

**Долговечность керамических материалов
возрастом более 100 лет**

К. т. н. Е. С. Абдрахимова¹ (✉), д. т. н. В. З. Абдрахимов²

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

² ФГБОУ ВО «Самарский государственный экономический университет», г. Самара, Россия

УДК 666.3:678.019.3(460)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ
ПОРИСТОСТИ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА
ВОЗРАСТОМ БОЛЕЕ ЧЕТЫРЕХСОТ ЛЕТ (ИСПАНИЯ)**

Объект исследования — керамический материал, взятый из стен церкви Святой Марии (Испания). Поэлементный химический состав исследуемого материала показал повышенное содержание углерода (15,42 %). Это свидетельствует о введении в сырец топлива, что способствует равномерному спеканию и образованию пористости внутри образца керамики. В образце чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы. Изометрические поры имеют вид каналов. Наличие пор изометрической формы и овальной закрытой пористости в исследуемом материале придают ему механическую прочность. Повышенное содержание в образце СаО (11,92 %) способствует образованию анортита, который повышает прочность изделий.

Ключевые слова: долговечность керамики, церковь Святой Марии, структура пористости, анортит, жидкая фаза.

ВВЕДЕНИЕ

В технологии керамических материалов вопросам фазовых превращений [1] и структуре пористости [2, 3] придается особое значение, так как именно они определяют главным образом эксплуатационные свойства изделий.

Калелья — удивительный испанский город, входящий в провинцию Барселона в составе автономного сообщества Каталония. Он привлекает туристов множеством своих достопримечательностей, одной из которых является церковь Святой Марии (рис. 1), строительство которой началось в середине XVI века в стиле барокко.

Первоначальный храм постройки XVI века (приходская церковь построена в 1564 г., и Калелья отделилась от прихода Пинедра-де-Мар), произведение архитектора Джозепа Морато (Josep Morató), имела 21 м в длину и 13 м в ширину и выполняла функции небольшой крепости. Башня колокольни находилась справа, а слева

располагался «комунидор» (маленькое здание, предназначенное для того, чтобы отгонять силой молитв эпидемии, бури и другие опасности). Башня имела амбразуры и площадку для двух



Рис. 1. Церковь Святой Марии (г. Калелья): а — центральный вход; б — общий вид; в — образец, взятый на исследование

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

Химический состав керамического образца, мас. %

Поэлементный состав										Оксидный состав						
C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O*	Δm _{прк}
15,42	46,15	1,1	1,02	7,91	17,42	1,77	5,42	3,88		49,06	14,84	9,64	11,92	1,1	3,7	9,74

*R₂O = Na₂O + K₂O.

бомбард (пушек). Так как колокольня была самым высоким сооружением города, то она использовалась для его защиты и была окружена стеной с двумя входами, по одному перед каждой дверью.

Цель настоящей работы — исследование современными методами анализа фазового состава и структуры пористости керамического материала, взятого из стен церкви Святой Марии г. Калелья.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования керамических образцов использовали современные методы химического анализа. Поэлементный анализ и электронные снимки керамических образцов получали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM 6390A с EDS-приставкой JED-2200 (Jeol, Япония). Основные технические характеристики микроскопа: разрешение до 3 нм; изображение во вторичных и в отраженных электронах;

5–300000-кратное увеличение; ускоряющее напряжение от 0,5 до 30 кВ; максимальный диаметр образца до 150 мм. Исследования проводили в соответствии с методикой СамГТУ «Методика определения химического состава твердых тел. Методика выполнения измерений с помощью рентгеновского энергодисперсионного спектрометра в составе растрового электронного микроскопа».

Качественный минеральный состав образцов исследовали на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 с Cu K_α-излучением. Условия съемки дифрактограмм: U = 35 кВ, I = 20 мА, съемка в интервале углов 2θ от 10 до 60°, детектор 2 град/мин. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD: базы порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов.

