

Мавлюбердинов А.Р. – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: mazatr73@rambler.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ПОРИСТОГО ЧЕРЕПКА НА ОСНОВЕ СРЕДНЕПЛАСТИЧНОЙ САРАЙ-ЧЕКУРЧИНСКОЙ ГЛИНЫ С ХИМИЧЕСКОЙ ДОБАВКОЙ

АННОТАЦИЯ

Поризация черепка и увеличение пустотности изделий позволяет снизить среднюю плотность керамических стеновых изделий и, как следствие, улучшить их теплофизические характеристики за счет снижения теплопроводности. Однако, снижение средней плотности и теплопроводности изделий путем введения выгорающих добавок ухудшает их прочностные характеристики. Поэтому при введении в шихту выгорающих добавок следует принимать меры, способствующие повышению прочности черепка. В статье рассматриваются механизмы повышения прочности керамического черепка путем механической активации глинистого сырья или введения химической добавки отхода гальванического производства.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: керамические изделия, отход гальванического производства, кристаллическая фаза, стеклофаза.

Mavlyuberdinov A.R. – candidate of technical sciences, senior teacher

Kazan State University of Architecture and Engineering

STUDYING MECHANISM OF INCREASE OF DURABILITY OF THE POROUS CROCK ON THE BASIS OF AVERAGE PLASTIC THE SARAY-CHEKURCHINSKY OF CLAY ABOUT CHEMICAL THE ADDITIVE

ABSTRACT

Porisation of crock and increase of emptiness of wares allows to reduce the middle closeness of wall brickwares and, as a result to improve their thermophysical descriptions due to the decline of heat conductivity. However, reducing a middle closeness and heat conductivity of wares their durability descriptions go down by introduction of burning down additions. Therefore, at introduction it is necessary to take measures to the charge of burning down additions, assisting the increase of durability of crock. In the article the mechanisms of increase of durability of ceramic crock are examined by the mechanical activating of clay raw material or introduction of chemical addition of departure of galvanic production.

KEYWORDS: pottery, departure of galvanic production, crystalline phase, glass a phase.

Анализ развития мирового производства стеновой керамики и современные требования ресурсо- и энергосбережения указывают на необходимость перевода отечественного кирпичного производства на преимущественный выпуск стеновых материалов со средней плотностью 600-1000 кг/м³ и теплопроводностью до 0,14 Вт/(м*°С). Снижения средней плотности и теплопроводности изделий можно достичь путем поризации черепка и увеличения пустотности изделий. Однако, снижая среднюю плотность и теплопроводность изделий путем введения выгорающих добавок, мы снижаем и их прочностные характеристики. Поэтому при введении в шихту выгорающих добавок следует принимать меры, способствующие повышению прочности черепка. Этого можно достичь, например, путем механической активации глинистого сырья [1] или введения химической добавки – отхода гальванического производства. В работах [2-4] нами было экспериментально доказано увеличение прочности черепка стеновой керамики при введении флюсующей добавки – отхода гальванического производства (далее ОГП).

Целью исследований является изучение механизма влияния добавки ОГП на прочность черепка кирпича, изготовленного на основе глины Сарай-Чекурчинского месторождения (Республика Татарстан). Отход гальванического производства (ОГП) является побочным продуктом промышленности. Выбор ОГП обусловлен тем, что в его составе имеются оксиды Al₂O₃, Fe₂O₃ и незначительные количества других оксидов. Введение глиноземсодержащей добавки также связано с тем, что кирпичные глины РТ относятся по содержанию Al₂O₃ к кислым (содержание Al₂O₃ менее 15 %) и его недостаточно для формирования новообразований, способствующих повышению прочности черепка.

Для реализации цели исследований из обожженных контрольных образцов-кубов, полученных из шихт с различным содержанием добавки ОГП, были отобраны контрольные пробы образцов для рентгенофазового и дифференциально-термического анализа. Анализ кривых ДТА и РФА позволяет объяснить механизм повышения прочности пористого черепка при введении добавки ОГП следующим образом.

