

УДК 691.44

**Мавлюбердинов А.Р.** – кандидат технических наук, доцент

E-mail: mazatr73@rambler.ru

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420032, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

### **К вопросу изучения механизма повышения прочности пористого керамического черепка при введении химических добавок**

#### **Аннотация**

Целью работы является исследование механизмов повышения прочности керамического черепка путем механической активации глинистого сырья или введения химических добавок в составы сырьевых смесей.

Повышение конкурентоспособности керамических стеновых изделий на рынке строительных материалов возможно путем улучшения их теплозащитных свойств.

Снижение средней плотности и теплопроводности керамических стеновых изделий достигается поризацией черепка и увеличением пустотности изделий. Снижая среднюю плотность и теплопроводность изделий путем введения выгорающих добавок снижаются и их прочностные характеристики.

В статье рассматриваются механизмы компенсации потери прочности путем введения химических добавок.

**Ключевые слова:** керамические изделия, отход гальванического производства, подмыльный щелок, кристаллическая фаза, стекломасса.

В настоящее время в связи с бурным развитием индивидуального малоэтажного строительства повышается интерес к эффективным керамическим стеновым материалам, использование которых обеспечивает зданиям долговечность, комфортность и архитектурную выразительность. За рубежом, в конструктивном отношении при строительстве зданий, преобладает каркасное строительство, при котором конструкции стен выполняют в основном функции теплозащитного ограждения.

В нашей стране на современном этапе развития отрасли производства керамических стеновых строительных материалов просматривается тенденция преимущественного выпуска эффективных стеновых материалов со средней плотностью 600-1000 кг/м<sup>3</sup> 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 химических добавок – отхода гальванического производства и подмыльного щелока. В работах [2-4] было экспериментально доказано увеличение прочности черепка стеновой керамики при введении флюсующих добавок – отхода гальванического производства (далее ОГП) и подмыльного щелока (далее ПЩ).

Целью исследований является изучение механизма влияния отходов гальванического производства и подмыльного щелока, которые являются побочными продуктами промышленности на прочностные характеристики керамических изделий, изготовленных на основе среднепластичной глины. Для реализации поставленных целей были изготовлены контрольные образцы-кубики из шихт с различным содержанием добавок ОГП и ПЩ, которые подвергались обжигу. Отобранные контрольные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Анализ зависимостей РФА позволил нам объяснить механизм повышения прочности пористого черепка при введении добавок ОГП и ПЩ.

Представленные на рис. 1 рентгенограммы контрольных проб среднепластичной глины с содержанием отходов гальванического производства в количестве 1,5 %. С целью сравнения рефлексов представлены дифрактограммы среднепластичной глины

(без добавок) (кривая 3) и отходов гальванического производства (кривая 1), которые были подвержены обжигу (кривая 2). При обжиге чистой глины (кривая 3), как сказано ранее, формируются такие новообразования, как муллит (2,688), гематит (3,666; 2,515; 2,189; 1,676; 1,455), алюмосиликатная шпинель (2,44) и, возможно, некоторое количество кристобалита (4,04) и корунда (1,374).