ИК-спектры поглощения получены на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы готовили в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом. Интегральные и дифференциальные порограммы образцов получены с помощью ртутного поромера П-3М. Принцип работы поромера основан на фиксировании емкостным датчиком изменения объема ртути при вдавливании в поры в зависимости от ее размера. Сигналы емкостного датчика обрабатывались на микроЭВМ прибора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1, в показан образец, который по цвету идентичен керамическим материалам, находящимся в стенах церкви Святой Марии. По-видимому, керамические материалы принадлежат к одной партии изготовления. Поэлементный и оксидный химические составы образца приведены в таблице.

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектр керамического образца показаны на рис. 2 и 3, электронно-микроскопические снимки, а также интегральные и дифференциальные порограммы — на рис. 4 и 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из таблицы видно, что керамический образец содержит повышенное количество углерода. Возможно, что в качестве глинистого материала использовали глину с повышенным содержанием органики или в шихту добавляли выгорающие добавки; например уголь, так как

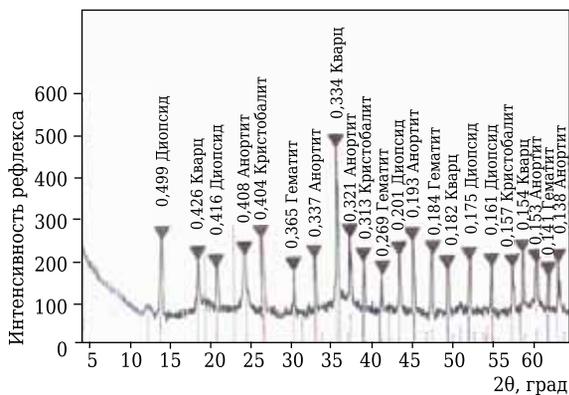


Рис. 2. Рентгенограмма керамического образца

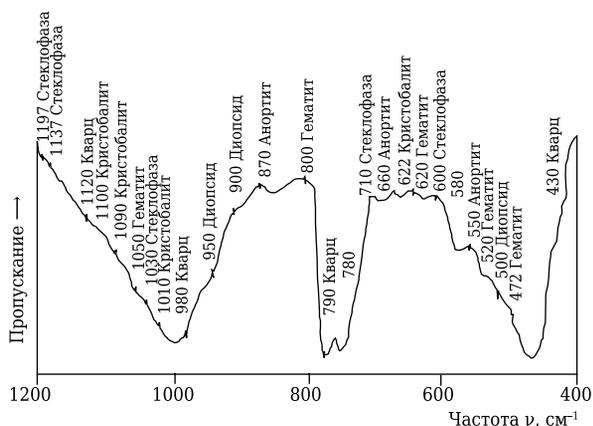


Рис. 3. ИК-спектр керамического образца

по общим запасам угля (каменный 3,5 млрд т, бурый 1,7 млрд т) Испания занимает одно из ведущих мест среди стран Западной Европы. Добавленный в шихту уголь создает восстановительную среду в обжигаемом керамическом материале. Благодаря этому железистые оксиды переходят в закиси, обладающие высокой реакционной способностью, что способствует интенсивному образованию железистых стекол и интенсифицирует процессы спекания и упрочнения керамического материала. Кроме того, введение топлива в сырец не только повышает пористость изделий, но и способствует равномерному спеканию керамики. Выгорание органики в керамических материалах имеет зональный характер. В процессе обжига по мере диффузии кислорода зона выгорания непрерывно перемещается внутрь изделия, повышая при этом местную температуру.

Повышенное содержание органики в керамическом образце связано, по-видимому, с тем, что она не полностью выгорела при обжиге изделия. Температура обжига стеновой керамики и черепицы находится, как правило, в интервале 1000–1100 °С (чаще 1000–1050 °С). Если в качестве выгорающей добавки использовали бурый уголь с температурой горения 1900 °С, а возгорание происходило при 250 °С, то возможно присутствие в керамическом материале остатков несгоревшей органики. При использовании каменного угля, температура горения которого может достигать 2100 °С (а возгорание происходит при 400 °С), тем более возможно присутствие остатков углерода в керамическом материале.

