



УДК 691.421

**Гинчицкая Юлия Николаевна**

аспирант, ассистент

E-mail: [yula\\_yuka@mail.ru](mailto:yula_yuka@mail.ru)

**Яковлев Григорий Иванович**

доктор технических наук, профессор

E-mail: [gyakov@istu.ru](mailto:gyakov@istu.ru)

**Первушин Григорий Николаевич**

доктор технических наук, профессор

E-mail: [isfzo@istu.ru](mailto:isfzo@istu.ru)

**Полянских Ирина Сергеевна**

кандидат технических наук, доцент

E-mail: [irina\\_maeva@mail.ru](mailto:irina_maeva@mail.ru)

**Гордина Анастасия Федоровна**

кандидат технических наук, доцент

E-mail: [gism56@mail.ru](mailto:gism56@mail.ru)

**Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова**

Адрес организации: 426069, Россия, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7

### **Строительная керамика, модифицированная техногенным изостатическим графитом<sup>1</sup>**

#### **Аннотация**

*Постановка задачи.* Цель исследования – выявить влияние водных дисперсий техногенного изостатического графита на структуру и свойства строительной керамики.

*Результаты.* Основные результаты исследования состоят в подтверждении изменения структуры керамической матрицы и повышении ее прочности в результате введения ультра- и нанодисперсного графита. Максимальными прочностными показателями обладает керамика с частицами графита, диспергированного в водной среде и стабилизированного суперпластификатором С-3, в количестве 0,005 % от массы суглинка. После сушки прочность на сжатие модифицированных образцов возрастает на 40 % по сравнению с контрольным образцом, после обжига при 950 °С – на 50 %.

*Выводы.* Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в установлении оптимальных концентраций графита в строительной керамике для повышения ее прочностных характеристик, а также в выявлении эффективных видов стабилизаторов графитовых дисперсий.

**Ключевые слова:** строительная керамика, легкоплавкая глина, монтмориллонито-гидрослюдистая глина, техногенный изостатический графит.

#### **Введение**

Графитовые наноматериалы могут играть многогранную роль в улучшении физико-механических, физико-химических и функциональных свойств композиционных строительных материалов [1, 2]. Анализ работ в области использования диспергированного техногенного изостатического графита позволяет установить следующие направления воздействия на структуру и свойства строительных материалов:

- модификация структуры строительных материалов с последующим ее уплотнением и улучшением механических свойств [3];
- создание композиционных материалов с дополнительными функциональными свойствами, включая способность поглощать техногенное электромагнитное излучение [4, 5];
- создание композиционных строительных материалов с низким электрическим сопротивлением с целью получения электропроводящих материалов на минеральной основе [6].

Графитовые нанопластины обладают механическими и физическими характеристиками, необходимыми для модификации структуры, при сохранении низкой

<sup>1</sup>Работа выполнена при финансовой поддержке ИжГТУ им. М.Т. Калашникова (08.04.01/18ПГН).

стоимости в отличие от синтезированных углеродных нанотрубок (УНТ). Кроме того, они могут быть использованы не только в строительных материалах на основе минеральных вяжущих [7], но и при производстве керамических материалов, так как графит способен работать при температурах, превышающих температуру обжига строительной керамики, в то время как УНТ выгорают при температуре около 700 °С [8].

Тщательное распределение графитовых наноматериалов в формовочной массе при производстве керамики повышает эффективность их воздействия на структуру и свойства керамической матрицы. Межфазное взаимодействие графитовых нанопластинок с глинистыми частицами, в свою очередь, определяется методами модификации поверхности графита [9]. Один из методов функционализации нанографита путем присоединения гидроксильных групп описан в работе [2].

Ключевым выводом аналитических исследований является способность графитовых наноматериалов при очень низких дозировках (0,05 % и менее) изменять структуру керамики и улучшать физико-механические характеристики керамических материалов. Исходя из этого, в работе предлагается повысить эффективность модификации строительной керамики применением дисперсий техногенного изостатического графита в водной среде.

