

**Долговечность керамических материалов
возрастом более 100 лет**

К. т. н. **Е. С. Абдрахимова**¹ (✉), д. т. н. **В. З. Абдрахимов**²

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

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

УДК 666.3:678.019.3(470+571)

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФАЗОВОГО И ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВОВ С ДОЛГОВЕЧНОСТЬЮ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ВОЗРАСТОМ БОЛЕЕ 170 ЛЕТ (РОЖДЕСТВЕНСКАЯ ЦЕРКОВЬ, САМАРСКАЯ ОБЛАСТЬ)

Объект исследования — керамический материал, взятый из стены Рождественской церкви (село Рождественское Самарской обл.). Оксидный химический состав показал повышенное содержание в образцах материала Fe_2O_3 (3,45 %) и щелочей (4,59 %), которые обеспечивают образование жидкой фазы уже при 950 °С. Поэлементный химический анализ выявил повышенное содержание в образцах CaO (3,75 %), способствующего образованию анортита, который увеличивает прочность изделий. Повышенное содержание в образцах углерода (15,2 %) свидетельствует о введении в сырец топлива, что обеспечивает равномерное спекание керамического материала внутри образца. Результаты рентгенофазового и ИК-спектроскопического анализов состава образцов подтвердили, что повышенное содержание в них кальция способствует образованию анортита.

Ключевые слова: керамический материал, Рождественская церковь, долговечность, химический состава, фазовый состав, анортит, жидкая фаза.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблемы долговечности сооружений и зданий, а также снижение затрат на их капитальный ремонт приобретают особое значение [1]. Главное, что определяет срок службы любого дома, помимо несущих конструкций, — это материал, из которого он сложен. Как считают специалисты, в России старые кирпичные дома (особенно построенные в период от 1860 по 1917 г.) по качеству лучше современных [2] и простоят еще долго. Долговечность, прочность, надежность — основные характеристики, которые выделяют керамический кирпич из других стеновых материалов. Качественный керамический кирпич, невзирая на появление инновационных технологий строительства и материалов, неизменно находится на пике популярности.

Современные кирпичные здания, за исключением элитных, строятся из полого керамического кирпича. У кирпичных «хрущевок» нормальный срок эксплуатации изначально был в два раза боль-

ше и может составлять около 100 лет при условии, что вовремя производится их капитальный ремонт [2]. Структура керамических изделий с необходимыми эксплуатационными свойствами формируется в процессе обжига [3]. В технологии керамических материалов фазовым превращениям [4–6] и структуре пористости [7, 8] придается особое значение, так как именно они определяют главным образом эксплуатационные свойства изделий.

Рождественская церковь стоит в селе Рождественно, которое расположено на правом берегу Волги и является одним из крупных поселений в Самарской Луке — число жителей составляет около пяти тысяч. Село основано в 1578 г. Историческое название села связано с церковью Рождества Христова. Некоторые источники упоминают село как Христорождественское.

В 1767 г. по указу Екатерины II владельцами поселений Самарской Луки, в том числе и села Рождественно, стали братья Григорий и Владимир Орловы. В 1831 г. Рождественно переходит к Екатерине Владимировне Новосильцевой, одной из трех дочерей графа Владимира Орлова. На средства Новосильцевой в 1843 г. был построен каменный храм в стиле провинциального классицизма (рис. 1). Проект создан архитектором Михаилом Петровичем Коринфским (Баренцевым).



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



Рис. 1. Памятная доска у входной двери в Рождественскую церковь (а, б); общий вид церкви в наши дни (в); место отбора пробы кирпича (г, внутренний двор церкви)

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Поэлементный анализ и электронное фотографирование керамических образцов проводили с применением растрового электронного микроскопа JSM 6390A фирмы Jeol, Япония. Основные технические характеристики микроскопа: разрешение до 3 нм; изображение во вторичных электронах; изображение в отраженных электронах; увеличение 5–300000-кратное; ускоряющее напряжение от 0,5 до 30 кВ; максимальный диаметр образца 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 определяли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (Cu K_{α} -излучение, β -фильтр). Условия съемки дифрактограмм: $U = 35$ кВ; $I = 20$ мА; съемка при углах 2θ град;

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 получали на спектрофотометре Spekord-75JR. Образцы были изготовлены в виде суспензии порошка с вазелиновым маслом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксидный и поэлементный химический состав исследуемого образца приведен в таблице.