В керамическом образце имеется также повышенное содержание оксида кальция (см. таблицу). Известно, что CaO несмотря на высокую температуру плавления в глиносодержащих массах является сильным плавнем вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений [4, 5]. При температуре около 1000 °С взаимодействие между CaO и глинистыми веществами еще незначительно, а при более высоких температурах реакции интенсифицируются и способствуют образованию уплотняющих легкоплавких соединений, эвтектики и стекла. Повышенное содержание в керамической массе оксидов щелочей ($R_2O > 3\%$) и оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$) способствует образованию жидкой фазы в интервале 950–1000 °С [6, 7]. Присутствие стеклофазы видно на ИК-спектре керамического образца по характерным полосам поглощения 1195, 1137, 1030, 710 и 600 cm^{-1} (см. рис. 3).

Результаты РФА показали присутствие в образце гематита (линии 0,141, 0,184, 0,269 и 0,365 нм, см. рис. 2), что подтверждается также на ИК-спектре характерными для гематита полосами поглощения 472, 520, 620, 800 и 1050 cm^{-1}

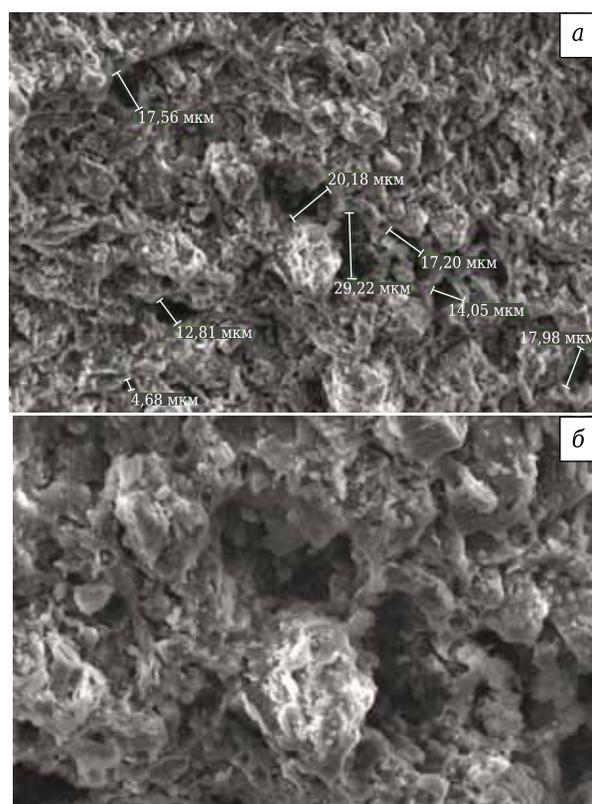


Рис. 4. РЭМ-фотографии керамических образцов: а — $\times 500$; б — $\times 1000$

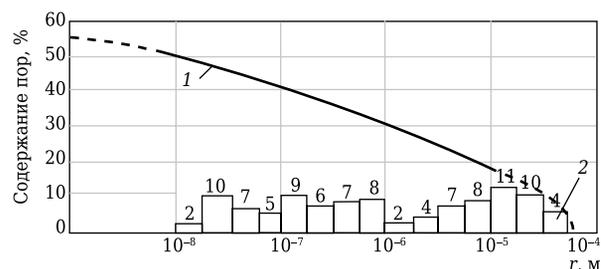


Рис. 5. Порограммы керамических образцов: 1 — интегральная (сумма объема пор 0,155 cm^3/g); 2 — дифференциальная (содержание пор, %, радиусом г)

(см. рис. 3). У оксида железа имеются полиморфные модификации: устойчивая модификация $\alpha-Fe_2O_3$, или гематит, и неустойчивая β -модификация — магнетит Fe_3O_4 [3]; $\alpha-Fe_2O_3$ образуется при нагревании Fe_3O_4 в окислительной среде при 220 °С. Установлено, что при этом магнитные свойства и кристаллическая решетка исходного магнетита остаются неизменными [1, 2, 6, 8]. Гематит в керамических материалах, как показано в публикациях [1, 2, 6, 8], способствует образованию железистого стекла, которое упрочняет керамический материал, а при 1100 °С и выше инициирует образование структурно несовершенного муллита. Муллит в керамическом образце отсутствует, значит, температура его обжига, возможно, не превышала 1050 °С.

