

УДК 666.7

В.З. Абдрахимов, И.В. Ковков

АМОУ ВПО «САГМУ»

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫСОЛОВ НА КЕРАМИЧЕСКОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

Исследования показали, что наиболее эффективный способ по устранению выцветов — это увеличение температуры обжига, так как сульфаты щелочей можно разложить при более высоких температурах обжига. Кроме того, повышение температуры обжига керамического композиционного материала с 1050 до 1100 °C способствует увеличению стеклофазы с 20...25 до 30...35 %, которая значительно уменьшает пористость, и при этом выцветы практически не появляются на поверхности кирпича.

Ключевые слова: высолы, керамический композиционный материал, глинистая часть «хвостов» гравитации, миграция солей, сульфаты, глауберова соль, стеклофаза.

Керамические материалы по структуре представляют собой композиционные материалы со стекловидной аморфной непрерывной во всем объеме композиционного материала фазой-матрицей, наполненной мелкими кристаллами муллита, кристобалита, гематита и другими составляющими — армирующими элементами [1]. Содержание стеклофазы в керамических материалах в зависимости от вида изделия может достигать 45...50 %.

В [2, 3] была показана принципиальная возможность использования в качестве основного алюмосиликатного сырья для получения керамических композиционных материалов глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд (ГЦИ), имеющей повышенное содержание оксида железа ($Fe_2O_3 > 5\%$), а в [4, 5] было отмечено появление в исследуемом глинистом компоненте при различных температурах гематита, магнетита, муллита, кристобалита и других соединений в системах $Fe_2O_3 - SiO_2$, $Fe_2O_3 - Al_2O_3$, $Al_2O_3 - SiO_2$, $CaO - Fe_2O_3$.

Однако, в вышеуказанных работах не нашли отражения вопросы исследования высол на керамическом композиционном материале, обожженном при различных температурах обжига.

Электронный микроскоп в основном используется для контроля производства и не уделяется достаточного внимания изучению фазовых соотношений с целью повышения однородности, стойкости, прочности и упругости изделий [6]. Кроме того, следует отметить, что микроскопия глинистых материалов трудна и сложна. Большинство фаз находится в этих изделиях в крайне мелкозернистом состоянии (рис. 1), так что они распознаются с трудом, а их оптические свойства очень сложно определить.

Как видно из рис. 1, фазовые соотношения в исследуемых кирпичах очень сложны вследствие крайней неоднородности исходных материалов, используемых в производстве, и низкой температуры обжига, при которой не достигается равновесное состояние.

Сложно описать микроскопические изменения, происходящие в процессе обжига в минералах глины, потому что они содержат много сопутствующих минералов, которые сильно усложняют картину. Однако, как указывалось в [6], наиболее целесообразно с помощью электронного микроскопа исследовать выцветы на керамическом кирпиче.

Причиной высол (выцветов) является миграция растворенных солей в процессе увлажнения и высыхания строительной керамики во время службы и их накопление на открытых поверхностях в виде некрасивых беловатых осадков.

Солями, вызывающими высолы (в некоторых источниках литературы высолы называют выцветами), являются сульфаты, образовавшиеся из исходного сырья или пу-

тем взаимодействия серы печных газов при обжиге кирпича с карбонатами, оксидами и гидрооксидами.

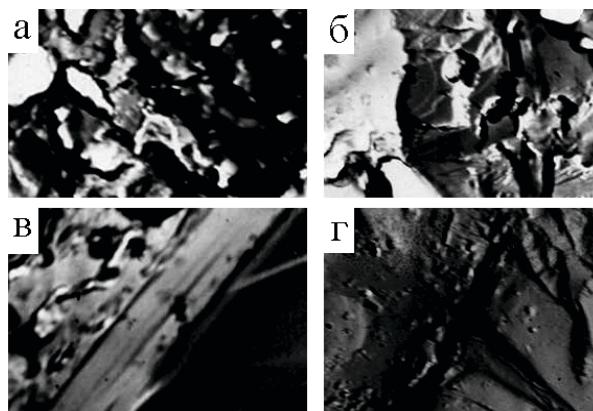


Рис. 1. Керамические образцы из глинистой части «хвостов» гравитации, обожженные при различных температурах, °С: а — 950; б — 1000; в — 1050; г — 1100. Увеличение ×15000

Исследования отечественных и зарубежных ученых показали, что основной источник высолов — это водорастворимые сернокислые соли щелочных и щелочноземельных металлов: Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4 и CaSO_4 .

