

Керамические материалы.

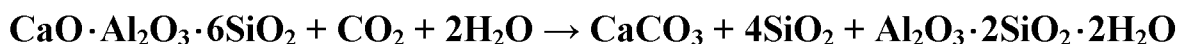
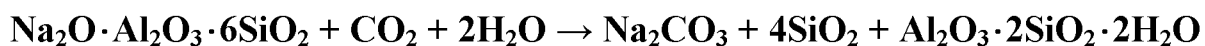
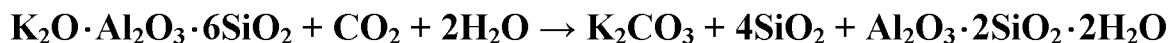
К керамике обычно относят материалы, получаемые путем *спекания* порошкообразных неорганических веществ (или природных высокодисперсных материалов, таких как глины). Под спеканием понимают термическое омоноличивание материала при температурах ниже точки плавления.

По структуре керамику подразделяют на *грубую* (керамический и силикатный кирпич, часть огнеупоров) и *тонкую* (фарфор, фаянс). Первая характеризуется крупнозернистой, неоднородной в изломе структурой, вторая – однородной мелкозернистой структурой. Различают также *пористую* керамику (пористость 5 – 30%), к которой относятся, в частности, кирпич, фаянс, керамическая плитка, и *компактную* керамику (пористость ниже 5%), представленную фарфором, керамогранитом и некоторыми другими материалами.

Большинство распространённых керамических изделий получают на основе глины. Глины – природные пластичные алюмосиликатные гидрофильные горные породы.

В природе алюмосиликаты составляют до 50% земной коры, и встречаются в основном в виде кристаллических алюмосиликатов – полевых шпатов, или слоистых – слюд. Наибольшее распространение имеют минералы альбит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), ортоклаз ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) и анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$):

Медленное взаимодействие полевых шпатов с углекислым газом и водой, называют выветриванием, в результате которого и образуются основные компоненты глин, основным из которых является **каолинит** (**каолин**):



Таким образом, глина – это каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), чаще всего в смеси с песком, известняками (CaCO_3 , MgCO_3), оксидами и гидроксидом железа, невыветрившимися примесями полевых шпатов.

Глины с большим содержанием оксида кремния (SiO_2) называют суглинками, с большим содержанием CaCO_3 и MgCO_3 – мергели. «Жирные» глины содержат много каолина, «тощие» – много примесей. Белые глины почти не содержат соединений железа.

Каолин является гидрофильным веществом, поэтому глина способна поглощать значительное количество воды и при этом заметно увеличиваться в объеме и массе. Вода, содержащаяся в объеме глины, обеспечивает скольжение частиц, и поэтому появляется пластичность. В смеси с определенным количеством воды глины образуют пластичную массу, способную принимать любую форму и сохранять ее при высыхании. Каолин имеет пластинчатое строение кристаллов, плотная укладка которых в слоях глины придает им свойство водонепроницаемости.

Керамический (глиняный, красный) кирпич.

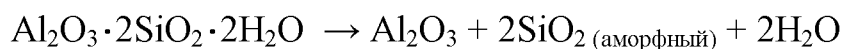
Сырьем для производства кирпича являются суглинки или «тощие» глины разнообразного состава, содержащие, всегда три основных фракции: глинистая, песчаная и карбонатная. Первая образована каолинитом ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), и обеспечивает пластичность теста. Вторая, состоящая, из кварцевого песка, наоборот, является непластичным компонентом и обеспечивает сохранение формы кирпича в процессе сушки и обжига. Третья, содержащая, известняк (CaCO_3 с примесью MgCO_3), вносит значительный вклад в образование пористости кирпича.

После размола, увлажнения, формования и сушки сырые кирпичи обжигают при температурах до $950 - 1000^\circ$, как правило, в печах туннельного типа. При этом в различных температурных зонах происходят следующие процессы:

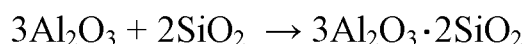
- а) до 200° – удаление свободной и межслоевой воды глины;

б) 300 – 350° – выгорание органических веществ, содержащихся в сырье или введенных специально с целью повышения пористости кирпича;

в) 600 – 800° – окончательное обезвоживание и разрушение кристаллических решеток глинистых минералов:



г) 950 – 1000° – реакции между твердыми продуктами разложения глины, завершающиеся образованием муллита:



В общем виде реакцию образования муллита из каолинита можно записать следующим образом:



Вследствие относительно невысокой температуры обжига, образование муллита происходит не полностью. Оставшийся аморфный кремнезем частично кристаллизуется. Содержащиеся в сырье карбонаты разлагаются при 600 – 900°, образующиеся оксиды кальция и магния реагируют с кремнеземом и глиноземом, образуя силикаты и алюминаты. Гидроксид железа, входящий в состав глины, в результате обжига превращается в гематит Fe_2O_3 , результатом чего является красная окраска кирпича.

