

**Долговечность керамических материалов  
возрастом более 100 лет**

К. т. н. Е. С. Абдрахимова<sup>1</sup> (✉), д. т. н. В. З. Абдрахимов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева», г. Самара, Россия

<sup>2</sup> ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

УДК 666.3:678.019.3(495)

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ  
С ДОЛГОВЕЧНОСТЬЮ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА  
КРЕПОСТНОЙ СТЕНЫ ГОРОДА САЛОНИКИ (ГРЕЦИЯ)  
ВОЗРАСТОМ БОЛЕЕ 1000 ЛЕТ**

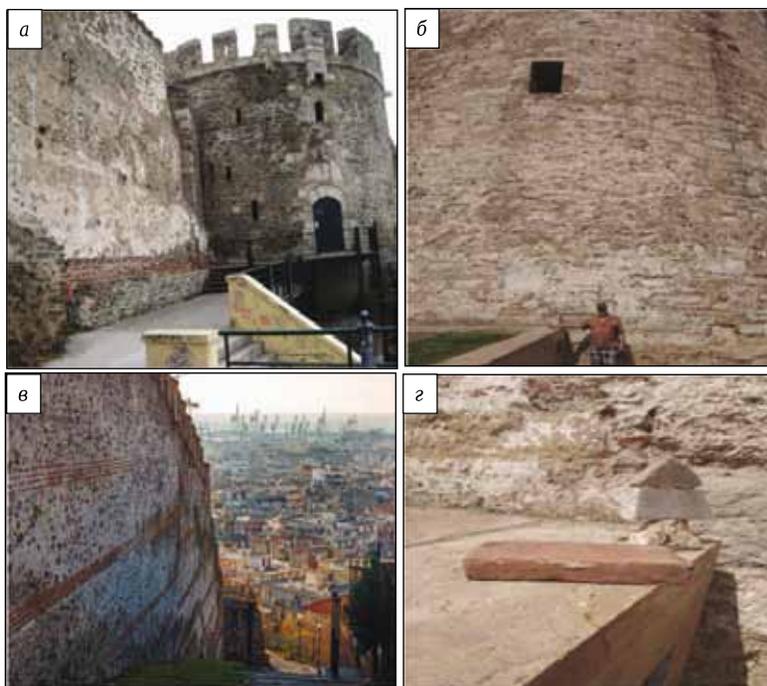
Исследованы химический и фазовый составы керамического материала (плинфы) крепостной стены г. Салоники (Греция) возрастом более 1000 лет. Результаты поэлементного состава материала указали на повышенное содержание в образцах углерода — 9,50 %. Это свидетельствует о введении в сырец топлива, что позволяет не только повысить пористость керамического материала, но и способствует его равномерному спеканию, а при повышенном содержании оксидов щелочей ( $R_2O > 4\%$ ) — образованию стеклофазы до 1000 °С.

**Ключевые слова:** крепостная стена, Греция, фазовый состав, плинфа, анортит, гематит, диопсид.

**ВВЕДЕНИЕ**

**В** настоящее время проблемы долговечности сооружений и зданий, а также снижение затрат на их капитальный ремонт приобретают особое значение [1]. Структура керамических изделий с необходимыми эксплуатационными свойствами формируется в процессе обжига в результате фазовых превращений [2]. Поэтому в технологии керамических материалов фазовым превращениям, происходящим при разных температурах обжига, уделяется особое внимание, так как именно они определяют главным образом долговечность и эксплуатационные свойства полученных изделий [3].

Крупный портовый город Салоники более 23 веков играет большую роль в жизни не только Греции, но и всего Балканского полуострова. Укрепление оборонительными крепостными стенами (рис. 1, а, б) про-



**Рис. 1.** Крепостная стена: а — крепостная стена и сторожевая башня; б — сторожевая башня; в — керамический пояс; г — плинфа

✉  
Е. С. Абдрахимова  
E-mail: 3375892@mail.ru

изошло сразу после его основания царем Македонии Кассандром в 315 году до н. э.

Сегодняшний вид крепостных стен города Салоники (см. рис. 1, а, б) является результатом строительных и восстановительных работ, проведенных с IV века до н. э. до периода турецкого

владычества. Высота стен протяженностью 8 км достигала в среднем 10–12 м; в некоторых местах по периметру стена была двойной. Стены шириной 4,60 м построены из камня, опоясанного через каждые 2–3 м слоями керамического материала (рис. 1, в). В качестве керамического материала использовалась плинфа (рис. 1, з) [4].