Под высолами понимают отложение солей на поверхности кирпичей и кладки. Причиной образования солевых налетов на обожженном глиняном кирпиче являются водорастворимые соли, содержащиеся в глинистом сырье, а также сульфаты железа (пирит), окисление которых при вылеживании глин и при обжиге керамического материала приводит к повышению количества вредных сульфатов стеновой керамики.

Важный вклад в изучение этого явления был сделан В.Е. Браунелем [7]. Он взял 20-граммовую пробу обожженного материала, поместил ее в 500 мл воды, выпарил до 10 мл и выкристаллизовал растворимые соли из капли концентрированного раствора на предметном стекле микроскопа путем медленного высушивания (кратную часть экстракта высушивали и взвесили для того, чтобы получить «относительное экстрагируемое количество», выраженное в процентах по весу на 20 г образца). Для облегчения определения были приготовлены подобные же препараты на предметных стеклах из солей, обычно присутствующих в выцветах, а именно: CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ и NaCl либо по отдельности, либо в сочетании этих солей друг с другом. На рис. 2 показаны кристаллы солей, выращенные искусственно Браунелем [7], а на рис. 3 видны кристаллы солей, извлеченные из обожженных глин и сланцев.

К наиболее вредным солям относятся легкорастворимые и кристаллизующиеся сульфаты натрия и магния, которые могут то присоединять кристаллизационную воду, образуя кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (глауберова соль) или $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (английская соль), то снова отдавать ее.

Глауберова соль или мирабилит, как минерал, богатый молекулами H_2O , связанными в кристаллической структуре, из всех легкорастворимых водных сульфатов и хлоридов обладает наименьшим удельным весом и наиболее низким показателем преломления [7]. От соды $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ отличается тем, что при действии HCl не выделяет углекислоты. При нагревании выше 32 °С плавится, вернее, растворяется в собственной кристаллизационной воде [7].

Гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ хотя и малорастворим, но способен образовывать высоловы (выцветы) на кирпиче, ухудшающие внешний вид изделий.

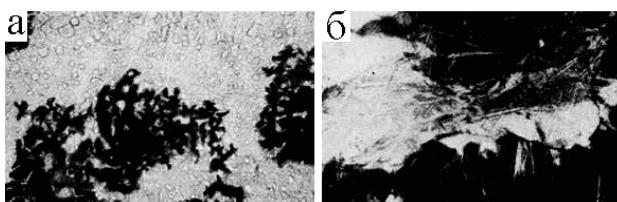


Рис. 2. Кристаллы растворимых солей, выращенные из раствора при исследованных высолов (по Браунелю): *а* — мелкозернистые агрегаты Na_2CO_3 и кубические кристаллы Na_2Cl ; *б* — удлиненно-призматические кристаллы $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на фоне широких кристаллов $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (светлые)

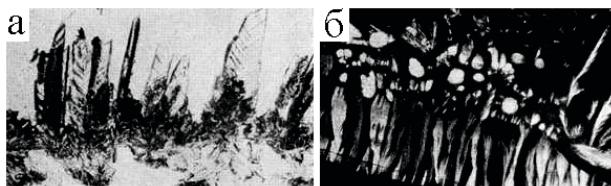


Рис. 3. Растворимые соли, извлеченные из обожженных глин и сланцев (по Браунелю): *а* — типичный двойниковый «колосовидный» $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с мелкими скоплениями иглоподобного Na_2SO_4 и брусковидного K_2SO_4 ; *б* — $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

На рис. 4 представлены кристаллы солей, извлеченных из образцов (состав образцов — 100 % ГЦИ), обожженных при температурах 950...1050 °C (при температуре 1100 °C кристаллы солей не образуются). Образцы около 1 года находились под открытым небом.

