

УДК 666.691.43-431

КИНЕТИКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СКОРОСТЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ КЕРАМЗИТА НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ ГЛИНЫ

© 2010 В.З. Абдрахимов¹, В.А. Куликов¹, И.В. Ковков¹, Е.С. Абдрахимова²¹Самарский государственный архитектурно-строительный университет²Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 10.02.2010

Исследования показали, что керамзит необходимо охлаждать со скоростью 60 °С/мин, так как при такой скорости охлаждения образуется муллит более устойчивой конфигурации, при этом наиболее высокий коэффициент конструктивного качества и высокое содержание FeO. Снижение скорости охлаждения керамзита до 10 °С/мин приводит к снижению количества стеклофазы и коэффициента конструктивного качества, но при этом увеличивается Fe_{общ}.

Ключевые слова: керамзит, муллит, легкоплавкая глина, жидкая фаза, открытая пористость, монтмориллонит, структура, керамика

ВВЕДЕНИЕ

В химической технологии керамических материалов вопросу фазового состава придается особое значение, так как фазовый состав и текстура определяют главным образом эксплуатационные свойства керамических изделий.

В настоящее время в связи с интенсификацией строительства, значительно возросла потребность в легких пористых заполнителях, типа керамзита. Керамзит – пористый керамический заполнитель, занимающий первое место по объему производству в России среди легких заполнителей. Керамзит (керамзитовый гравий) имеет форму близкую к шарообразной. Структура гранул керамзита неоднородна. Ее можно разделить на: внутреннюю зону (ядро), имеющую высокую замкнутую пористость с преобладанием серо-черного цвета, и оболочку (“корочку”), структура которой более плотная, коричневатого цвета.

Вспучивание глин при быстром обжиге для получения керамзита и улучшение его физико-механических свойств при различных режимах охлаждения являются важнейшими характеристиками керамзитового гравия.

С целью изменения структуры керамзита, при различных режимах охлаждения, вспученные гранулы охлаждались как непосредственным извлечением, так и без извлечения из печи при ступенчатом режиме охлаждения.

Абдрахимов Владимир Закирович, доктор технических наук, профессор.

Куликов Владимир Александрович, аспирант.

E-mail: samarstroy@list.ru.

Ковков Илья Валерьевич, заведующий лабораторией.

Абдрахимова Елена Сергеевна, кандидат технических наук, доцент

Скорость охлаждения на первой ступени % от температуры вспучивания до перехода керамзита в хрупкое состояние % составляла 60, 40, 25 и 10 °С/мин.

Процесс изменения фазового состава образцов фиксировался методом электронной микроскопии и косвенно путем определения содержания оксидов FeO и Fe₂O₃.

Определение двух- и трехвалентных форм железа определялись по методике [1], которая основана на выделении свободного йода при восстановлении трехвалентного железа йодид-ионом в присутствии йодистого калия. Эта реакция протекает в кислой среде без нагревания во избежание улетучивания паров йода.

С целью определения влияния режима охлаждения на прочность керамзита определялся коэффициент конструктивного качества:

$$K_k = R/(10c),$$

где R – прочность, кг/м², c – кажущаяся плотность, кг/м³.

Задача настоящей работы – установить с помощью коэффициента конструктивного качества, содержания FeO и фазового состава оптимальный режим охлаждения керамзита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для производства керамзита использовалась легкоплавкая глина Смышляевского месторождения, химический состав которой представлен в табл. 1. Как видно из данной табл., глина Смышляевского месторождения по содержанию оксида алюминия относится к полукислым глинам (Al₂O₃ < 15%), а содержанию оксида железа % к группе с высоким содержанием красящих оксидов (Fe₂O₃ > 3%).

В табл. 2 представлены технологические свойства смышляевской глины.

Таблица 1. Химический состав глины Смышляевского месторождения

Содержание оксидов, мас. %							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	SO ₃	п.п.п.
58,89	14,43	4,8	2,7	7,2	3,4	0,05	7,8

Таблица 2. Технологические свойства смышляевской глины

Число пластичности	Содержание глинистых частиц (размером менее 0,005 мм),	Огнеупорность, °С	По спекаемости	Оптимальная температура вспучивания, °С	Температурный интервал вспучивания, °С
25-55	55-65	1150-1200	Не спекается (вспучивается)	1160	200

Изменения, происходящие при нагревании глины Смышляевского месторождения, показали три эндотермических эффекта: 140, 560 и 860 (рис. 1, линия ДТА).