Таким образом, минералогический состав обожженного кирпича складывается из муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), кварца (SiO_2), гематита (Fe_2O_3), а также алюминатов и силикатов кальция и магния, частично в виде стекла.

Пористость полнотелого кирпича обычно составляет 8 – 13%, что, с одной стороны, позволяет ему сохранять достаточную прочность (5 – 15 МПа), а с другой – придает ему заметные теплоизоляционные свойства. По своим химическим свойствам кирпич является инертным материалом, в частности, по отношению к воде и кислотам.

Обожженный при более высоких температурах кирпич называют клинкером. От обычного кирпича он отличается высокой твердостью и прочностью, главным образом, вследствие пониженной пористости и

повышенного содержания стеклообразной фазы. Недостатком его является плохое сцепление с цементным вяжущим.

Керамическая черепица.

Один из древнейших материалов для устройства кровли зданий получают обжигом при $900 - 1200^{\circ}$ предварительно отформованных из пластичной «жирной» глины и полностью медленно высушенных на воздухе черепичных пластинок.

Основными компонентами обожжённой черепицы являются муллит ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и гематит (Fe_2O_3), придающий ей характерный рыже-красный цвет.

Фарфор.

Фарфор является представителем тонкой непористой керамики, непроницаемой для воды и газов. Изделия из фарфора находят широчайшее применение в быту и народном хозяйстве, в том числе и в строительстве (санитарно-технические изделия, электроизоляторы и т.д.).

Фарфор получают из сырьевой смеси, состоящей из глинистого компонента (каолин и белая глина), обеспечивающего необходимый химический состав материала и пластичность сырьевой массы, кварцевого песка (структурообразующий компонент) и полевого шпата, в основном, калийсодержащего ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Количественные соотношения компонентов различаются для разных типов фарфора, но «классическая» формула предполагает соотношение $2 : 1 : 1$. После тонкого измельчения и перемешивания компонентов с водой производят формование изделия – полуфабриката с последующей сушкой и обжигом.

Для массивных фарфоровых изделий санитарно-строительного и электротехнического назначения обычно применяют однократный обжиг при температурах $1320 - 1400^{\circ}$. Предварительно поверхность изделия обычно покрывают тугоплавким глазурным составом (например, водной суспензией

каолина, полевого шпата и мела), в результате обжига образующим на поверхности изделия *глазурь* – тонкую стеклообразную пленку, повышающую механическую прочность и улучшающую внешний вид изделия. Выпускают также изделия из неглазурованного фарфора, называемого *бисквитом*.

При обжиге фарфоровых масс до $1000 - 1100^{\circ}$, происходят примерно те же процессы, что и при обжиге кирпича, включая разложение каолинита и образование муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). При дальнейшем нагревании, при 1150° начинается плавление полевого шпата с образованием вязкого расплава. С ростом температуры количество жидкой фазы увеличивается, в ней растворяется значительная часть кристаллов кварца и муллита. К моменту достижения максимальной температуры обжига 1400° , массовая доля жидкой фазы, как правило, превышает 50%.

После охлаждения эта жидкая фаза превращается в стеклообразную матрицу состава $x\text{K}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$. Содержание этой *стеклофазы* в фарфоре, применяемом в промышленности и строительстве, составляет до 60%, она цементирует кристаллические фазы фарфора, к которым относятся муллит (15 – 30%) и кристаллический SiO_2 (14 – 22%). Пористость фарфора, образованная замкнутыми пузырьками газов, образовавшихся при разложении примесей в сырье, составляет менее 4 – 6%.

Кроме твёрдого, производят также мягкий фарфор, содержащий значительно больше стеклофазы (до 85%) и применяемый, в основном, как художественно-декоративный материал. При изготовлении некоторых его сортов в качестве плавня (вещества, обеспечивающего образование расплава – жидкой фазы), вместо полевого шпата используют мел (севрский фарфор), фосфат кальция (английский фарфор) или нефелиновый сиенит (технический мягкий фарфор). Высокое содержание плавней в сырьевой смеси позволяет снизить температуру обжига мягкого фарфора до $1200 - 1300^{\circ}$.

