепицы. По нему можно косвенно судить о морозостойкости, долговечности, истираемости, водонепроницаемости изделий. На рис. 2 показана зависимость водопоглощения образцов от температуры обжига и степени измельчения исходного сырья для выбранных нами базовых видов аргиллитов. Для других изученных нами месторождений аргиллитов наблюдаются примерно такие же характерные зависимости. Как видно, обожжённые образцы на основе аргиллитов обладают относительно низкими показателями водопоглощения. При этом, помимо особенностей исходного сырья, на водопоглощение оказывают существенное влияние степень измельчения и температура обжига, что является закономерным с учетом основных законов физической химии силикатов [7, 8, 11].

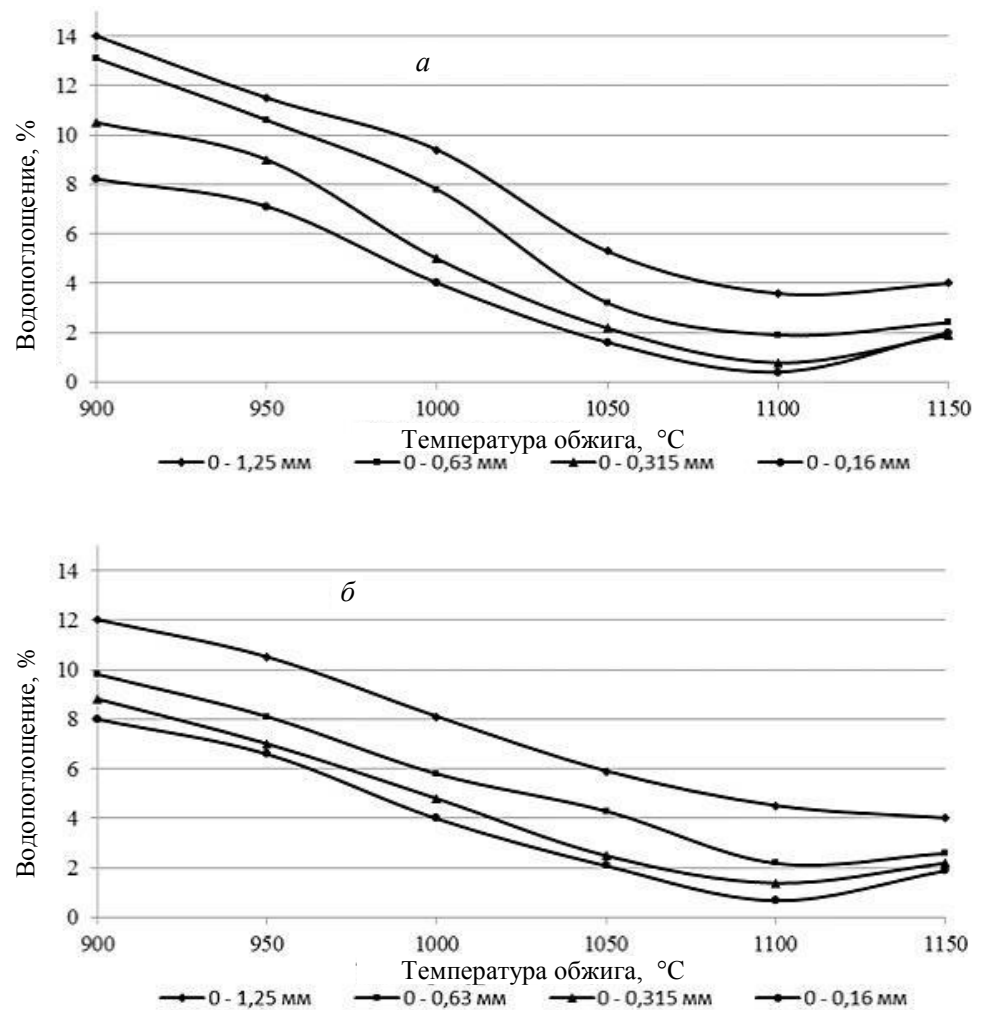


Рис. 2. Зависимость водопоглощения от степени измельчения и температуры обжига: а – Владимировское месторождение; б – Южно-Черевковское месторождение

Для Владимировского месторождения в принятых интервалах степени измельчения и температуры обжига водопоглощение менее 5 %, необходимое для черепицы, достигается при степени измельчения аргиллитов до фракции 0–0,315 мм и температуре обжига 1000 °С и выше. Водопоглощение менее 2,5 %, необходимое для клинкерного кирпича, достигается при степени измельчения до фракции 0–0,315 мм и температуре обжига 1050 °С и выше. Для Южно-Черевковского месторождения эти показатели достигаются при тех же температурах, однако требуется степень измельчения до фракции 0–0,16 мм.