Большой эндотермический эффект вследствие удаления поглощенной воды отмечается при 140 °С, а наблюдаемая при 220 °С ступенька на кривой говорит об удалении межпакетной воды. Второй эффект (550-580 °С) отвечает удалению конституционной воды (связанной в виде ОН), что характерно для монтмориллонита. Слоистая структура сохраняется до 800 °С и выше. Эндотермический эффект при 860 °С объясняет удаление ионов ОН⁻, связанных с Mg²⁺, или распадом решетки. Оптимальный температурный интервал дегидратации смышляевской глины в пределах 600-750 °С.

Рентгенограмма глины Смышляевского месторождения представлена на рис. 2.

Таким образом, термический и рентгенофазовый анализ показали, что основным глинистым компонентом в смышляевской глине является монтмориллонит. Монтмориллонит способен интенсивно поглощать довольно большое количество воды прочно ее удерживать и трудно отдавать при сушке, а так же сильно набухать при увлажнении с увеличением в объеме до 16 раз. [2, 3]. В табл. 3 представлен минералогический состав глины Смышляевского месторождения.

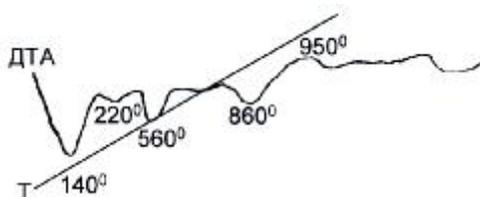


Рис. 1. ДТА глины Смышляевского месторождения

Микроструктура монтмориллонитовой глины Смышляевского месторождения представлена на рис. 3а,б.

Производство керамзита осуществлялось по следующей технологии: глина Смышляевского месторождения подсушивалась, измельчалась на лабораторных “бегунах”, просеивалась через сито с отверстиями 1,2 мм и затворялась водой до формовочной влажности. Подготовленная глиняная масса с целью усреднения ее влажности помещалась на одни сутки в эксикатор, после чего производилось формование сферических гранул диаметром 16 мм. Обжиг образцов проводился в лабораторной печи по режиму вращающейся печи. На рис. 4а,б представлены гранулы керамзита.

Количественный минералогический анализ определялся с помощью поляризационного микроскопа МИН-8 с различными насадками.

Для получения сведений о фазовых превращениях при различных скоростях охлаждения керамзита использовался электронный микроскоп ЭМВ –100БР, метод “на просвет”, реплика платиноуглеродная.

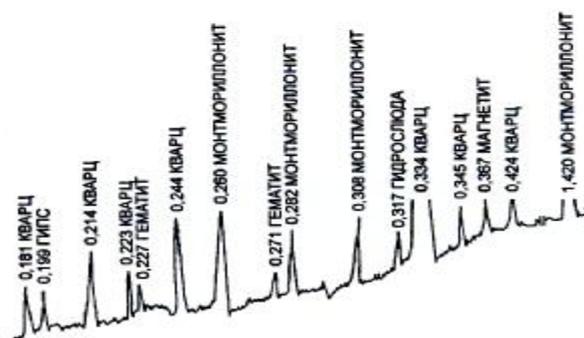


Рис. 2. Рентгенограмма глины Смышляевского месторождения

Таблица 3. Минералогический состав глины Смышляевского месторождения

Содержание оксидов, мас. %						
Гидрос-люда	Кварц	Гипс	Полевой шпат	Каолинит	Монтморил-лонит	Оксиды железа
5-10	25-30	3-5	8-20	-	45-50	5-7

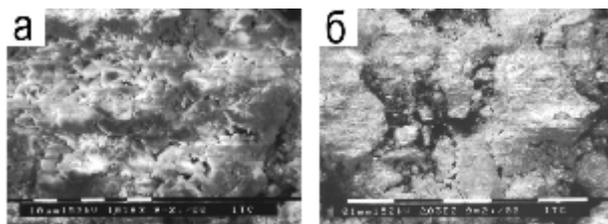


Рис. 3. Микроструктура монтмориллонитовой глины Смышляевского месторождения. Увеличение: а – x200; б – x1000

Электронный микроскоп в области грубой строительной керамики применяется менее широко, чем в тонкой, технической и огнеупорной керамике. Микроскоп в основном используется для контроля сырьевых материалов, при этом не уделяется достаточного внимания изучению фазовых соотношений с целью повышения однородности, стойкости, прочности и упругости изделий [2, 3]. Кроме того, следует отметить, что микроскопия строительных глинистых материалов (кирпич, черепица, керамзит) трудна и сложна. Большинство фаз находится в этих изделиях в крайне мелкозернистом состоянии, так что они распознаются с трудом, а их оптические свойства очень сложно определить.