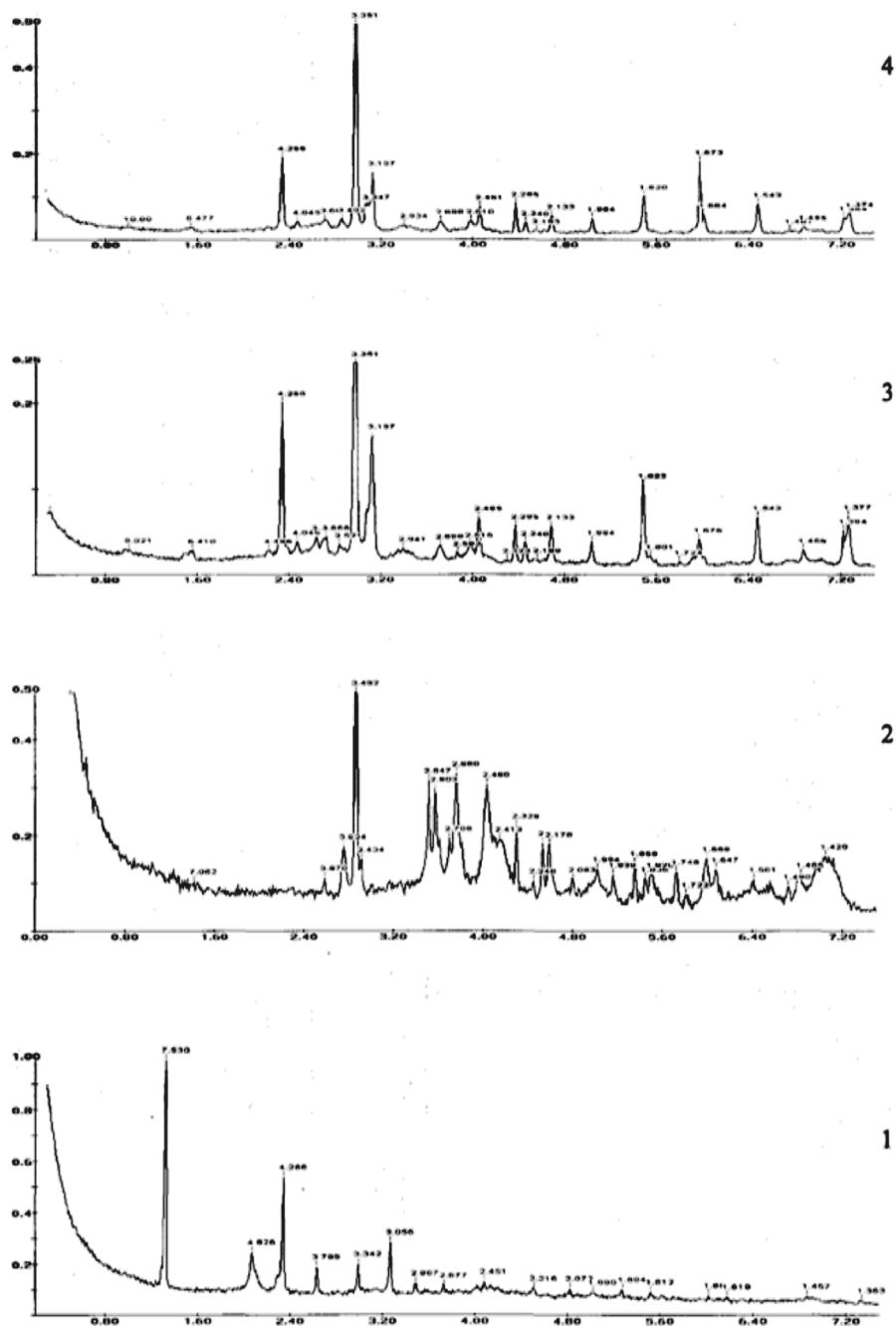


Рис. 1. Дифрактограммы образцов:

- 1 – ОГП в исходном состоянии, 2 – ОГП, обожженные при  $950^{\circ}\text{C}$ ,  
3 – чистая глина, обожженная при  $950^{\circ}\text{C}$ , 4 – Глина + ОГП, обожженная при  $950^{\circ}\text{C}$

Образование муллита возможно в матрицах, которые содержат  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Причем интенсивность возрастает при наличии активного аморфного глинозема в виде  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , менее активного  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и других аморфных оксидов. Предположительно, образуется некоторое количество первичного муллита, вследствие взаимодействия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , образующегося при распаде метакаолинита, с кремнеземом. Также повышает прочностные характеристики черепка - алюмосиликатная шпинель ( $\text{Al}_2\text{SiO}_4$ ) с рефлексом 2,256.

Анализ результатов наших исследований и данные работ других исследователей, позволяет 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<sup>0</sup> С. В кристаллической фазе черепка, формирующегося при обжиге керамических изделий на основе среднепластичной глины с добавкой ОГП, предположительно присутствуют иголки муллита, которые армируют стекломассу черепка, что повышает его прочность. Муллит, предположительно, формируются при взаимодействии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  и аморфного кремнезема.

Повышение прочности черепка при введении подмыльного щелока в количествах от 0 до 1,5 % связано с увеличением количества стекломассы. В чистой глине (содержание ПЩ = 0 %) ее недостаточно, а при 1,5 % образующаяся стекломасса формирует более плотную упаковку частиц кварца и кристаллических новообразований, а вокруг них формируется оптимальное количество жидкого расплава. При этом отношение «обжиговая связка – твердая фаза» (ОС/ТФ) – оптимально. Дальнейшее увеличение вводимого ПЩ, увеличивает количество жидкой фазы, интенсифицирующей процесс оплавления нерастворившихся компонентов шихты, способствует более интенсивному оплавлению краев зерен кварца, увеличению аморфной фазы и снижению кристаллической фазы расплава, что приводит к снижению прочности черепка. При этом отношение ОС/ТФ – не оптимально.