Электронное фото образца показано на рис. 2, рентгенограмма и ИК-спектр — на рис. 3 и 4.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Повышенное содержание углерода в образце (см. таблицу) свидетельствует о введении в сырец то-

Химический состав образца

Оксидный состав, мас. %									
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	$\Delta m_{\text{прк}}$		
44,9	14,3	3,45	6,08	2,24	3,05	1,54	24,6		
Элементный состав, мас. %									
C	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
15,2	46,04	2,39	1,58	7,11	21,3	0,6	1,15	3,75	2,46

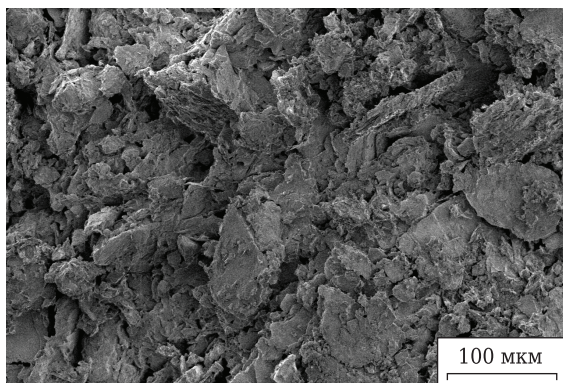


Рис. 2. Электронное фото образца

плива, что не только повышает пористость изделий, но и способствует равномерному спеканию материала. В процессе обжига по мере диффузии кислорода зона выгорания непрерывно перемещается внутрь изделия. При повышенном содержании R_2O (4,5 %) и Fe_2O_3 (3,45 %) образование стеклофазы возможно при температуре около 950 °С [9, 10]. Это видно на электронной фотографии образца со значительными полями стеклофазы и оплавленными мелкими кристаллами кварца ромбоэдрического габитуса (см. рис. 2) и на ИК-спектре с характерными для стеклофазы полосами поглощения (1195, 1137, 1030, 1010, 710 и 600 cm^{-1} , см. рис. 4). По данным рентгенофазового анализа, в образце присутствует гематит (0,141, 0,166, 0,192, 0,251 и 0,363 нм, см. рис. 3), что подтверждается ИК-спектром с характерными для гематита полосами поглощения (472, 810 и 1050 cm^{-1} , см. рис. 4).

Для оксида железа известны полиморфные модификации: устойчивая α -модификация — $\alpha-Fe_2O_3$, или гематит, и неустойчивая β -модификация — магнетит Fe_3O_4 [10–12]. Модификация $\alpha-Fe_2O_3$ образуется при нагреве Fe_3O_4 в окислительной среде при 220 °С. Установлено, что при этом магнитные свойства и кристаллическая решетка исходного магнетита остаются неизменными [10–12].

На рентгенограмме порошка образца отмечаются характерные интенсивные линии кристобалита (0,143, 0,161, 0,248, 0,313 и 0,404 нм), линии анортита (0,202, 0,321 и 0,380 нм) и монтичеллита (0,269, 0,288 и 0,364 нм). Это подтверждается ИК-спектром с характерными полосами поглощения 618, 1010 и 1100 cm^{-1} для кристобалита, 550, 650 и 870 cm^{-1} для анортита и 517, 597, 823, 882 и 890 cm^{-1} для монтичеллита (см. рис. 3, 4).