На рис. 5 представлены электронно-микроскопические снимки керамзита, обожженного при температуре 1160 °С (оптимальная температура вспучивания, табл. 2) и охлаждаемого при различных режимах охлаждения.

При охлаждении керамзита на воздухе под микроскопом виды поля стеклофазы, оплавленные мелкие и одиночные крупные призматические кристаллы кварца, крупные разрушающиеся кристаллы анортита, кристаллы гематита таблитчатого облика; кристаллизация кристобалита тетрагональной сингонии отмечается по трещинам и краям зерен кварца; одиночные кристаллы короткостолбчатого муллита (рис. 5а,б).

Необычная форма кристаллов муллита характерна тем, что в глине Смышляевского месторождения высокое содержание оксида железа ($Fe_2O_3 > 7\%$). С возникновением твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава, при этом Fe^{3+} замещает Al^{3+} [2-5]. Внедрение в твердый раствор оксидов железа приводит к кристаллизации муллита в виде короткостолбчатых кристаллов вместо тончайших игл и удлинненно-призматических.

Аморфный кремнезем, образующийся в керамзите при муллитизации, растворяется в расплаве. Количество стеклофазы в керамзите при охлаждении его на воздухе составляет 67,7 % (табл. 4), коэффициент конструктивного качества 10,2 (табл. 5), а содержание оксидов железа представлено в табл. 6.

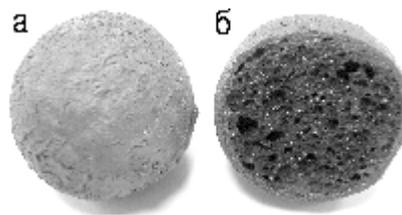


Рис. 4. Керамзит из монтмориллонитовой глины Смышляевского месторождения при оптимальной температуре вспучивания – 1160 °С: а – внешний вид образца; б – образец в разрезе. Увеличение x50. Диаметр образцов 8 - 10 мм

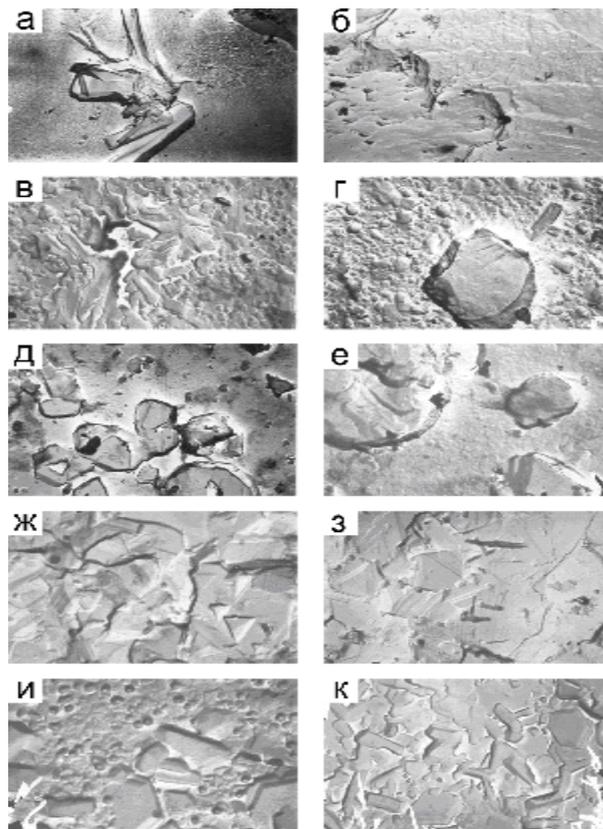


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки керамзита, охлаждаемого при различных режимах охлаждения. Скорость охлаждения, °С/мин: а, б – на воздухе; в, г – 60; д, е – 40; ж, з – 25; и, к – 10. Увеличение x15000

При охлаждении керамзита со скоростью 60°С/мин под микроскопом видны крупные и мелкие кристаллы магнетита октаэдрического габитуса, средние кристаллы гематита таблитчатого облика, крупные одиночные кристаллы α – кристобалита, обломки крупных кристаллов кварца и анортита. В исследуемых образцах наблюдаются кристаллы первичного муллита, которые имеют размеры 0,5-1,0 мкм, вследствие чего короткопризматический муллит приобретает очертания (рис. 5в, г). Образование призматической разновидности муллита проявляется под влиянием изменения термодинамических условий, которые изменяют поляризационный эффект [2]. Это вызывает переход к более устойчивой конфигурации.