Кривые ДТА проб представлены на рис. 1. Для сравнения и сопоставления эндо- и экзоэффектов приведены кривые ДТА исходных глины (кривая 2) и добавки ОГП (кривая 1). Видно, что кривая 1 для чистого ОГП имеет четыре эндоэффекта. Первый эндотермический эффект в интервале температур от 30 до 200 °С с пиком при 165 °С связан с дегидратацией двухводного гипса до полуводного, второй эндотермический эффект регистрируется в интервале температур от 200 до 310 °С с пиком при 270 °С, связан с полным обезвоживанием с образованием растворимого ангидрита III. При температуре 365 °С наблюдается резкий экзотермический эффект, который характеризует перестройку решетки с образованием из растворимого ангидрита III нерастворимого ангидрита II. Третий эндоэффект в интервале температур от 310 до 430 °С, видимо, связан с дегидратацией бемита или гидрата глинозема $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$, который образуется из гиббсита или гидраргиллита $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. Эндоэффект, характерный для образования из гиббсита бемита в интервале температур от 250 до 300 °С, затушевывается, так как совпадает с эндоэффектом в этой же области, характерным для гипса. Превращение $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 320-330 °С также затушевывается основным эндоэффектом в интервале температур 200-310 °С, характерным для полного обезвоживания полуводного гипса и наложением экзоэффекта в интервале температур 310-430 °С, когда происходит перестройка кристаллической решетки с образованием из растворимого ангидрита III нерастворимого ангидрита II. Кроме того, третий эндоэффект при температуре 310-430 °С связан с образованием активного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, а эндоэффект в интервале температур 860-1000 °С характеризует переход в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Известно, что удаление воды из бемита начинается уже при температуре около 300 °С. В воде он нерастворим, реагирует с горячими кислотами и щелочами. Следовательно, по данным ДТА можно предположить, что при нагревании шихты, в составе которой имеются ОГП, в свою очередь, в состав которого входит гиббсит или гидраргиллит $\text{Al}(\text{OH})_3$, последний при повышении температуры переходит в активную форму $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который начинает активное взаимодействие в твердой фазе с остальными составляющими шихты. Данные представленных исследований согласуются с данными других исследователей, в частности Чумаченко Н.Г. [5], Торопова Н.А. и др. [6]. Четвертый четкий эндоэффект с интервалом от 860 до 1000 °С с пиком при 955 °С связан с диссоциацией CaCO_3 , который также, по данным химического анализа, входит в состав ОГП. Эндо- и экзоэффекты, которые возможны при физико-химических процессах, в результате термических превращений остальных составляющих ОГП (рис. 1), затушевываются основными эффектами гипса или на ДТА не проявляются.

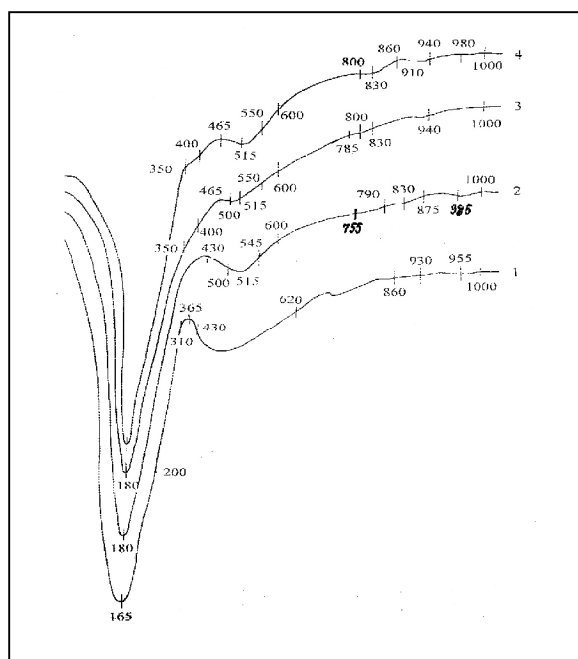


Рис. 1. Кривые ДТА образцов на механоактивированной среднепластичной Сарай-Чекурчинской глине:

1 – ОГП в исходном состоянии, 2 – глина без добавок, 3 – глина 98,5 % + ОГП 1,5 %, 4 – глина 97 % + ОГП 3 %

На кривых 3 и 4 для состава с 1,5 и 3 %-ным содержанием ОГП видно, что характер кривых изменился незначительно, по сравнению с нулевым составом (глина без добавок) – (кривая 2), хотя потеря массы несколько выше. Сравнительные значения потери массы и характерные эндо- и экзоэффекты приведены в таблице.

Данные ДТА подтверждаются и результатами рентгенофазового анализа. Рентгенограммы контрольных проб Сарай-Чекурчинской глины с содержанием ОГП в количестве 1,5 % представлены на рис. 2. Для сравнения рефлексов приведены дифрактограммы чистой Сарай-Чекурчинской глины (кривая 3) и ОГП исходного (кривая 1), обожженного при 950 °С (кривая 2). При температуре обжига 950 °С чистой глины (рис. 2, кривая 3), как уже указывалось выше, формируются муллит (2,688), гематит (3,666; 2,515; 2,189; 1,676; 1,455), алюмосиликатная шпинель (2,44) и, возможно, небольшое количество кристобалита (4,04) и корунда (1,374).