#### Материалы и методы исследования. Водные дисперсии техногенного графита

В качестве ультра- и нанодисперсного модификатора использованы техногенные отходы графитовых электродов, используемых при электрошлаковом переплаве стали. На основе данных отходов, представляющих собой изостатический графит, были изготовлены 1 % водные дисперсии с использованием двух типов стабилизаторов: пластификатор С-3 (2,8 % от массы дисперсии) и смачиватель Altarau S8 (0,1 % от массы дисперсии).

Смачиватель Altarau S8 производства компании Стахема обеспечивает быстрое смачивание и диспергирование частиц графита в водной среде. Пластификатор С-3 (рисунок 2), относящийся к суперпластификаторам на основе продукта конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида, также повышает устойчивость дисперсий.

Водные дисперсии изостатического графита были получены методом гидродинамической кавитации с помощью установки, подробно описанной в работе [10].

Исследование обезвоженных пленок дисперсии с пластификатором С-3 по снимкам, полученным на растровом электронном микроскопе TESCAN MIRA 3, показало, что дисперсия представляет собой графитовые пластины, равномерно покрытые поверхностно-активным веществом (рис. 1).

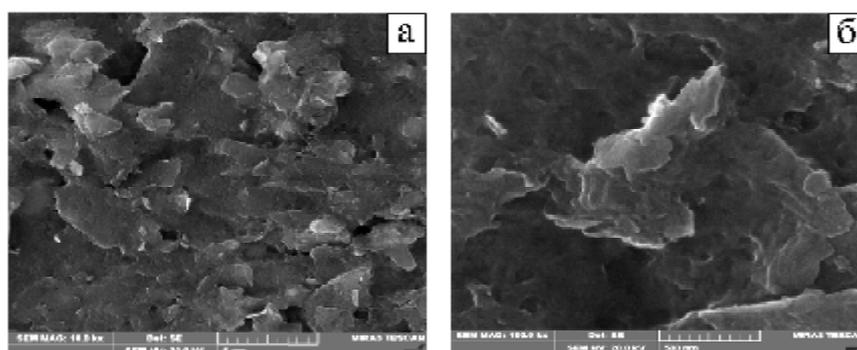


Рис. 1. Графитовые пластины, покрытые суперпластификатором С-3: а) при 10000-кратном увеличении; б) при 100000-кратном увеличении (иллюстрация авторов)

Анализ размеров графитовых пластинок в водных дисперсиях по количеству частиц был проведен с помощью лазерного анализатора Shimadzu SALD-7500. Средний размер частиц составил:

- в дисперсии, стабилизированной пластификатором С-3 – 0,207 мкм;
- в дисперсии, стабилизированной пластификатором С-3 и смачивателем Altarau S8 – 0,323 мкм;
- в дисперсии, стабилизированной смачивателем Altarau S8 – 0,008 мкм.

### Подготовка керамических образцов для исследований

Для изготовления керамических образцов была использована смесь 70 % кирпичных суглинков и 30 % кварцевого песка в качестве отощителя. Суглинки относятся к кислым, так как содержание  $Al_2O_3$  по массе составляет 13,33 %, минералогический состав суглинков представлен смесью глинистых минералов с преобладанием монтмориллонита и иллита.

Техногенный изостатический графит вводился в шихту в виде водных дисперсий вместе с водой до формовочной влажности для пластического формования. Концентрация графита в составе керамики варьировалась от 0,001 до 0,05 % от массы суглинка.

Керамические образцы для испытаний, имеющие форму цилиндров диаметром 50 мм и высотой 50 мм, изготавливали методом пластического формования из шихты, выдержанной в течение двух суток для усреднения влажности по объему. Образцы, высушенные до постоянной массы, обжигали с изотермической выдержкой в течение двух часов при температуре 950 °С.