Таблица 4. Фазовый состав керамзита, охлажденного с различной скоростью

Содержание фаз, %	Скорость охлаждения, °С/мин				
	Воздушное	60	40	25	10
Стеклофаза	67,7	71,7	70,8	70,2	69,0
Кристаллическая	32,3	28,3	29,2	29,8	31

Таблица 5. Коэффициент конструктивного качества керамзитового гравия, охлажденного с различной скоростью

Коэффициент конструктивного качества	Скорость охлаждения, °С/мин				
	Воздушное	60	40	25	10
	10,2	11,6	10,3	9,05	7,65

Таблица 6. Содержание двух- и трехвалентных форм железа в керамзите, охлажденного с различной скоростью

Оксид железа	Скорость охлаждения, °С/мин				
	Воздушное	60	40	25	10
Fe _{общ.}	10,08	9,44	9,52	9,68	9,84
FeO	2,36	4,18	3,65	3,1	2,78
Fe ₂ O ₃	7,72	5,26	5,87	6,58	7,06

В работе В.Ф. Павлова [2] было показано, что в начальные этапы формирования первичного муллита возникают очень мелкие кристаллы с несовершенной кристаллической структурой; с формированием более крупных кристаллов при повышении температуры искажения в решетке исчезают. При скорости охлаждения 60 °С/мин под микроскопом наблюдаются области микроликвации (рис. 6). Ликвация начинается по краям зерен кварца и распространяется вглубь, захватывая зерна частично. Капли имеют сложную, но преимущественно округлую форму и размеры от долей до 3 мкм, которые сильно зависят от температуры термообработки.

По мнению авторов работы [6] случаи, когда капли имеют форму шара и располагаются на значительных расстояниях друг от друга, как показано на рис. 6, сравнительно редки. Чаще при электронно-микроскопическом изучении стеклофазы широкого «спектра» составов фиксировали ликвационную структуру с весьма малыми размерами капель (0,03-0,05 мкм) и их тесном расположением.

Содержание стеклофазы в образцах при скорости охлаждения 60 °С/мин увеличивается (табл. 4), а Fe_{общ.} уменьшается (табл. 6), очевидно за счет перехода части оксида железа в стекло. При быстром снижении температуры обжига (60 °С/мин) внутри образца преобладает, по видимому, в большей степени восстановительная среда, поэтому содержание FeO в исследуемом образце повышается.

Снижение скорости охлаждения до 40 °С/мин приводит к образованию небольшого количества мелких кристаллов магнетита (рис. 5д, е), крупных одиночных кристаллов гематита таблитчатого и пластинчатого облика. Под микроскопом видны оплавленные кристаллы кварца, α – кри-

стобалита, одиночные кристаллы короткостолбчатого муллита и поля стеклофазы. Содержание стеклофазы снижается (табл. 4), а Fe_{общ.} увеличивается (табл. 6), но при этом снижается количество FeO. Снижение содержания стеклофазы ведет к снижению и K_к (табл. 5).

При хорошей смачивающей способности расплава возможно проникание жидкости в капилляры и выполнения ею роли цементирующего связующего за счет образующихся тонких пленок на контактах фаз, а при больших количествах расплава и большей ее вязкости происходит захватывание газов в результате закрепления пор, что сказывается на ее свойствах [3].

Таким образом, жидкая фаза уплотняет и упорочняет керамический материал, а также влияет на дефектность структуры спекаемых материалов, величину термических эффектов, разрыхляет решетку различных кристаллических соединений либо растворяет их и активно участвует в важном процессе фазообразования керамики.

При снижении скорости охлаждения до 25 °С/мин под микроскопом видны одиночные кристал-

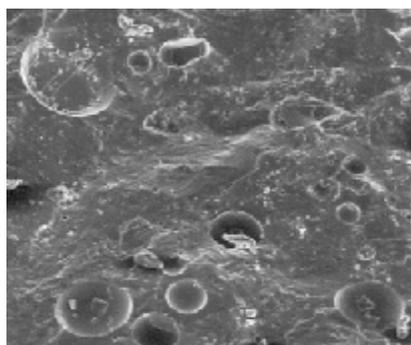


Рис. 6. Области микроликвации. Увеличение x15000

лы короткостолбчатого муллита; большое скопление крупных кристаллов гематита таблитчатого и пластинчатого облика; небольшое количество мелких кристаллов магнетита октаэдрического габитуса; оплавление кварца и анортита (рис. 5ж, з).