Под микроскопом видны бесцветные, желтоватые и бурые стекла с показателями преломления от 1,50 до 1,54, образовавшиеся в результате плавления шпатов и глинистых образований (см. рис. 2). Авторы публикаций [13, 14] показали, что расплав первоначально появляется на

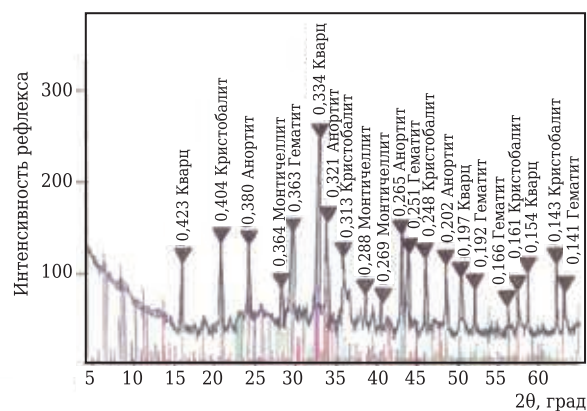


Рис. 3. Рентгенограмма исследуемого образца

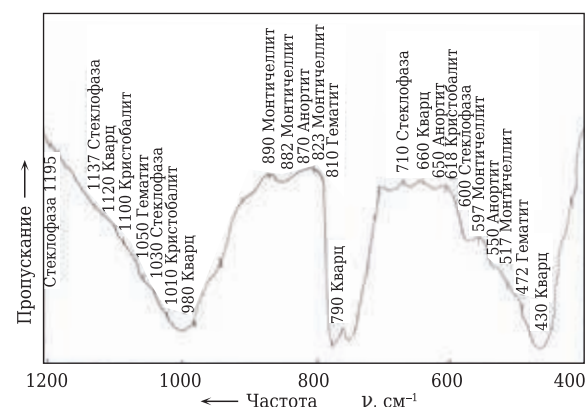


Рис. 4. ИК-спектр исследуемого образца

границе частиц разного химического состава за счет образования легкоплавких эвтектик, основой которых являются K_2O , Na_2O и FeO . Образованию FeO , как известно, способствует восстановительная среда, которая возникает внутри керамического материала за счет выгорания органических веществ даже в незначительных количествах.

Анортит — полевой шпат $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, являющийся конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам, и в составе неметаллических материалов встречается только в устойчивой модификации [15]. Процессы формирования кристаллических новообразований анортита и их влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе обсуждаются крайне редко [14].

В работах [14, 16] приводятся 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 авторы связывают с образованием анортита.

Показано [17–20], 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. Интенсивное превращение кварца в кристобалит начинается при 1000 °С и при длительных выдержках усиливается при 1250–1450 °С. В. Ф. Павловым [19] установлено, что превращения SiO_2 , содержащегося в глинистом сырье, зависят от химического и минерального составов глин.

Содержание кристобалита снижает механическую прочность изделий, а образование его из аморфного кремнезема, выделившегося в результате муллитизации, обуславливает проницаемость изделий [17–19]. Кристаллизация кристобалита в исследуемых глинистых материалах отмечается по трещинам на краях зерен кварца. Объемный эффект при переходе α-кварца в α-кристобалит составляет 15,4 %, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [19, 20]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ твердофазные реакции протекают быстрее из-за ускоренной само- и гетеродиффузии [19, 20].

Монтichelлит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ принадлежит к обширной группе оливинов, представляющих собой ортосиликаты двухвалентных металлов, образующих между собой непрерывные ряды твердых растворов [15]. В составе неметалличе-

ских материалов встречается довольно часто. Температура плавления 1498 °С, разложения 1300 °С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксидный химический состав показал повышенное содержание CaO (6,08 %) в образцах, что будет способствовать образованию анортита и монтichelлита, а также повышенное содержание Fe_2O_3 (3,45 %) и щелочей (3,59 %), которые способствуют образованию жидкой фазы при 950 °С.

Повышенное содержание в образцах углерода (15,2 %) свидетельствует о введении топлива (выгорающих добавок) в сырец. Выгорающие добавки в сырце способствуют равномерному спеканию керамики внутри образца. Результаты рентгенофазового анализа подтвердили, что повышенное содержание кальция способствует образованию анортита.

Таким образом, с применением рентгенофазового, ИК-спектроскопического и электронномикроскопического методов анализа установлено присутствие в исследуемых образцах анортита, монтichelлита, гематита, кристобалита и стеклофазы, которые, по-видимому, способствуют улучшению технических свойств строительных материалов и повышению их долговечности.