### Методы исследований

Дифференциально-термический анализ осуществлен с помощью термогравиметрического анализатора TGA/DSC1 компании «Меттлер-Толедо». Анализ микроструктуры образцов проводился с применением электронного микроскопа TESCAN MIRA-3. ИК-спектры образцов обожженной керамики получены на ИК-Фурье-спектрометра «SpektrumOne» в области частот 4000-400  $cm^{-1}$ .

### Результаты исследования и их обсуждение

Основным процессом получения керамических материалов является их обжиг, который оказывает решающее влияние на формирование структуры и свойств керамики. Дифференциально-термический анализ (рис. 2) контрольного образца и образца, модифицированного изостатическим техногенным графитом, показал, что при небольших концентрациях графита существенных изменений в процессе обжига керамики не происходит. Эндотермические эффекты при температурах 150-300 °С связаны с удалением адсорбционной воды, сопровождающимся потерей массы образца. Эндотермический эффект при 580 °С характерен для полиморфного превращения  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц. В интервале 750-850 °С происходит дегидратация глинистых минералов, а затем в области температуры 880 °С перестраивается кристаллическая решетка данных минералов.

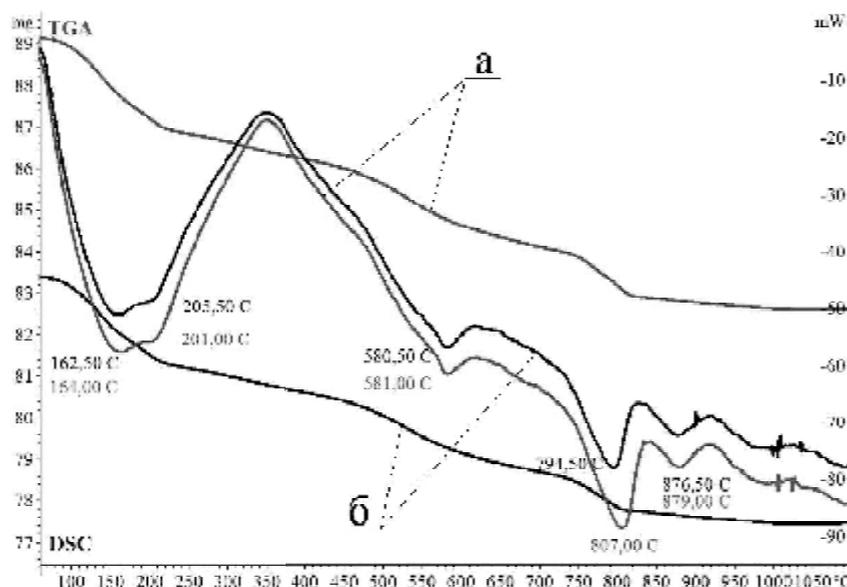


Рис. 2. Дериватограммы керамических образцов:  
а) контрольный образец; б) образец, содержащий 0,005 % графита  
(дисперсия, стабилизированная С-3) (иллюстрация авторов)

Однако было установлено, что концентрация графита и вид стабилизатора графитовой дисперсии влияют на плотность сырца и обожженных керамических образцов (рис. 3).