Муллитизация возможна в системах, содержащих SiO_2 и Al_2O_3 , причем его интенсивность возрастает при наличии активного аморфного глинозема, каковым является $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, менее активный $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и другие аморфные оксиды. В нашем случае, видимо, формируется небольшое количество первичного муллита, из-за взаимодействия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующегося при распаде метакаолинита, с кремнеземом. Вторая кристаллическая фаза черепка, повышающая прочность черепка – алюмосиликатная шпинель – Al_2SiO_4 с рефлексом 2,256.

Наличие гематита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на ДТА не обнаружено, т.к. он на ДТА не имеет эффектов. В основе структуры гематита лежит плотнейшая упаковка анионов кислорода, в которой 2/3 октаэдрических пустот заняты катионами железа. Кроме того, при введении в шихту ОГП образуются, видимо, непрерывные твердые растворы с Cr_2O_3 , имеющегося в незначительном количестве в ОГП, а также твердые растворы с Al_2O_3 , который является продуктом распада метакаолинита.

Анализируя результаты наших экспериментальных данных и данные работ других исследователей, можно сделать вывод о том, что гидраргиллит или гиббсит способствуют формированию при термической обработке активной формы глинозема $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который, по данным разных источников, сохраняет свою активность в интервале температур от 250 до 900 °С. В кристаллической фазе черепка, формирующегося при обжиге кирпича на основе Сарай-Чекурчинской глины с добавкой ОГП, очевидно, присутствуют иголки муллита, которые формируются при взаимодействии $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфного кремнезема. Эти иголки муллита как бы пронизывают стеклофазу черепка, армируя ее и способствуя повышению кристалличности стеклофазы, что приводит к повышению прочности черепка.

Таблица

Значения эффектов и потери массы для проб механоактивированной среднепластичной Сарай-Чекурчинской глины с добавкой ОГП

№ п/п	Состав шихты	Значения интервала эндо (-) и экзоэффектов (+), С	Пик эндо- и экзоэффекта, °С	Потеря массы, %	
				по эффектам	суммарная
1	2	3	4	5	6
1	ОГП – 100 %	30-200 (-)	165 (-)	10,0	35,2
		200-310 (-)	270 (-)	24,0	
		310-430 (+)	365 (+)	28,0	
		860-1000 (-)	955 (-)	35,2	
2	Глина – 100 %	20-160 (-)	120 (-)	2,0	7,5
		160-240 (-)	180 (-)	3,7	
		500-545 (-)	515 (-)	6,3	
		790-875 (-)	830 (-)	7,5	
		945-1000 (+)	985 (+)	–	

Таблица (продолжение)

1	2	3	4	5	6
3	Глина – 98,5 % + ОГП – 1,5 %	30-155 (-)	120 (-)	3,6	8,1
		150-260 (-)	220 (-)	3,8	
		500-550 (-)	515 (-)	6,24	
		785-830 (-)	800 (-)	7,9	
		940-1000 (-)	960 (-)	8,1	
4	Глина – 97 % + ОГП – 3 %	30-150 (-)	120 (-)	3,6	8,6
		150-280 (-)	200 (-)	3,9	
		465-550 (-)	515 (-)	6,4	
		800-860 (-)	830 (-)	7,1	
		910-980 (-)	940 (-)	8,6	