Библиографический список

1. **Абдрахимова, Е. С.** Взаимосвязь фазового и химического составов с долговечностью керамического материала крепостной стены города Салоники (Греция) возрастом более 1000 лет / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 9. — С. 56–59.
2. **Абдрахимова, Е. С.** Взаимосвязь фазового и химического составов с долговечностью керамического материала Барселонского католического кафедрального собора возрастом более 600 лет / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Стекло и керамика. — 2020. — № 1. — С. 37–41.
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. 29–33.
4. **Abdrakhimova, E. S.** Study of the phase composition and porosity structure of a ceramic material that is more than 400 years old (Spain) / *E. S. Abdrakhimova, V. Z. Abdrakhimov* // *Refract. Ind. Ceram.* — 2020. — Vol. 61, № 4. — P. 404–406.
5. **Абдрахимова, Е. С.** Исследование фазового состава и структуры пористости керамического материала возрастом более четырехсот лет (Испания) / *Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 7. — С. 57–62.
6. **Абдрахимов, В. З.** Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / *В. З. Абдрахимов* // Химическая технология. — 2019. — № 9. — С. 406–413.

6. **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.
7. **Кайракбаев, А. К.** Структура пористости и технические свойства клинкерных материалов на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / *А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Стекло и керамика. — 2020. — № 2. — С. 45–50.
8. **Абдрахимов, В. З.** Структура пористости пористого заполнителя на основе горелой породы, глиежей и жидкостекольных композиций / *В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Химическая технология. — 2019. — Т. 20, № 8. — С. 354–360.
9. **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.
10. **Кайракбаев, А. К.** Исследование методом ЯГР-спектроскопии оксидов железа в кислотоупорных керамических материалах на основе отходов производства / *А. К. Кайракбаев, В. З. Абдрахимов, Е. С. Абдрахимова* // Новые огнеупоры. — 2020. — № 3. — С. 56–60.
11. **Abdrakhimov, V. Z.** Oxidation processes in the firing of porous filler based on oil production wastes and inter shale clay / *V. Z. Abdrakhimov, E. S. Abdrakhimova* // *Theor. Found. Chem. Eng.* — 2020. — Vol. 54, № 4. — P. 750–755.

12. **Абдрахимов, В. З.** Фазовый состав клинкерного кирпича на основе отходов цветной металлургии Восточного Казахстана / В. З. Абдрахимов // Химическая технология. — 2019. — № 9. — С. 406–413.

13. **Виноградов, Б. И.** Петрография искусственных пористых заполнителей / Б. И. Виноградов. — М. : Стройиздат, 1972. — 135 с.

14. **Сулейменов, С. Т.** Физико-химические процессы структурообразования в строительных материалах и минеральных отходах промышленности / С. Т. Сулейменов. — М. : Манускрипт, 1996. — 298 с.

15. **Литвинова, Т. И.** Петрография неметаллических включений / Т. И. Литвинова, В. П. Пирожкова, А. К. Петров. — М. : Металлургия, 1972. — 184 с.

16. **Сайбулатов, С. Ж.** Исследование влияния состава зол на фазовые превращения в золокерамике / С. Ж. Сайбулатов // Комплексное использование минерального сырья. — 1985. — № 11. — С. 78–81.

17. **Абдрахимова, Е. С.** Полиморфные превращения SiO_2 в глинистых материалах различного химико-минералогического состава / Е. С. Абдрахимова, А. В. Абдрахимов, В. З. Абдрахимов // Материаловедение. — 2002. — № 7. — С. 35–41.

18. **Шевандо, В. В.** Полиморфные превращения кварца в глинах различного химико-минералогического состава / В. В. Шевандо, Е. В. Вдовина, А. В. Абдрахимов [и др.] // Изв. вузов. Строительство. — 2007. — № 6. — С. 40–47.