Снижение скорости охлаждения керамзита до 10 °С/мин приводит к снижению количества стеклофазы и коэффициента конструктивного качества, но при этом увеличивается $Fe_{\text{общ}}$. Под микроскопом видны поля стеклофазы, крупные одиночные кристаллы кварца, оплавленные кристаллы кварца и анортита, крупные четко очерченные кристаллы гематита пластинчатого облика, крупные одиночные кристаллы α – кристобалита и кристаллы короткопризматического муллита (рис. 5и, к).

ВЫВОДЫ

Исследования показали, что керамзит необходимо охлаждать со скоростью 60 °С/мин, так как при такой скорости охлаждения образуется муллит более устойчивой конфигурации, при этом наиболее высокий коэффициент конструктивного качества (11,6) и высокое содержание FeO (4,18 %).

При охлаждении керамзита на воздухе под микроскопом виды поля стеклофазы, оплавленные мелкие и одиночные крупные призматические кристаллы кварца, крупные разрушающиеся кристаллы анортита, кристаллы гематита таблитчатого облика; кристаллизация кристобалита тетрагональной сингонии отмечается по трещинам и краям зерен кварца; одиночные кристаллы короткостолбчатого муллита.

Снижение скорости охлаждения до 40 °С/мин приводит к образованию небольшого количества мелких кристаллов магнетита, крупных одиночных кристаллов гематита таблитчатого и пластинчатого облика. Под микроскопом видны оплавленные кристаллы кварца, α – кристобалита, одиночные кристаллы короткостолбчатого муллита

и поля стеклофазы. Содержание стеклофазы снижается, а $Fe_{\text{общ}}$ увеличивается, но при этом снижается количество FeO. Снижение содержания стеклофазы ведет к снижению и K_k .

При снижении скорости охлаждения до 25 °С/мин под микроскопом видны одиночные кристаллы короткостолбчатого муллита; большое скопление крупных кристаллов гематита таблитчатого и пластинчатого облика; небольшое количество мелких кристаллов магнетита октаэдрического габитуса; оплавление кварца и анортита.

Снижение скорости охлаждения керамзита до 10 °С/мин приводит к снижению количества стеклофазы и коэффициента конструктивного качества, но при этом увеличивается $Fe_{\text{общ}}$. Под микроскопом видны поля стеклофазы, крупные одиночные кристаллы кварца, оплавленные кристаллы кварца и анортита, крупные четко очерченные кристаллы гематита пластинчатого облика, крупные одиночные кристаллы β – кристобалита и кристаллы короткопризматического муллита (рис. 5и, к).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебрант, Г.Э. Лендель, Г.А. Брайт. М.: Химия. 1965. 1111 с.
2. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат. 1977. 272 с.
3. Абдрахимов В.З. Производство керамических изделий на основе отходов энергетики и цветной металлургии. Усть-Каменогорск: ВКТУ. 1997. 289 с.
4. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Исследование структурных превращений соединений железа в глинистых материалах мессбауэровской спектроскопией // Физическая химия. 2006. Т. 80. С. 1227-1232.
5. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Синтез муллита из техногенного сырья и пирофиллита // Журнал неорганической химии. 2007. Том 52. №3. С. 395-400.
6. Грум-Гржимайло О.С. Механизм формирования глушителя в легкоплавких борно-циркониевых // Тр. НИИСтройкерамики. 1979. Вып. 8. С. 127- 145.

KINETICS OF PHASE STRUCTURE EXPANDED CLAY ON BASIS MONTMORILLONIT CLAY AT VARIOUS SPEEDS OF COOLING

© 2010 V.Z. Abdrahimov¹, V.A. Kulikov¹, I.V. Kovkov¹, E.S. Abdrahimova²

¹ Samara State University of Architecture and Civil Engineering

² Samara State Aerospace University

Researches have shown, that the expanded clay is necessary for chilling with speed of 60 °С/мин as at such cooling rate it is formed mullit more stable configuration, thus the highest quotient of design quality and high maintenance FeO. Decrease of cooling rate of an expanded clay to 10 °С/мин results in decrease of quantity glassy phase and quotient of design quality, but thus increases $Fe_{\text{ген}}$.

Key words: керамзит, мулыте, fusible clays, liquid phase, hole content, monmorylonyt, stricture, ceramic

Vladimir Abdrahimov, Doctor of Technics, Professor.

Vladimir Kulikov, Graduate Student.

E-mail: samarastroy@list.ru.

Ilya Kovkov, Laboratory Head.

Elena Abdrahimova, Candidate of Technics, Associate Professor.