Сравнение дифрактограмм для чистой глины и глины с добавкой ПЩ (рис. 2) показывает, что введение ПЩ в состав шихты способствует началу образования новых кристаллических фаз первичного муллита. Видно, что некоторые рефлексы затеняются рефлексами, накладываемыми от эффектов других новообразований. Так, рефлексы характерные для муллита, накладываются на рефлексы альбита и кварца.

Анализ результатов РФА для образцов с добавкой ПЩ, позволяет сделать вывод о том, что увеличение количества ПЩ повышает концентрацию флюсующей натрийсодержащей компоненты добавки, которая снижает температуру образования стеклофазы в области более низких температур, и, как следствие к увеличению количества расплава до оптимальных значений при обжиге черепка при температуре 950<sup>0</sup>С, что повышает прочность материала.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические снимки образцов, полученных из сырьевых смесей на основе среднепластичной глины с добавкой помывного щелока. Анализ снимков (рис. 3а и 3б) дает возможность предположить, что стекломасса (светлая зона) связывает грубые составляющие за счет оплавления граней конгломерата. Также можно предположить, что увеличение стекломассы повышает прочность керамического черепка.

Количество стекломассы было определено расчетным способом, предложенным научным коллективом, под руководством Чумаченко Н.Г. Расчеты показали, что при введении ПЩ в составы сырьевых смесей в количестве до 3 % увеличивает количество стекломассы. Установлено, что увеличение прочности керамического черепка напрямую зависит от количества образованной стекломассы.

Анализ результатов исследований методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии керамических черепков показал, что введение в составы сырьевых смесей химических добавок – отход гальванического производства и подмыльный щелок оказывает пластифицирующий эффект на смеси. Также при обжиге увеличивается количество стекломассы в результате флюсующего действия натрийсодержащих компонентов добавок с увеличением содержания кристаллической фазы расплава черепка.

Таким образом, результаты исследований позволили сделать следующие выводы. Повышение прочности черепка при введении подмыльного щелока в составы сырьевых смесей связано с увеличением количества стекломассы. В кристаллической фазе черепка, формирующегося при обжиге керамических изделий на основе среднепластичной глины с добавкой отходов гальванического производства присутствуют иголки муллита, которые армируют стекломассу черепка, что повышает его прочность. Стекломасса связывает грубые составляющие за счет оплавления граней конгломерата. Увеличение стекломассы повышает прочность керамического черепка.

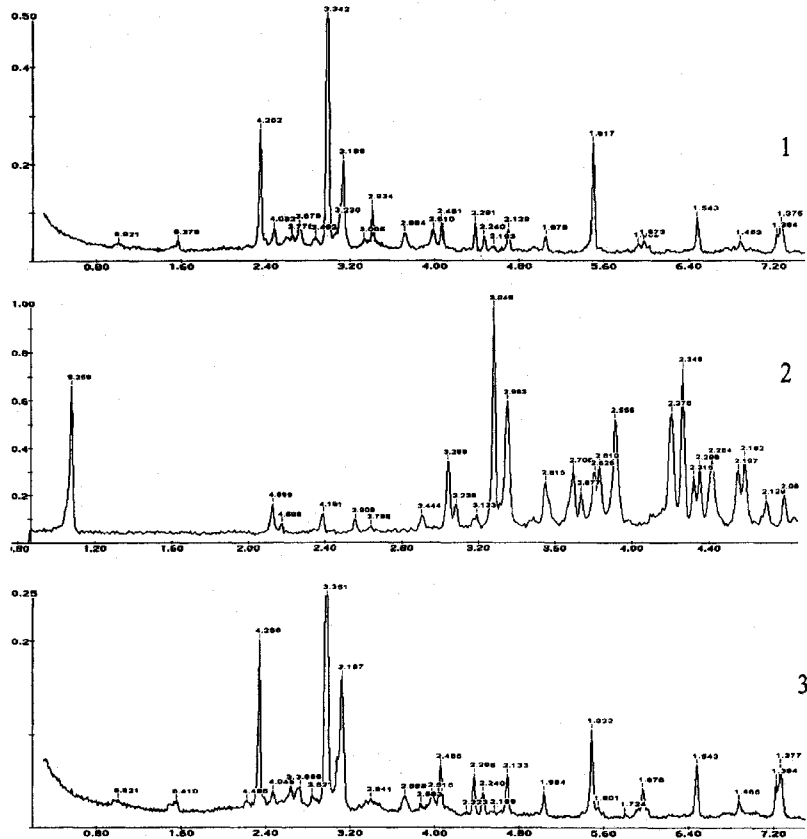


Рис. 2. Дифрактограммы образцов:  
1 – глина + ПЩ; 2 – ПЩ в исходном состоянии; 3 – глина без добавок