На рентгенограмме порошка керамического образца отмечаются характерные интенсивные линии кристобалита (0,157, 0,313 и 0,404 нм, см. рис. 2), что подтверждается характерными для кристобалита полосами поглощения на ИК-спектре (622, 1010, 1090 и 1100 см^{-1} , см. рис. 3). Кристобалит снижает механическую прочность изделия. Объемный эффект при переходе α -кварца в α -кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [9, 10]. В разрыхленных и дефектных, а также аморфных структурах твердофазные реакции протекают быстрее благодаря ускоренной само- и гетеродиффузии [9, 10].

На рентгенограмме порошка керамического образца отмечаются также характерные интенсивные линии анортита (0,138, 0,153, 0,193, 0,321, 0,337 и 0,408 нм, см. рис. 2), что подтверждается на ИК-спектре характерными для анортита полосами поглощения (550, 650 и 870 см^{-1} , см. рис. 3). Анортит — полевой шпат $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, являющийся конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присутствующими полевошпатовым минералам, и в составе неметаллических материалов встречается только в устойчивой модификации [10–12]. Процессы формирования кристаллических новообразований анортита и его влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе описываются крайне редко [10–12]. В публикациях [9, 13] приведены данные о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамического материала, полученного на основе традиционных природных глин при обжиге в интервале 1000–1100 °С. Рост прочности керамического материала авторы связывают с образованием анортита.

Результаты РФА показали присутствие в керамическом образце диопсида (линии 0,161, 0,175, 0,201, 0,416 и 0,499 нм, см. рис. 2), что подтверждается на ИК-спектре характерными для диопсида полосами поглощения (500, 900 и 950 см^{-1} , см. рис. 3). Диопсид — минерал группы пироксенов, кристаллизуется в моноклинной сингонии, химическая формула $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Обычно диопсид включает примеси железа, марганца, алюминия, хрома, ванадия, титана. Твердость диопсида по шкале Мооса 5,5–6, плотность 3,25–3,55 $\text{г}/\text{см}^3$, огнеупорен, не плавится до 1300–1400 °С. Авторы статьи [14] 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 данной стадии реагирует с продуктами дегидратации глинистого вещества. При температуре обжига композиции 900 °С диопсид еще не вступает во взаимодействие с продуктами распада гли-

нистых масс и существует как отдельная фаза. Опыт применения диопсидовых пород в производстве строительной керамики показал эффективность их использования в массах для строительных материалов разного применения [14]. Применение в композиции с легкоплавкими глинами диопсида способствует формированию при температуре обжига 1050 °С высокопрочных керамических материалов, отвечающих высоким требованиям.

Поры в керамическом материале изучали на свежих сколах образцов при 500- и 1000-кратном увеличении (см. рис. 4). Размер пор от минимального 4,62 мкм до максимального 29,22 мкм показан на рис. 4, а. Видно, что в керамическом образце чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы. Изометрические поры встречаются в виде каналов. Наличие пор, а следовательно, и неоднородность материала неблагоприятно сказываются на свойствах керамических изделий, причем вредное влияние на механическую прочность вытянутых (щелевидных) пор оценивается приблизительно в 5 раз больше, чем округлых [15]. Кроме того, присутствие щелевидных пор предполагает неполное завершение процессов спекания [15]. Интегральная и дифференциальная порограммы образцов, полученные методом ртутной порометрии, показали, что суммарный объем микропор размерами от 10^{-4} до 10^{-8} м составляет 0,155 $\text{см}^3/\text{г}$ (см. рис. 5). Дифференциальное распределение микропор в зависимости от их размера, %: 10^{-4} – 10^{-5} м 25, 10^{-5} – 10^{-6} м 21, 10^{-6} – 10^{-7} м 30, 10^{-7} – 10^{-8} м 24.