Благодаря своей компактной структуре, фарфор отличается повышенной плотностью ($2,4 - 2,5 \text{ г/см}^3$) и прочностью (например, на сжатие $450 -$

700 МПа, на изгиб 60 – 140 МПа). В отличие от пористой керамики, при ударе он издает звонкий, долго не затухающий звук. Вследствие отсутствия открытой пористости, его водопоглощение практически равно нулю. По своим химическим свойствам фарфор характеризуется высокой стойкостью к воде и кислотам, но постепенно разрушается плавиковой кислотой (водный раствор HF) и горячими растворами щелочей.

Фаянс и керамическая плитка.

По составу сырья и способу получения близким к фарфору материалом является фаянс, относящийся к пористой керамике. Фаянс, как и фарфор, белого или почти белого цвета, однако он мягче, царапается сталью, легче ломается, обладает значительным водопоглощением и газопроницаемостью, поэтому в большинстве случаев его покрывают глазурью.

Сырьевая смесь для производства фаянса состоит из каолина, белой глины, кварца и плавня, но количество последнего значительно меньше, чем в фарфоровых смесях (3 – 20%), и в его состав, наряду с полевым шпатом или вместо него, включаются *карбонатные породы* (мел, доломит). Температура первого обжига составляет 1200 – 1300°, затем изделие покрывают глазурным составом и вновь обжигают, уже при более низкой температуре (1050 – 1150°).

В составе фаянса стекловидной фазы значительно меньше, чем в фарфоре (20 – 25%) и она не заполняет все пространство между кристаллами муллита и кварца (SiO_2), оставляя место для значительного количества пор (до 30% по объему), в основном, открытых. Тем не менее, изоляция пор глазурью и достаточная для многих целей прочность (на сжатие до 80 МПа) позволяет широко применять в строительстве фаянсовые сантехнические изделия.

По своим свойствам, составу и структуре к фаянсу приближается облицовочная *керамическая плитка*. Так же, как и другие изделия из

керамики, керамическая плитка прочна, легко моется, гигиенична, огнеупорна, и в некоторых своих видах морозостойка. Благодаря этим преимуществам, она является практически незаменимым материалом при строительстве или ремонте. Плитка используется для облицовки стен и полов, каминов, бассейнов, для защиты фасадов и цоколей, покрытия тротуаров – иными словами, для химической и механической защиты, а также для декорирования поверхностей, эксплуатирующихся в самых разных условиях.

Сырьем для производства керамической плитки являются смеси, сходные с сырьевыми смесями для получения фаянса. После формования прессованием и последующей сушки, плитки обжигаются при $1000 - 1050^{\circ}$ с получением пористого (пористость до 10%) материала – бисквита. Затем на поверхность бисквита наносят глазурный состав, в основе которого – легкоплавкое силикатное стекло, содержащее, как правило, оксиды свинца, бора, алюминия и щелочных металлов. Затем плитку подвергают второму обжигу при температуре $1100 - 1150^{\circ}$, в результате которого глазурь закрепляется на поверхности плитки. Полученная плитка не обладает большой поверхностной прочностью и используется, в основном, для внутренней облицовки помещений. Вместе с тем, глазурь достаточно стойка к воздействию бытовых моющих средств, используемых для чистки керамики.

Плитка *однократного обжига* предназначена как для облицовки стен, так и для укладки на пол. Некоторые ее виды являются морозостойкими и, соответственно, позволяют применять этот вид плитки снаружи помещений. Весь процесс ее изготовления происходит за один цикл обжига при температуре $1200 - 1250^{\circ}$, причем глазурный состав наносится сразу после сушки на еще не обожженную плитку. В результате обжига основа приобретает высокую твердость и на ней закрепляется глазурь, образуя с плиткой прочное единое целое. От плитки двойного обжига такая плитка отличается большей плотностью и прочностью, низким водопоглощением

(<3%) и морозостойкостью, а также более износостойкой и химически стойкой глазурью.

Керамический гранит – это неглазурованная керамическая плитка одинарного обжига, морозоустойчивая и очень прочная. Сырьевая смесь, из которой получают плитки керамического гранита, состоит из глины, кварцевого песка, полевого шпата и красящих пигментов. Обжиг производят при температуре 1200 – 1300⁰, при этом завершаются важнейшие процессы образования муллита и насыщения расплава полевого шпата кремнеземом – SiO₂ и глиноземом – Al₂O₃. Сырьевая смесь спекается, образуя монолит. В результате после охлаждения получается очень прочный, твердый и химически стойкий непористый материал с водопоглощением ниже 0,05%. Он может быть использован для облицовки любых типов поверхностей (стены, пол, тротуар) как внутри помещений, так и снаружи.