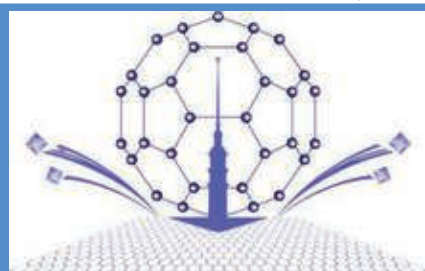
19. **Павлов, В. Ф.** Особенности превращения кремнезема, содержащегося в глинах / В. Ф. Павлов // Тр. НИИ Стройкерамики. — 1973. — Вып. 38. — С. 3–11.

20. **Куколев, Г. В.** Химия кремния и физхимия силикатов / Г. В. Куколев. — М. : Высшая школа, 1966. — 250 с. ■

Получено 21.11.20

© Е. С. Абдрахимова, В. З. Абдрахимов, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



15-я международная конференция «Advanced Carbon NanoStructures 2021» (ACNS'2021)

28.06.2021–02.07.2021
Санкт-Петербург, Россия

Организаторы:

Институт Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
Национальный исследовательский центр
"Курчатовский институт", Мсква, Россия
Петербургский институт ядерной физики
им. Б. П. Константинова, Россия
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(технический университет), Россия

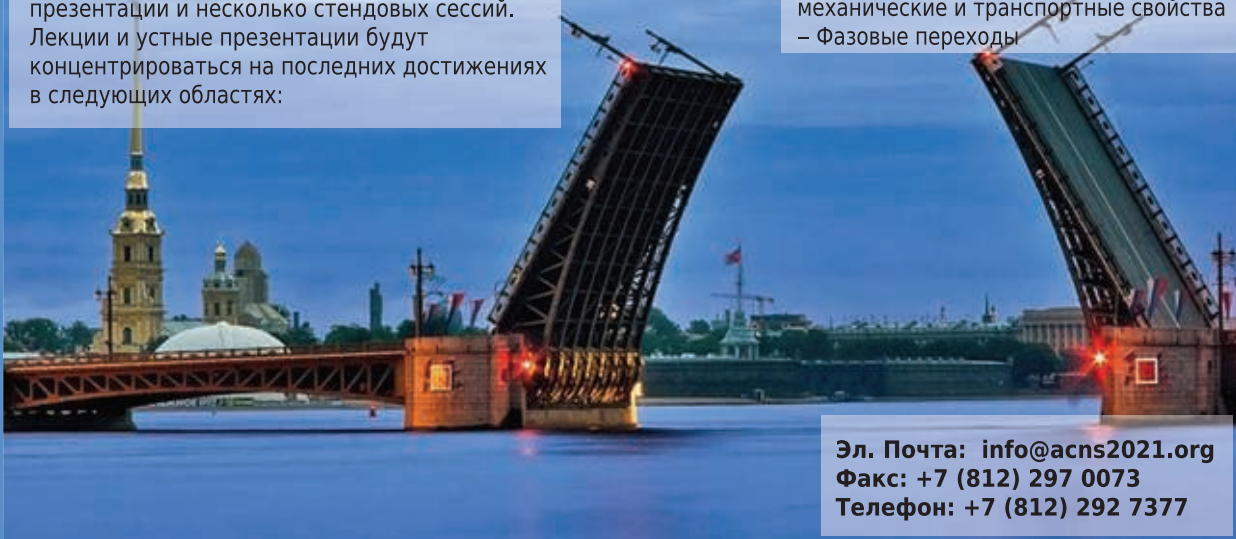
Программа традиционно будет включать лекции приглашенных спикеров, устные презентации и несколько стендовых сессий. Лекции и устные презентации будут концентрироваться на последних достижениях в следующих областях:

Материалы:

- * Фуллерены
- * Углеродные нанотрубки
- * Графен
- * Наноалмазные частицы
- * Линейные атомы углерода
- * Углерод на основе карбида
- * Композиты на основе нанокремнезема

Явления:

- Синтез
- Электронные, магнитные, оптические, механические и транспортные свойства
- Фазовые переходы



Эл. Почта: info@acns2021.org
Факс: +7 (812) 297 0073
Телефон: +7 (812) 292 7377