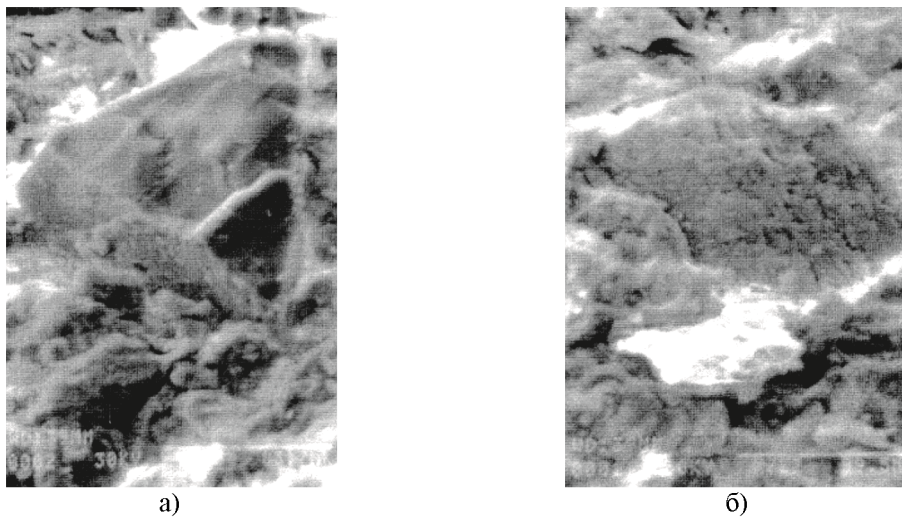


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки керамического черепка:  
а) без добавок; б) с добавкой подмыльного щелока

### Список библиографических ссылок

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 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 керамики // Материалы седьмых академических чтений РААСН «Современные проблемы строительного материаловедения», Ч. 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. Металлокислородные соединения силикатных систем. – Л.: Наука. Ленинградское отделение, 1984. – С. 18-34.

**Mavliuberdinov A.R.** – candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: mazatr73@rambler.ru

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

#### **To the question of studying the mechanism of increasing the durability of a porous ceramic crock at introduction of chemical additives**

##### **Resume**

The competitiveness of ceramic wall products in the market of construction materials can be increased by improvement of their heat-shielding properties. It is possible to lower average density and heat conductivity of ceramic wall products by a porization of a crock and increase in hollowness of products. Reducing the average density and heat conductivity of products by introduction of burnable additives their strength characteristics decrease also. Therefore, it is necessary to provide the increase of durability of a crock at introduction of burnable additives in furnace charge. The article considers mechanisms of increase of durability of a ceramic crock by mechanical activation of clay raw materials or introduction of chemical additives.

Increasing the strength of the crock can be explained like this. Crystalline phase of the crock is formed by firing ceramic products, which based on medium plastic clay and include galvanic production waste. This crystalline phase contains needles of mullit, which reinforce glass phase by melting of conglomerate faces. If glass phase increases strength of the ceramic crock raises.

**Keywords:** ceramics, galvanic production waste, spent-soap lye, crystalline phase, glass phase.

##### **Reference list**

1. Ashmarin G.D. Key to success in production of a ceramic brick – rational processing of raw materials // Construction materials. Appendix Technology, 2007, № 9. – P.15-16
2. Mavluberdinov A.R. Hollow and porous wall ceramics on the basis of local raw materials // The master's thesis author's abstract on competition of degree of a Cand. Chem. Sci. – Kazan, 2001. – 19 p.
3. Mavluberdinov A.R., Gabidullin M.G., Rahimov R.Z. Research of influence of spent-soap lye and galvanic waste on durability and formation of new growths in wall ceramics // Materials of the seventh academic readings RAASN «Modern problems of construction materials science», Part 1. – Belgorod, 2001. – P. 323-330.
4. Koroliyov E.A., Morozov V.P., Barieva E.R., Rahimov R.Z., Gabidullin M.G., Mavluberdinov A.R. Possibility of use of chemical production waste in production of a ceramic brick // Actual environmental problems of the Republic of Tatarstan. – Kazan, 2000. – P. 136-137.
5. Chumatchenko N.G. Methodological bases of production of construction ceramics on the basis of natural and technogenic raw materials // The abstract of the doctoral dissertation on competition of degree of the Doctor of Engineering. – Samara, 1999.
6. Toropov N.A. Charts of a condition of silicate systems: Release 2. Metaloxigen connections of silicate systems. – L.: Science. Leningrad office, 1984. – P. 18-34.