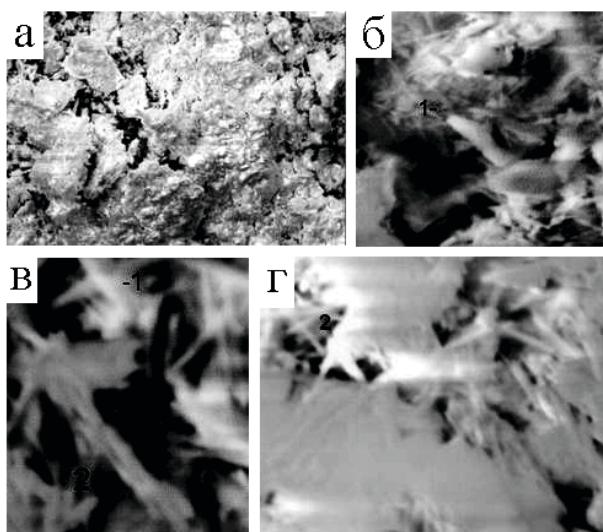


Рис. 4. Растворимые соли, извлеченные из глинистой части «хвостов» гравитации, обожженной при различных температурах обжига °C: *А* — исходная глина (необожженная ГЦИ); *Б* — 950; *В* — 1000; *Г* — 1050. Увеличение: А ×5000; Б, В, Г ×30000. 1 — короткопризматическая глауберова соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ с мелкими скоплениями брусковидного K_2SO_4 ; 2 — в основном мелкие скоплениями иглоподобного Na_2SO_4 и брусковидного K_2SO_4 и $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$

Добавка к сырью растворимых солей бария вызывает разложение или предотвращает образование большинства этих солей, но вместо них появляется нерастворимый сульфат бария. Сульфаты щелочей нельзя устраниТЬ этим путем, однако можно разложить при более высоких температурах обжига. При этом уменьшается абсорбция обожженных изделий, так что образование любых высолов замедляется.

Поризованная структура керамического тела образует сеть капилляров, по которой вода из внутреннего объема композиционного материала поступает на поверхность; на поверхности отлагаются соли, которые в большинстве случаев имеют кристаллическую структуру. Экспериментально было установлено, что при обжиге композиционного материала из ГЦИ при температуре 1050 °C высолы (выцветы) не образуются. Увеличение температуры обжига с 1000 до 1050 °C способствует увеличению стеклофазы с 20...25 до 30...35 %, которая значительно уменьшает пористость кирпича.

В [6] было указано, что высолы были замечены на образцах, содержащих только 0,2 % («относительное экстрагируемое количество») наиболее растворимых солей, и интенсивно образовались, когда это количество превышало 0,8 %. Высолы начали появляться при концентрации 0,7 % наименее растворимого сульфата кальция и заметно усилились при концентрации выше 2,5 % этого сульфата.

Таким образом, исследования показали, что наиболее эффективный способ устранения высол — это увеличение температуры обжига, так как сульфаты щелочей можно разложить при более высоких температурах обжига. Кроме того, повышение температуры обжига керамического композиционного материала до 1100 °C способствует увеличению стеклофазы с 20...25 до 30...35 %, которая значительно уменьшает пористость кирпича и при этом выцветы практически не появляются.

Библиографический список

1. Ковков И.В., Абдрахимов В.З. Влияние волластонита на фазовые превращения при обжиге композиционных керамических материалов // Известия вузов. Строительство. 2008. № 10. С. 43—51.
2. Ковков И.В., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Исследование ИК-спектроскопическим методом фазового состава керамических материалов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 114—116.
3. Глинистая часть «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд — сырье для производства керамических материалов / Е.С. Абдрахимова, В.З. Абдрахимов, Д.В. Абдрахимов, А.В. Абдрахимов // Огнеупоры и техническая керамика. 2005. № 5. С. 38—42.
4. Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Химическая технология керамического кирпича с использованием техногенного сырья. Самара : Изд-во Самар. гос. арх.-строит. ун-та, 2007. 432 с.
5. Исследование процессов спекания глинистой части «хвостов» гравитации циркон-ильменитовых руд / В.З. Абдрахимов, А.Н. Родин, С.Ж. Сайбулатов, И.А. Тогжанов // Известия вузов. Строительство и архитектура. 1988. № 2. С. 77—79.
6. Исли Г., Фрешетт В.Д. Микроскопия керамики и цементов. М. : Госстройиздат, 1960. 298 с.
7. Braunel V.E. The major factors influencing formation whiskering on clay products. J. Am. Ceram. Soc. 32, p. 75-89.

Поступила в редакцию в декабре 2011 г.

О б а в т о р а х: **Абдрахимов Владимир Закирович** — доктор технических наук, профессор кафедры кадастра и геоинформационных технологий, Самарская академия государственного и муниципального управления, 443084, г. Самара, ул. Стара-Загора, 96, 8-(846)-337-58-92; kriskris2004@mail.ru, 3375892@mail.ru;

Ковков Илья Валерьевич — кандидат технических наук, доцент кафедры кадастра и геоинформационных технологий, Самарская академия государственного и муниципального управления, 443025, г. Самара, ул. Клиническая, 86, 8-(846)-242-45-45, kovkoviv@mail.ru.