Следует сказать, что мы говорим о верхних предельных значениях водопоглощения. Если учитывать, что лабораторные данные в принципе не совсем должны ориентироваться на предельные показатели, и взять условно среднее значение водопоглощения 1,5 % для дорожного клинкера и 3,5 % для черепицы, то необходимые показатели достигаются при более высоких температурах обжига или более тонкой степени измельчения сырья. При повышении температуры обжига выше 1100 °С наблюдается пережог образцов и небольшое увеличение водопоглощения образцов. Избежать этого возможно только при медленных режимах обжига в интервале температур 1050–1150 °С. Для аргиллитов других месторождений наблюдаются примерно такие же зависимости. Анализируя полученные результаты, можно говорить, что по показателям водопоглощения аргиллиты являются весьма перспективным сырьём для получения клинкерного кирпича и черепицы.

Средняя плотность является регламентируемым показателем только для дорожного клинкерного кирпича. Согласно ГОСТ 32311–2012 «Кирпич керамический клинкерный для мощения» (п. 5.2.1) средняя плотность кирпича должна быть не менее 2100 кг/м³. Этот показатель соблюдается практически в 100 % случаях, если у него водопоглощение менее 4–5 % и нет признаков вспучивания. Плотность абсолютно спёкшегося материала – стекла составляет около 2500 кг/м³, твёрдого фарфора – 2300–2400 кг/м³. Аргиллиты в естественном состоянии являются достаточно плотным материалом – плотность более 2200 кг/м³. Плотность высушенных образцов – около 2000 кг/м³. Средняя плотность черепка также зависит от температуры спекания и степени измельчения и чётко коррелируется с водопоглощением с обратной зависимостью. На рис. 3 показана зависимость средней плотности черепка на основе аргиллитов Южно-Черевковского месторождения от температуры обжига и степени измельчения исходного сырья. Примерно такие же зависимости наблюдаются и для других месторождений аргиллитов. Исключение составляют случаи, когда при температуре обжига выше 1100 °С наблюдается вспучивание образцов и средняя плотность снижается. Вспучивания можно избежать при медленном наборе температуры, но режим обжига индивидуален для каждого конкретного вида сырья. Однако замедление процесса обжига нежелательно в экономическом плане. Более предпочтительным является снижение температуры обжига с помощью различных технологических приёмов и введения добавочных материалов, т. к. температуры до 1050–1100 °С при этом можно достигать в обычных печах (туннельных, камерных, кольцевых) для обжига стеновой керамики без их модернизации.

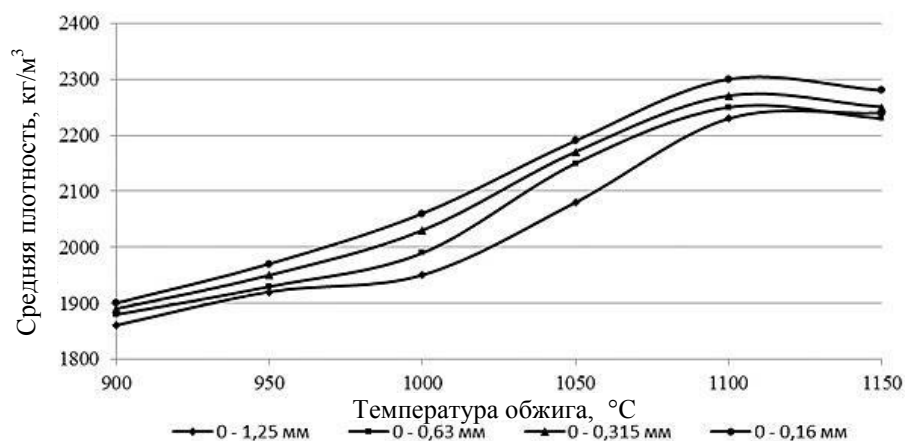


Рис. 3. Зависимость средней плотности от степени измельчения и температуры обжига для Южно-Черевковского месторождения аргиллитов

Результаты проведенных работ позволили сделать вывод о том, что аргиллиты являются весьма перспективным сырьем для производства клинкерного кирпича и керамической черепицы. Выборочные испытания показали, что черепок с водопоглощением менее 5 % является водонепроницаемым, с водопоглощением менее 2,5 % имеет плотность более 2100 кг/м³, истираемость – менее 1,5 г/см² и является кислотостойким. Всё это делает целесообразным проведение дальнейших исследований, направленных на выявление оптимальной технологии производства клинкерного кирпича и черепицы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 2013. 576 с.
- Талпа Б.В., Котляр А.В. Минерально-сырьевая база литифицированных глинистых пород Юга России для производства строительной керамики // Строительные материалы. 2015. № 4. С. 31–33.
- Котляр В.Д., Козлов А.В., Котляр А.В., Терёхина Ю.В. Особенности камневидных глинистых пород Восточного Донбасса как сырья для производства стеновой керамики // Вестник МГСУ. 2014. № 10. С. 95–105.
- Япаскурт О.В. Литология. М.: Академия, 2008. 336 с.
- Котляр А.В., Талпа Б.В., Лазарева Я.В. Особенности химического состава аргиллитоподобных глин и аргиллитов // Строительные материалы. 2016. № 4. С. 10–14.
- Терёхина Ю. В., Талпа Б.В. Котляр А.В. Минералого-технологические особенности литифицированных глинистых пород и перспективы их использования в качестве сырья для производства строительной керамики // Строительные материалы. 2017. № 4. С. 8–10.
- Котляр А.В. Технологические свойства аргиллитоподобных глин при производстве клинкерного кирпича // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. № 2 (55). С. 164–175.
- Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: Высшая школа, 1988. 400 с.
- Jean Sigg. Les produits de terre cuite. Paris: Editions SEPTIMA, 1991. 494 p.
- Alfonso Acocela. Tetti in laterizio. Roma.: Edizioni LATERCONSULT, 1994. 520 p.
- Eberhard Krause. Technologie der Keramik Verlag für Bauwesen. Berlin, 1988. 264 p.
- Litvan G. Detemination of the firing temperature of clay brick // Amer. ceram. soc. bull. 1987. № 4. P. 617–627.