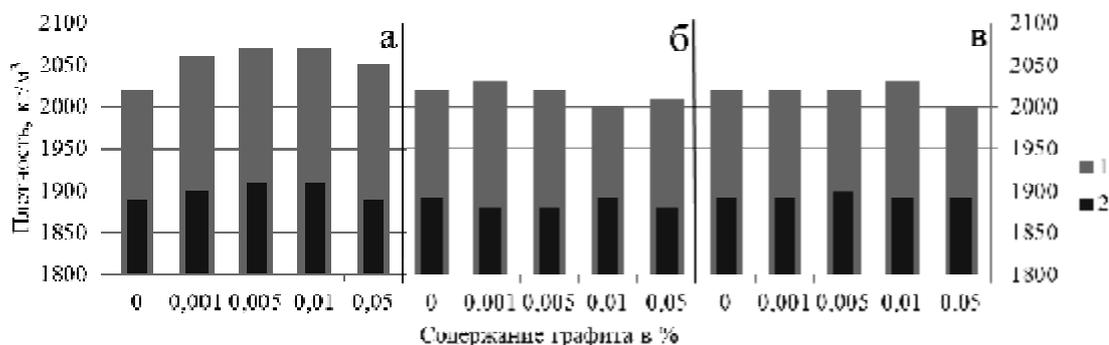


Рис. 3. Плотность керамических образцов (1 – после сушки, 2 – после обжига):  
 а) с дисперсией графита, стабилизированной С-3;  
 б) с дисперсией графита, стабилизированной С-3 и Altarau S8;  
 в) с дисперсией графита, стабилизированной Altarau S8 (иллюстрация авторов)

При этом наибольшей плотностью обладают образцы, модифицированные водной дисперсией графита с применением в качестве стабилизатора поверхностно-активного вещества С-3 (рис. 3а).

При анализе микроструктуры керамики после обжига (рис. 4) установлено, что введение 0,005 % графита в виде водной дисперсии, стабилизированной С-3, приводит к уплотнению керамической матрицы, повышая ее однородность и сокращая размеры пор (рис. 4б).

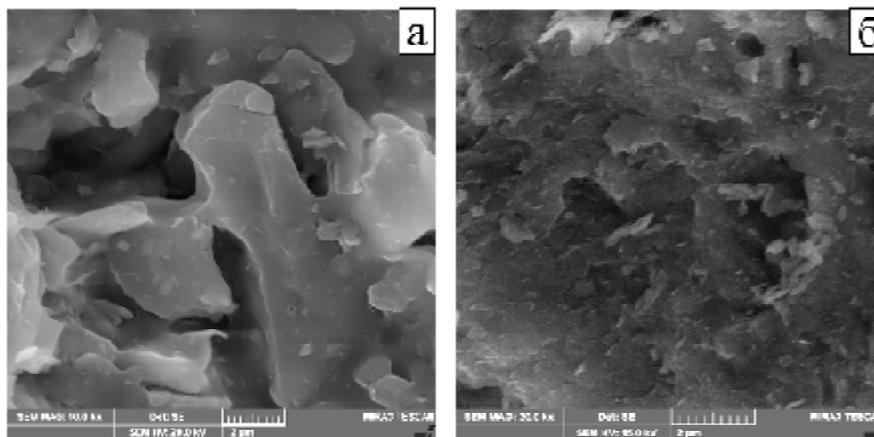


Рис. 4. Микроструктура керамических образцов после обжига:  
 а) контрольный образец; б) образец, модифицированный 0,005 % графита  
 (дисперсия, стабилизированная С-3) (иллюстрация авторов)

Полученные данные о повышении плотности и однородности структуры керамики при введении частиц графита коррелируют с результатами механических испытаний прочностных характеристик образцов. На рис. 5 приведена зависимость предела прочности керамики при сжатии от концентрации графита и вида стабилизатора графитовой дисперсии.

Установлено, что наиболее эффективной для повышения прочностных характеристик керамики является добавка водной дисперсии графита, стабилизированная пластификатором С-3. При этом максимальный прирост прочности с введением графита в количестве 0,005 % от массы суглинка может достигать 50 % (рис. 5а). Следующей по эффективности модификации является дисперсия графита, стабилизированная смачивателем Altarau S8, позволяющая повышать прочность керамики до 25 % при

концентрации графита 0,005-0,01 % от массы суглинка (рис. 5в). В то же время исследования показали, что введение только стабилизаторов без графита в шихту не дает прироста прочности, и предел прочности образцов при сжатии остается соответствующим значениям предела прочности контрольных образцов.