Д л я ц и т и р о в а н и я: Абдрахимов В.З., Ковков И.В. Исследования высол на керамическом композиционном материале // Вестник МОГСУ. 2011. № 1. С. 83—87.

V.Z. Abdrahimov, I.V. Kovkov, V.A. Kulikov

RESEARCHES WHISKERING ON THE CERAMIC COMPOSITE MATERIAL

Researches have shown, that the most effective way on elimination whiskering this increase in temperature of roasting as sulfates of alkalis can be spread out at higher temperatures of roasting. Besides rise in temperature of roasting of a ceramic composite material with 1050 up to 1100 °C promotes increase glass phase from 20-25 up to 30-35 % which considerably reduces porosity and thus whiskering practically do not appear on a surface of a brick.

Key words: whiskering, a ceramic composite material, a clay part of "tails" of gravitation, migration of salts, sulfates, glauber's salts, glass phase.

References

1. Kovkov I.V., Abdrahimov V.Z. *Vlijanie vollastonita na fazovye prevrawenija pri obzhi-ge kompozicionnyh keramicheskikh materialov* [Influence wollastonite on phase transformations at roasting composite ceramic materials]. Magazine of news of high schools. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo* [Construction], 2008, № 10, 43—51 pp.
2. Kovkov I.V., Abdrahimova E.S., Abdrahimov V.Z. *Issledovanie IK-spektroskopicheskim metodom fazovogo sostava keramicheskikh materialov* [Research by the IR-spectroscopic method of phase structure of ceramic materials]. *Izvestija vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija* [Magazine of news of high schools. Chemistry and chemical technology], 2007, № 5, Pp. 114—116.
3. Abdrahimova, E.S., Abdrahimov V.Z., Abdrahimov D.V., Abdrahimov A.V. *Glinistaja chasti' «hvostov» gravitacii cirkon-il'menitovyh rud — syr'e dlja proiz-vodstva keramicheskikh materialov* [Clay part of "tails" of gravitation zircon-ilmenites of ores — raw material for manufacture of ceramic materials]. *Ogneupory i tehnickeskaja keramika* [Magazine Refractories and technical ceramics], 2005, № 5, Pp. 38—42.
4. Abdrahimov, V.Z., Abdrahimova E.S. *Himicheskaja tehnologija keramicheskogo kirkicha s ispol'zovaniem tehnogenного syr'ja* [Chemical technology of a ceramic brick with use anthropogenic raw material]. Samara, Publishing house the Samara state architectural-building university, 2007, 432 p.
5. Abdrahimov, V.Z., Rodyn A.N., Saybulatov S.G., Togjanov I.A. *Issledovanie processov spekanija glinistoj chasti «hvostov» gravitacii cirkon-il'menitovyh rud* [Research of processes of sintering of a clay part of "tails" of gravitation zircon-ilmenites of ores]. *Izvestija vuzov. Stroitel'stvo i arhitektura* [Magazine of News of high schools. Construction and architecture], 1988, № 2, Pp. 77—79.
6. Isly G., Freshet V.D. *Mikroskopija keramiki i cementov* [Microscopy of ceramics and cements]. Moscow, Gosstroyizdat, 1960, Pp. 298.
7. Braunel V.E. The major factors influencing formation whiskering on clay products. *J. Am. Ceram.* 1949, Soc. 32, Pp. 75—89.

A b o u t a u t h o r s: **Abdrahimov Vladimir Zakirovich** — Dr. Sci. Tech., the Professor of a Cadastre and Geoinformation Technologies, **Samara academy of the state and municipal management**, 96, Stara Zagora st., Samara, 443084, +7-(846)-337-58-92; kriskris2004@mail.ru, 3375892@mail.ru;

Kovkov Ilya Valerjevich — Cand. Tech. Sci., Associate Professor of a Cadastre and Geoinformation Technologies, **Samara academy of the state and municipal management**, 86, Clinicheskaja st., Samara, 443025, +7-904-744-88 24, kovkoviv@mail.ru.

F o r c i t a t i o n: Abdrahimov V.Z., Kovkov I.V., Kulikov V.A. *Issledovaniya vysolov na keramicheskom kompozicionnom materiale* [Researches whiskering on the ceramic composite material]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of the Moscow State University of Civil Engineering], 2012, no 1, Pp. 83—87.