В микропорах керамических материалов размерами менее 10^{-7} м (0,1 мкм) содержится связанная вода, которая не переходит в лед даже при очень низких температурах (до -70 °С), поэтому такие поры не оказывают заметного влияния на физико-механические показатели изделий [3, 16–18]. Содержание таких «безопасных» микропор (10^{-7} – 10^{-8} м) в исследуемом образце 24 % (см. рис. 5). К безопасным относятся также резервные микропоры, которые при насыщении заполняет вода, но не удерживается в них [3, 16–18]. К резервным относятся микропоры размерами 10^{-4} – 10^{-5} м, содержание которых в образце составляет 25 %. Наиболее «опасными» являются сообщающиеся между собой капилляры диаметром более 10^{-4} м (200 мкм и выше) [3, 16–18]. Опасными порами в керамическом материале являются также поры размерами 10^{-6} – 10^{-7} м. Содержание опасных микропор в керамическом образце составляет 30 %, в стеновой керамике в пределах 40–60 % [3, 16–18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования показали, что керамический образец, взятый из стены церкви Святой Марии,

содержит повышенное количество углерода. Возможно, в качестве глинистого материала использовали глину с повышенным содержанием органики или в шихту добавляли выгорающие добавки, например уголь. Добавленный в шихту уголь создает восстановительную среду в обжигаемом керамическом материале. Благодаря этому железистые оксиды переходят в закиси, обладающие высокой реакционной способностью. Это способствует интенсивному образованию железистых стекол и интенсифицирует процессы спекания и упрочнения керамического материала.

Выявлено повышенное содержание оксида кальция в керамическом образце. Известно, что CaO несмотря на высокую температуру плавления в глиносодержащих массах является сильным плавнем вследствие образования с Al_2O_3 и SiO_2 сравнительно легкоплавких соединений. При температурах около 1000 °C взаимодействие между CaO и глинистыми веществами еще незначительно, а при более высоких темпе-

ратурах реакции интенсифицируются и способствуют образованию уплотняющих легкоплавких соединений, эвтектики и стекла.

В керамическом образце выявлены повышенное содержание оксидов щелочей ($R_2O > 3\%$) и оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$), которые, как известно, способствуют образованию жидкой фазы в интервале 950–1000 °C, а также присутствию анортита, гематита, стеклофазы и диопсида, которые способствуют улучшению технических свойств керамических материалов и повышению их долговечности.

Поры в керамическом материале изучали на свежих сколах при 500- и 1000-кратном увеличении. Показано, что в образцах чаще всего встречаются поры трех типов: щелевидные, изометрические и поры овальной формы. Изометрические поры встречаются в виде каналов. Интегральная и дифференциальная порограммы образцов показали, что суммарный объем микропор размерами от 10^{-4} до 10^{-8} м составляет 0,155 см³/г.