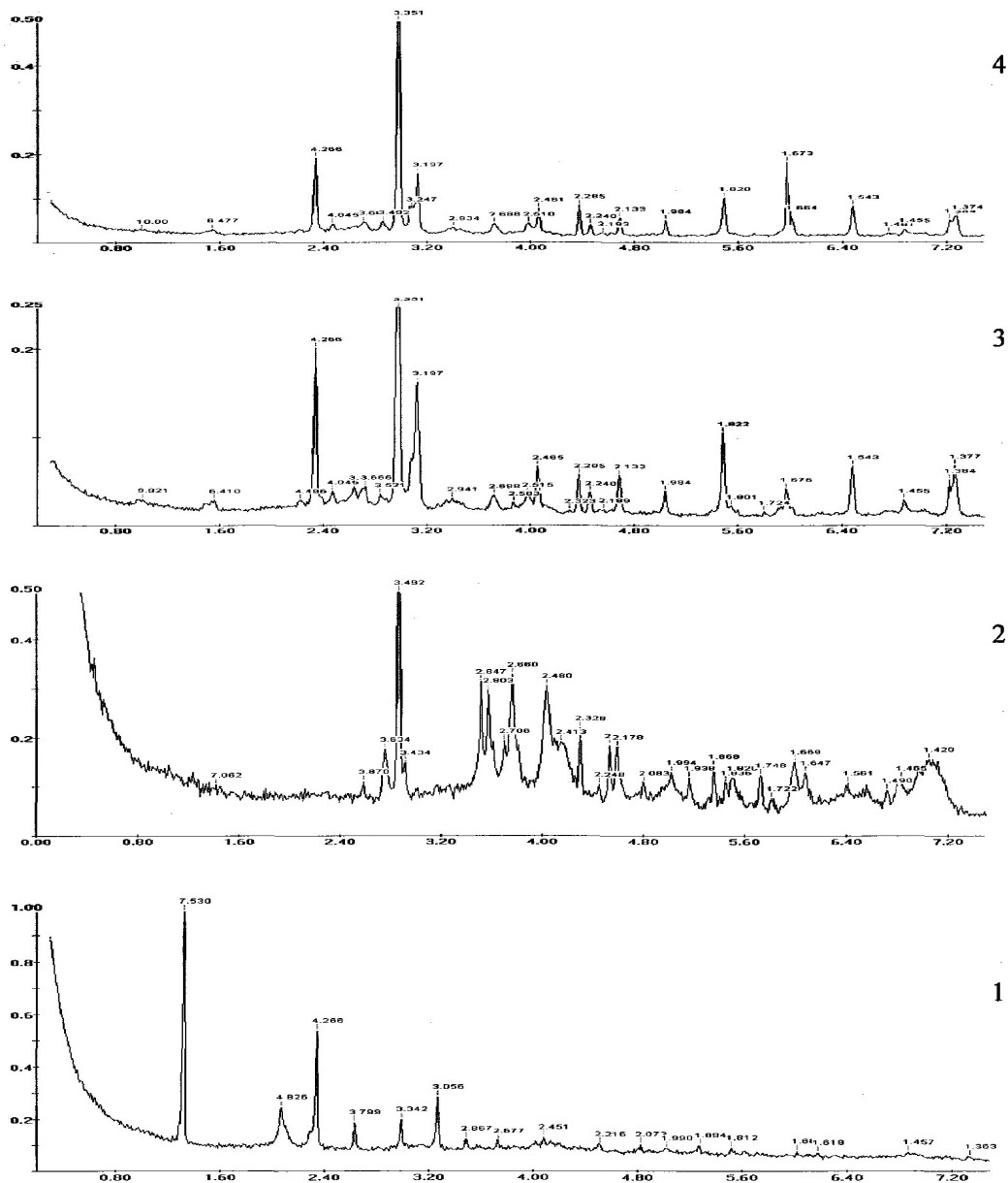


Рис. 2. Дифрактограммы образцов: 1 – ОГП в исходном состоянии, 2 – ОГП, обожженные при 950 °С, 3 – чистая глина, обожженная при 950 °С, 4 – Глина + ОГП, обожженные при 950 °С

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ашмарин Г.Д. Ключ к успеху в производстве керамического кирпича – рациональная переработка сырьевых материалов // Строительные материалы. Приложение Technology, 2007, № 9. – С. 15-16.
2. Мавлюбердинов А.Р. Пустотело-пористая стеновая керамика на основе местного сырья // Автореферат канд. дисс. на соиск. степени канд. техн. наук. – Казань, 2001. – 19 с.
3. Мавлюбердинов А.Р., Габидуллин М.Г., Рахимов Р.З. Исследование влияния подмыльного щелока и отходов гальваники на прочность и формирование новообразований в стеновой керамике // Материалы седьмых академических чтений РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения», Часть 1. – Белгород, 2001. – С. 323-330.
4. Королев Э.А., Морозов В.П., Бариева Э.Р., Рахимов Р.З., Габидуллин М.Г., Мавлюбердинов А.Р. Возможность использования отходов химического производства в изготовлении керамического кирпича // Актуальные экологические проблемы Республики Татарстан. – Казань, 2000. – С. 136-137.
5. Чумаченко Н.Г. Методологические основы производства строительной керамики на основе природного и техногенного сырья // Автореферат докт. дисс. на соиск. степени доктора техн. наук. – Самара, 1999.
6. Торопов Н.А. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Вып. 2. Металлоокислородные соединения силикатных систем. – Л.: Наука, Ленинградское отделение, 1984. – С. 18-34.