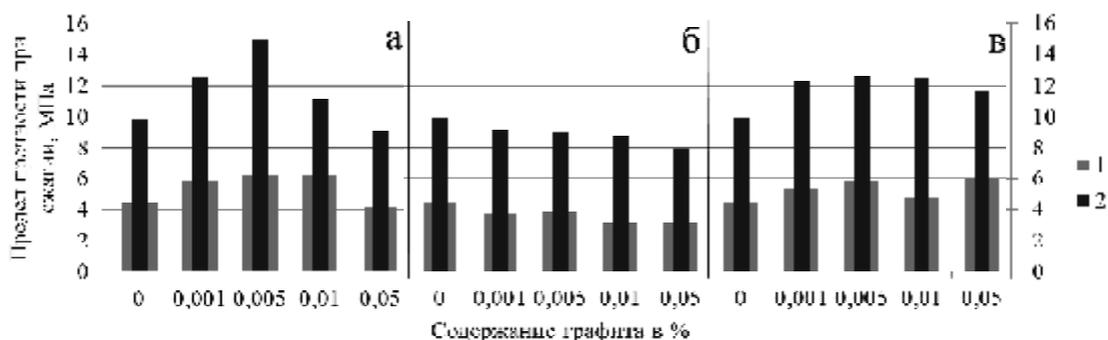


Рис. 5. Прочность при сжатии керамических образцов при сжатии (1 – после сушки, 2 – после обжига): а) с дисперсией графита, стабилизированной С-3; б) с дисперсией графита, стабилизированной С-3 и Altarau S8; в) с дисперсией графита, стабилизированной Altarau S8 (иллюстрация авторов)

При этом совместная стабилизация водной дисперсии графита пластификатором С-3 и смачивателем Altarau S8 не дает положительных результатов при модификации керамики с целью повышения ее прочности (рис. 5б).

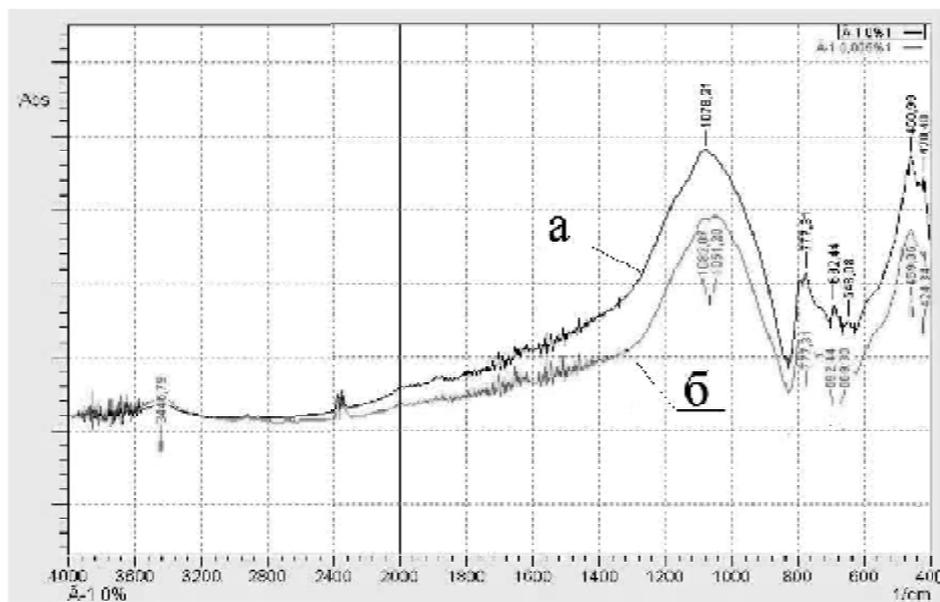


Рис. 6. ИК-спектры керамических образцов: а) контрольный образец; б) образец, содержащий 0,005 % графита (дисперсия, стабилизированная С-3) (иллюстрация авторов)

Анализ ИК-спектра контрольного образца (рис. 6а) позволил выявить интенсивную линию поглощения, соответствующую колебаниям атомов кремнекислородного тетраэдра Si-O-Si при частоте  $1078\text{ см}^{-1}$ . ИК-спектр керамического образца с графитом (рис. 6б) показал раздвоение и смещение полосы линии поглощения главного валентного колебания Si-O-Si в сторону меньших частот ( $1051\text{ см}^{-1}$ ), что может происходить за счет увеличения расстояния связей между атомами Si-Al-O [11]. Последнее обстоятельство позволяет говорить о формировании других кристаллических соединений, влияющих на изменение механических показателей обожжённой керамики.