REFERENCES

1. *Osipov V.I., Sokolov V.N.* Gliny i ikh svoistva. Sostav, stroenie i formirovanie svoistv [Clays and their properties. Structure and formation of properties]. Moscow: GEOS Publ., 2013. 576 p. (rus)
2. *Talpa B.V., Kotlyar A.V.* Mineral'no-syr'evaya baza litifitsirovannykh glinistykh porod Yuga Rossii dlya proizvodstva stroitel'noi keramiki [Mineral resources of lithified clay breeds in the South of Russia for ceramics production]. *Stroitel'nye materialy*. 2015. No. 4. Pp. 31–33. (rus)
3. *Kotlyar V.D., Kozlov A.V., Kotlyar A.V., Teriohina U.V.* Osobennosti kamnevidnykh glinistykh porod Vostochnogo Donbassa kak syr'ya dlya proizvodstva stenovoi keramiki [Calcious clay minerals of East Donbass in wall ceramics production]. *Vestnik MGSU*. 2014. No. 10. Pp. 95–105. (rus)
4. *Yapaskurt O.V.* Litologiya [Lithology]. Moscow: Akademiya Publ., 2008. 336 p. (rus)
5. *Kotlyar A.V., Talpa B.V., Lazareva Ya.V.* Osobennosti khimicheskogo sostava agrgillitopodobnykh glin i argillitov [Chemical composition of argillite clays and argillites]. *Stroitel'nye materialy*. 2016. No. 4. Pp. 10–14. (rus)
6. *Terekhina U.V., Talpa B.V., Kotlyar A.V.* Mineralogo-tekhnologicheskie osobennosti litifitsirovannykh glinistykh porod i perspektivy ikh ispol'zovaniya v kachestve syr'ya dlya proizvodstva stroitel'noi keramiki [Mineral and technological properties of lithified clays and their use as raw materials for ceramics production]. *Stroitel'nye materialy*. 2017. No. 2. Pp. 8–10. (rus)
7. *Kotlyar A.V.* Tekhnologicheskie svoistva argillitopodobnykh glin pri proizvodstve klinkernogo kirpicha [Technological properties of claystone-like clays in clinker production]. *Vestnik of Tomsk State University Architecture and Building*. 2016. No. 2. Pp. 164–175. (rus)
8. *Gorshkov V.S., Savel'ev V.G., Fedorov N.F.* Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedinenii [Physical chemistry of silicates and other refractory compositions]. Moscow: Vysshaya Shkola Publ., 1988. 495 p. (rus)
9. *Jean S.* Les produits de terre cuite [Ceramic products]. Paris: Editions Septima, 1991. 494 p.
10. *Acocela A.* Tetti in laterizio [Brick roofs]. Roma: Edizioni Laterconsult, 1994. 520 p.
11. *Krause E.* Technologie der Keramik Verlag für Bauwesen [Ceramic house construction technology]. Berlin, 1988. 264 p.
12. *Litvan G.G.* Determination of the firing temperature of clay brick. *American Ceramic Society Bulletin*. 1987. No. 4. Pp. 617–627.

Сведения об авторах

Орлова Марина Евгеньевна, магистр, Академия строительства и архитектуры Донского государственного технического университета, 344022, Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, 162, marina.nekrasova.96@list.ru

Лапунова Кира Алексеевна, канд. техн. наук, доцент, Академия строительства и архитектуры Донского государственного технического университета, 344022, Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, 162, keramik_kira@mail.ru

Лазарева Яна Владимировна, ст. преподаватель, Академия строительства и архитектуры Донского государственного технического университета, 344022, Ростов-на-Дону, ул. Социалистическая, 162, yana-cherevkova@yandex.ru

Authors Details

Marina E. Orlova, MSc, Don State Technical University, 1, Gagarin Sq., 344000, Rostov-on-Don, Russia, marina.nekrasova.96@list.ru

Kira A. Lapunova, PhD, A/Professor, Don State Technical University, 1, Gagarin Sq., 344000, Rostov-on-Don, Russia, keramik_kira@mail.ru

Yana V. Lazareva, Senior Lecturer, Don State Technical University, 1, Gagarin Sq., 344000, Rostov-on-Don, Russia, yana-cherevkova@yandex.ru