Плинфа — тонкий обожженный кирпич, который применялся в строительстве и имел самую различную форму и довольно внушительные размеры: в Древнем Риме 500×550×450 мм, в Византии, Греции и Древней Руси 300×350×25 мм.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Поэлементный анализ керамических образцов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM 6390A фирмы Jeol, Японии. Основные технические характеристики микроскопа: разрешение до 3 нм; изображение во вторичных и отраженных электронах; увеличение 5 – 300000-кратное; ускоряющее напряжение от 0,5 до 30 кВ; максимальный диаметр образца до 150 мм.

Фазовый состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (Cu K<sub>α</sub>-излучение, β-фильтр). Условия съемки дифрактограмм: U = 35 кВ, I = 20 мА; съемка в интервале углов 2θ от 10 до 60°; детектор 2 град/мин. ИК-спектры поглощения получены на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы были приготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидный и поэлементный химический состав керамической плинфы приведен в таблице.

Повышенное содержание углерода в керамическом материале (9,50 %, см. таблицу) свидетельствует о введении в сырец топлива. Это не только повышает пористость материала, но и способствует его равномерному спеканию, а при повышенном содержании оксидов щелочей (R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4,87 %, см. таблицу) и оксида железа (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,08 %) — образованию стеклофазы до 1000 °С. На рис. 2 показаны поля стеклофазы, начало плавления кварца бипирамидального габитуса и пористость.

Повышение реакционной способности жидкой фазы в керамических материалах по отношению к их тугоплавким составляющим дает возможность интенсифицировать процесс спекания. Это позволяет уменьшить расход топлива [5]. По

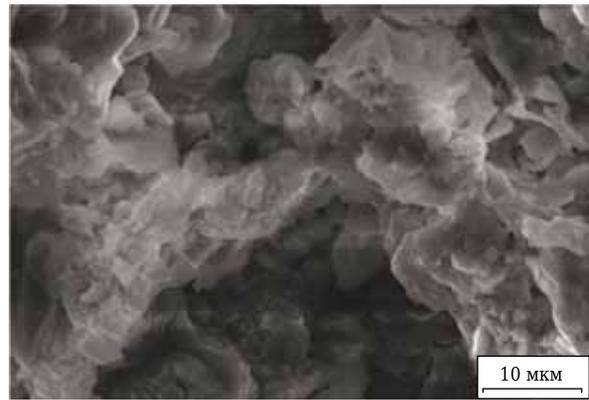


Рис. 2. РЭМ-электронное фото керамической плинфы: стеклофазы и пористость

данным Б. И. Виноградова [6], первоначально расплав появляется на границе частиц разного химического состава за счет образования легкоплавких эвтектик, основой которых являются K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Коэффициент преломления SiO<sub>2</sub> равен 1,46, а стеклофазы плинфы 1,58, что свидетельствует об образовании в исследуемом материале щелочно-железистого стекла.

Результаты рентгенофазового анализа образцов керамической плинфы показаны на рис. 3. В образцах обнаружены анортит, диопсид, волластонит, кристобалит, кварц и стеклофаза, что подтверждают также данные ИК-спектров (рис. 4).

Анортит — полевой шпат CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub> является конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам [7]. Этот алюмосиликат полиморфен; кроме анортита известны еще его две неустойчивые модификации [7]. В составе неметаллических материалов встречается только у устойчивой модификации, температура плав-

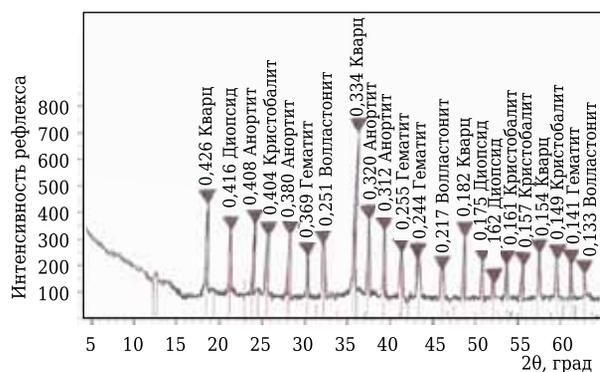


Рис. 3. Рентгенограмма образца керамической плинфы

### Химический состав плинфы, %

Поэлементный состав										Оксидный состав						
C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R <sub>2</sub> O	Δm <sub>тнк</sub> *
9,50	37,24	2,19	1,83	12,85	24,09	1,16	1,54	4,25	4,37	45,64	18,33	7,08	9,04	3,02	4,87	12,02

\* R<sub>2</sub>O = Na<sub>2</sub>O + K<sub>2</sub>O.