### Заключение

Установлено, что ультра- и нанодисперсные частицы графита влияют на структуру керамики не только на этапе формования сырца, но и при его обжиге, способствуя формированию новых фаз, что подтверждено ИК-спектральным анализом. Введение ультрадисперсного графита позволяет получить более плотную и однородную керамическую матрицу.

Изменение структуры матрицы в результате введения ультра- и нанодисперсного графита повышает прочность керамики. Установлено, что максимальными прочностными характеристиками обладает керамика с частицами графита, диспергированного в водной среде и стабилизированного суперпластификатором С-3, в количестве 0,005 % от массы суглинка. После сушки прочность на сжатие модифицированных образцов возрастает на 40 % по сравнению с контрольным образцом, после обжига при 950 °С – на 50 %. Таким образом, проведенные исследования показывают эффективность модифицирования строительной керамики водными дисперсиями техногенного изостатического графита, стабилизированных поверхностно-активными веществами.

### Список библиографических ссылок

1. Sbia L. A., Peyvandi A., Soroushian P., Balachandra A. M., Sobolev K. Evaluation of modified-graphite nanomaterials in concrete nanocomposite based on packing density principles // *Construction and Building Materials*. 2015. № 76. P. 413–422.
2. Peyvandi A., Soroushian P., Balachandra A. M., Sobolev K. Enhancement of the durability characteristics of concrete nanocomposite pipes with modified graphite nanoplatelets // *Construction and Building Materials*. 2013. № 47. P. 111–117.
3. Chen P.-Hs., Chung D. D. L. Comparative evaluation of cement-matrix composites with distributed versus networked exfoliated graphite // *Carbon*. 2013. № 63. P. 446–453.
4. Chung D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials // *Carbon*. 2001. № 39. P. 279–285.
5. Guan H., Liu Sh., Duan Yu., Cheng J. Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials // *Cement & Concrete Composites*. 2006. № 28. P. 468–474.
6. Cao J., Chung D. D. L. Colloidal graphite as an admixture in cement and as a coating on cement for electromagnetic interference shielding // *Cement and Concrete Research*. 2003. № 33. P. 1737–1740.
7. Bhattacharya S., Sachdev V. K., Chatterjee R., Tendon R. P. // Decisive properties of graphite-filled cement composites for device application // *Appl. Phys*. 2008. № 92. P. 417–420.
8. Яковлев Г. И., Полянских М. С., Мачюлайтис Р., Керене Я., Малайшкене Ю., Кизиневич О., Шайбадуллина А. В., Гордина А. Ф. Наномодифицирование керамических материалов строительного назначения // *Строительные материалы*. 2013. № 4. С. 62–64.
9. Peyvandi A., Soroushian P., Abdol N., Balachandra A. M. Surface-modified graphite nanomaterials for improved reinforcement efficiency in cementitious paste // *Carbon*. 2013. № 63. P. 175–186.
10. Yakovlev G., Pervushin G., Maeva I., Pudov I., Shaybadullina A., Keriene J., Buryanov A., Korzhenko A., Senkov S. Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes // *Procedia engineering*. 2013. № 57. P. 407–413.
11. Пашенко А. А., Мясников А. А., Мясникова Е. А. *Физическая химия силикатов*. М. : Высшая школа, 1986. 368 с.