Библиографический список

1. **Абдрахимов, В. З.** Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / В. З. Абдрахимов // Химическая технология. — 2019. — № 9. — С. 406–413.
2. **Абдрахимов, В. З.** Структура пористости пористого заполнителя на основе горелой породы, глиежий и жидкостекольных композиций / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Химическая технология. — 2019. — Т. 20, № 8. — С. 354–360.
3. **Belyakov, A. V.** Effect of adding porcelain on properties of porous ceramic based on electromelted corundum / A. V. Belyakov, Zaw Ye Maw Oo, N. A. Popova, Ye Aung Min // Refract. Ind. Ceram. — 2017. — Vol. 57, № 6. — P. 609–613.
4. **Беляков, А. В.** Влияние добавки фарфора на свойства пористой керамики на основе электроплавленного корунда / А. В. Беляков, Зо Е Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин // Новые огнеупоры. — 2016. — № 11. — С. 43–47.
4. **Яценко, Н. Д.** Фазовый состав и свойства строительной керамики в зависимости от содержания карбоната кальция и оксидов железа / Н. Д. Яценко, Е. А. Яценко, С. Г. Закарлюк // Стекло и керамика. — 2016. — № 9. — С. 7–10.
5. **Сергеенкова А. А.** Фазовые превращения в золокерамическом материале / А. А. Сергеенкова, И. А. Акулова // Сборник научных трудов 8-й Всероссийской научно-технической конференции с международным участием ; ответственный редактор А. А. Горохов. — Курск : Изд-во Юго-Западного гос. ун-та. — 2018. — С. 205–214.
6. **Abdrakhimov, V. Z.** Study of the distribution of iron oxides in intershale clay and oil sludge porous filler with mossbauer spectroscopy / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2019. — Vol. 53, № 4. — P. 703–707.
7. **Abdrakhimova, E. S.** Processes that occur during firing of the argillaceous part of zircon-ilmenite ore gravitation tailings / E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov // Refract. Ind. Ceram. — 2009. — Vol. 50, № 2. — P. 101–106.
8. **Абдрахимова, Е. С.** Процессы, происходящие при обжиге глинистой части хвостов гравитации цирконильменитовых руд / Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Новые огнеупоры. — 2009. — № 3. — С. 13–19.
8. **Погодин, Р.** Кирпичные острова / Р. Погодин. — М.: Речь, 2015. — 144 с.
9. **Кайракбаев, А. К.** Влияние различных отходов углеобогащения на физико-механические показатели и фазовый состав теплоизоляционных материалов / А. К. Кайракбаев, Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов // Стекло и керамика. — 2017. — № 2. — С. 23–28.
10. **Муртазина, С. А.** Технология развития керамических изделий и материалов / С. А. Муртазина // Вестник технол. ун-та. — 2015. — Т. 18, № 16. — С. 169–172.
11. **Столбоушкин, А. Ю.** Керамические стеновые материалы матричной структуры на основе неспекающегося малопластичного техногенного и природного сырья / А. Ю. Столбоушкин, Г. И. Бердов, В. И. Верещагин, О. А. Фомина // Строительные материалы. — 2016. — № 8. — С. 19–23.
12. **Абдугалиева, Г. Ю.** Электронно-микроскопические исследования фазовых превращений керамзита на различных этапах обжига / Г. Ю. Абдугалиева, А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, М. К. Имангазин // Изв. национальной академии Республики Казахстан. Серия геологии и технических наук. — 2017. — № 5. — С. 283–288.
13. **Левицкий, И. А.** Исследование процессов спекания поликомпонентной сырьевой смеси на основе минерального сырья Республики Беларусь / И. А. Левицкий, О. Н. Хоружик // Труды БГТУ. — 2018. — Серия 2, № 2. — С. 140–145.
14. **Верещагин, В. И.** Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диопсидового сы-

рья / В. И. Верещагин, А. Е. Бурученко, В. К. Меньшикова // Современные проблемы науки и образования. — 2015. — № 1. — С. 18–25.

15. **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.

16. **Abdrakhimov, V. Z.** Study of phase composition of ceramic materials based on nonferrous metallurgy, chemical, and petrochemical industry aluminum-containing waste / V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 1. — P. 5–10.

Абдрахимов, В. З. Исследование фазового состава керамических материалов на основе алюмосодержащих отходов цветной металлургии, химической и нефтехимической промышленности / В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова // Новые огнеупоры. — 2015. — № 1. — С. 3–9.

17. **Kairakbaev, A. K.** Study of the effect of Al_2O_3 on acid and thermal shock resistance of acid-resistant

refractories using a regression analysis method / A. K. Kairakbaev, V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova, A. V. Kolpakov // Refract. Ind. Ceram. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 276–280.

Кайракбаев, А. К. Исследование влияния Al_2O_3 на кислотостойкость и термостойкость кислотоупоров с применением регрессионного метода анализа / А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова, А. В. Колпаков // Новые огнеупоры. — 2015. — № 5. — С. 58–62.

18. **Беляков, А. В.** Влияние содержания выгорающих добавок на свойства пористой проницаемой керамики из электроплавленного корунда (ЭПК) с различными упрочняющими связками / А. В. Беляков, Зо Е, Мо У, Н. А. Попова, Йе Аунг Мин // Техника и технология силикатов. — 2017. — № 2. — С. 18–22. ■

Получено 06.05.20
© Е. С. Абдрахимова,
В. З. Абдрахимов, 2020 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



ICR International Colloquium on Refractories

63-й Международный коллоквиум по огнеупорам 2020 «Огнеупоры для высокотемпературных технологий»

16–17 сентября 2020 г.

г. Аахен, Германия

Тематика коллоквиума включает следующие разделы:

- Сталь
- Чугун
- Цветные металлы
- Цемент
- Стекло
- Керамика
- Химия и нефтехимия
- Производство энергии
- Защита окружающей среды и переработка отходов

www.ic-refractories.eu