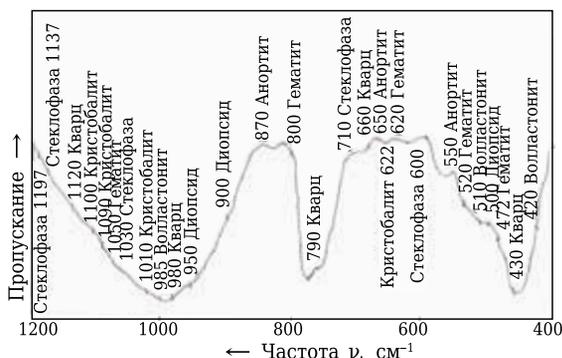


Рис. 4. ИК-спектры керамической плинфы

ления 1550 °С. Формирование кристаллических новообразований анортита и его влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе описывается крайне редко. В публикации [8] приводятся данные о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамических изделий, полученных на основе традиционных природных глин при обжиге в интервале 1000–1100 °С. Рост прочности керамических изделий авторы связывают с образованием анортита.

*Диопсид* относится к группе пироксенов, кристаллизуется в моноклинной сингонии, химическая формула  $CaMg(Si_2O_6)$ . Обычно диопсид включает примеси железа, марганца, алюминия, хрома, ванадия, титана. Твердость диопсида по шкале Мооса 5,5–6,0, плотность 3,25–3,55 г/см<sup>3</sup>, материал огнеупорен, не плавится до 1300–1400 °С. Применение диопсида в композиции с легкоплавкими глинами предполагает формирование при температуре обжига 1050 °С высокопрочной строительной керамики, отвечающей повышенным требованиям [9]. Авторы работы [9] при сравнении микроснимков композиции на основе легкоплавкой глины и диопсида, обожженной при 900 и 1050 °С, установили, что края частиц диопсида в образце, обожженном при 1050 °С, оплавлены, следовательно, диопсид на этой стадии реагирует с продуктами дегидратации глинистого вещества. При температуре обжига композиции 900 °С диопсид еще не вступает во взаимодействие с продуктами распада глинистых масс и существует как отдельная фаза. Опыт применения диопсидовых пород в производстве строительной керамики показал эффективность их использования в массах для строительных материалов [9].

*Гематит* является самым низкотемпературным оксидом железа и поэтому может образовываться в области низких температур (< 500 °С) [7]. При 550 °С происходят потеря магнитных свойств гематита и изменение его кристаллической решетки, что связано с переходом β-фазы в устойчивую α-форму. Гематит в керамических

материалах способствует образованию железистого стекла, которое снижает их пористость и повышает механическую прочность.

*Волластонит* — метасиликат кальция  $\beta-CaO \cdot SiO_2$ , полиморфен, кристаллизуется в двух модификациях — α и β [10–12]. Высокотемпературную α-модификацию называют псевдоволластонитом, а собственную волластонит — его низкотемпературная β-модификация. По мнению авторов публикаций [10–13], волластонит создает плотный каркас, препятствующий изменению прежнего объема, т. е. заметно снижает напряжения и усадку керамических изделий.

Установлено [5, 14], что превращения кремнезема не происходят по схеме Феннера. Первой ступенью превращения кварца всегда является не тридимит, а кристобалит. Образовавшийся за счет кремнезема в стабильной области из тридимита (870–1470 °С) кристобалит отличается от β-кристобалита отсутствием оптической изотропии. Он был назван Д. С. Белянкиным метакристобалитом [15]. По мнению И. С. Кайнарского [16], кристобалит в зависимости от температуры образования метакристобалита может находиться во внешней бесструктурной форме (при 1000–1250 °С) и в чешуйчатой форме (при 1250–1450 °С). Скорость образования кристобалита как промежуточной фазы значительно больше, чем скорость последующего превращения метастабильного кристобалита в тридимит.

Установлено [14, 17, 18], что превращения  $SiO_2$ , содержащегося в глинистом сырье, зависят от химического и минерального составов глин. Объемный эффект при переходе α-кварца в α-кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [5, 14, 17–19]. В разрыхленных и дефектных, а также аморфных соединениях твердофазные реакции протекают быстрее благодаря ускоренной само- и гетеродиффузии [19].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поэлементный химический анализ образцов показал повышенное содержание в них кальция (4,25 %), что способствует образованию анортита и волластонита. Повышенное содержание в образцах углерода (14,79 %) свидетельствует о введении в сырец топлива (выгорающих добавок). Результаты рентгенофазового, ИК-спектроскопического и электронно-микроскопического анализов показали, что высокие прочностные свойства керамической плинфы в крепостных стенах придают анортит, гематит, стеклофаза и волластонит.

## Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Влияние фазового состава на долговечность керамической облицовки Самарканд-

- ского ансамбля Шахи-зинда / В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2012. — № 3. — С. 38–40.
2. **Абдрахимов, В. З.** Взаимосвязь фазового состава и долговечности керамического кирпича возрастом более восьмисот лет на примере Казанского кремля / В. З. Абдрахимова, Е. С. Абдрахимова // Стекло и керамика. — 2015. — № 2. — С. 34–38.
3. **Абдрахимов, В. З.** Взаимосвязь фазового состава и долговечности керамического кирпича возрастом более шестисот лет на примере Ипатьевского монастыря / В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2013. — № 3. — С. 29–32.
4. **Абдрахимова, Е. С.** Химические, фазовые составы и структура пористости плинфы Белой башни (Греция) возрастом более 450 лет / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2019. — № 4. — С. 40–43.
5. **Павлов, В. Ф.** Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики / В. Ф. Павлов. — М.: Стройиздат, 1977. — 272 с.
6. **Виноградов, Б. И.** Петрография искусственных пористых заполнителей / Б. И. Виноградов. — М.: Изд-во лит-ры по стр-ву, 1972. — 135 с.
7. **Литвинова, Г. И.** Петрография неметаллических включений / Г. И. Литвинова, В. П. Пирожкова, А. К. Петров. — М.: Металлургия, 1972. — 184 с.
8. **Сайбулатов, С. Ж.** Золокерамические стеновые материалы / С. Ж. Сайбулатов, С. Т. Сулейменов, А. В. Ралко. — Алма-Ата: Наука, 1982. — 292 с.
9. **Верещагин, В. И.** Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сырья / В. И. Верещагин, А. Е. Бурученко, В. К. Меньшикова // Современные проблемы науки и образования. — 2015. — № 1. — С. 18–25.
10. **Абдрахимова, Е. С.** Использование волластонита в производстве керамических изделий / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. — 2004. — № 10. — С. 47–52.
11. **Абдрахимов В. З.** Волластонит в керамических материалах / В. З. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. — 2006. — № 7. — С. 41–47.
12. **Абдрахимов, А. В.** Исследование регрессивным методом влияния волластонита на физико-механические показатели черепицы / А. В. Абдрахимов, И. В. Ковков, В. З. Абдрахимов // Изв. вузов. Строительство. — 2007. — № 8. — С. 29–34.
13. **Петров, В. П.** Волластонит / В. П. Петров, Е. Д. Белянкина, Б. З. Чистяков, В. В. Козырев. — М.: Наука, 1982. — 112 с.
14. **Павлов, В. Ф.** Особенности превращения кремнезема, содержащегося в глинах / В. Ф. Павлов // Тр. НИИстройкерамики. — 1973. — Вып. 38. — С. 3–11.
15. **Белянкин, Д. С.** Петрография технического камня / Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, В. В. Лапин. — М.: АН СССР, 1952. — 582 с.
16. **Кайнарский, И. С.** Физико-химические основы керамики / И. С. Кайнарский, Н. Г. Орлова. — М.: Наука, 1956. — 128 с.
17. **Абдрахимова, Е. С.** Полиморфные превращения SiO<sub>2</sub> в глинистых материалах различного химико-минералогического состава / Е. С. Абдрахимова, А. В. Абдрахимов, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. — 2002. — № 7. — С. 35–41.
18. **Абдрахимов, В. З.** Полиморфные превращения кварца в глинах различного химико-минералогического состава / В. З. Абдрахимов, В. В. Шевандо, Е. В. Вдовин [и др.] // Изв. вузов. Строительство. — 2007. — № 6. — С. 40–47.
19. **КукOLEV, Г. В.** Химия кремния и физхимия силикатов / Г. В. КукOLEV. — М.: Высшая школа, 1966. — 250 с. ■

Получено 01.08.20  
© Е. С. Абдрахимова,  
В. З. Абдрахимов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

 Coalesce Research Group

## 3<sup>rd</sup> European Congress on Material Science & Nanotechnology

24–25 сентября, 2020 | Париж, Франция

<https://coalesceresearchgroup.com/conferences/materialresearch>