**Ginchitskaya Yuliya Nikolaevna**

post-graduate student, assistant

E-mail: [yula\\_yuka@mail.ru](mailto:yula_yuka@mail.ru)

**Yakovlev Grigory Ivanovich**

doctor of technical sciences, professor

E-mail: [gyakov@istu.ru](mailto:gyakov@istu.ru)**Pervushin Grigory Nikolaevich**

doctor of technical sciences, professor

E-mail: [isfzo@istu.ru](mailto:isfzo@istu.ru)**Polyanskikh Irina Sergeevna**

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: [irina\\_maeva@mail.ru](mailto:irina_maeva@mail.ru)**Gordina Anastasia Fedorovna**

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: [gism56@mail.ru](mailto:gism56@mail.ru)**Kalashnikov Izhevsk State Technical University**

The organization address: 426069, Russia, Izhevsk, Studencheskaya st., 7

**Structural ceramics modified with technogenic isostatic graphite****Abstract**

*Problem statement.* The purpose of the study is to identify the effect of aqueous dispersions of technogenic isostatic graphite on the structure and properties of building ceramics.

*Results.* The main results of the research are to confirm the change in the structure of the ceramic matrix and increase its strength as a result of the introduction of ultra- and nano-dispersed graphite. Ceramics with graphite particles dispersed in an aqueous medium and stabilized with C-3 superplasticizer in an amount of 0,005 % by weight of loam have the maximum strength characteristics. After drying, the compressive strength of the modified samples increases by 40 % compared with the control sample, after firing at 950 °C – by 50%.

*Conclusions.* The significance of the results obtained for the construction industry is to establish the optimal concentrations of graphite in structural ceramics to increase its strength characteristics, as well as to identify effective types of stabilizers of graphite dispersions.

**Keywords:** structural ceramics, low-melting clay, montmorillonite-hydrologist clay, technogenic isostatic graphite.

**References**

1. Sbia L. A., Peyvandi A., Soroushian P., Balachandra A. M., Sobolev K. Evaluation of modified-graphite nanomaterials in concrete nanocomposite based on packing density principles // *Construction and Building Materials*. 2015. № 76. P. 413–422.
2. Peyvandi A., Soroushian P., Balachandra A. M., Sobolev K. Enhancement of the durability characteristics of concrete nanocomposite pipes with modified graphite nanoplatelets // *Construction and Building Materials*. 2013. № 47. P. 111–117.
3. Chen P.-Hs., Chung D. D. L. Comparative evaluation of cement-matrix composites with distributed versus networked exfoliated graphite // *Carbon*. 2013. № 63. P. 446–453.
4. Chung D. D. L. Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials // *Carbon*. 2001. № 39. P. 279–285.
5. Guan H., Liu Sh., Duan Yu., Cheng J. Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials // *Cement & Concrete Composites*. 2006. № 28. P. 468–474.
6. Cao J., Chung D. D. L. Colloidal graphite as an admixture in cement and as a coating on cement for electromagnetic interference shielding // *Cement and Concrete Research*. 2003. № 33. P. 1737–1740.
7. Bhattacharya S., Sachdev V. K., Chatterjee R., Tendon R. P. // Decisive properties of graphite-filled cement composites for device application // *Appl. Phys*. 2008. № 92. P. 417–420.

8. Yakovlev G. I., Polyanskikh M. S., Machulaites R., Kerene J., Malaishkene Y., Kizinevich O., Shaybadullina A. V., Gordina A. F. Nano-modification of ceramic materials for construction purposes // *Stroitel'nye materialy*. 2013. № 4. P. 62–64.
9. Peyvandi A., Soroushian P., Abdol N., Balachandra A. M. Surface-modified graphite nanomaterials for improved reinforcement efficiency in cementitious paste // *Carbon*. 2013. № 63. P. 175–186.
10. Yakovlev G., Pervushin G., Maeva I., Pudov I., Shaybadullina A., Keriene J., Buryanov A., Korzhenko A. Senkov S. Modification of construction materials with multi-walled carbon nanotubes // *Procedia engineering*. 2013. № 57. P. 407–413.
11. Pashchenko A. A., Myasnikov A. A., Myasnikova E. A. *Physical chemistry of silicates*. М. : Vysshaya shkola, 1986. 368 p.