УДК 666.691.342

К ВОПРОСУ О ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ОБЖИГА КЕРАМИЧЕСКОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ МЕЖСЛАНЦЕВОЙ И БЕЙДЕЛЛИТОВОЙ ГЛИН

© 2011 Е.С. Абдрахимова¹, В.З. Абдрахимов²

¹Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет) ²Самарская академия государственного и муниципального управления

Поступила в редакцию 30.06.2011

В результате проведенных исследований установлены особенности фазовых превращений при обжиге легкоплавких глин с различными химико-минералогическими составами. Установлено, что в бейделлитовой глине и межсланцевой глине появление жидкой фазы отмечается при температуре 950 °C, кристобалита при 1050°C, а интенсивная кристаллизация муллита при 1100 – 1150 °C. Ключевые слова: фазовые превращения, обжиг, бейделлитовая глина, межсланцевая глина, керамзит, теплоизоляционный материал, монтмориллонит, муллит, жидкая фаза, кристобалит, гематит, шпинель, анортит.

Структура керамических изделий с необходимыми эксплуатационными свойствами формируется в процессе обжиге [1]. В материаловедение керамических материалов вопросу фазовых превращений придается особое значение, так как фазовый состав определяет главным образом эксплуатационные свойства керамических материалов [2].

Процессы фазообразования при обжиге легкоплавких глинистых материалов изучены недостаточно [1, 2]. В связи с этим пока отсутствуют научные основы использования легкоплавких глинистых материалов для производства тех или иных видов керамических материалов [1-3]. Не проведены систематические исследования легкоплавких глин различного химико-минералогического состава с целью разработки некоторых критериев оценки их пригодности в производстве керамических материалов.

Изменение нормативов по теплотехническим параметрам к ограждающим конструкциям способствует повышенному спросу на теплоизоляционные материалы. Применение теплоизоляционных материалов позволяет снизить толщину, массу стен и других ограждающих конструкций, что влечет за собой соответственно снижение общей стоимости строительства. Кроме того, сокращение потерь тепла в отапливаемых зданиях значительно уменьшает расход топлива, что особенно актуально в настоящее время.

В настоящее время производство теплоизоляционного материала – керамзита имеет в ос-

Абдрахимова Елена Сергеевна, кандидат технических наук, доцент. E-mail: 3375892@mail.ru

новном две трудности: первая – сокращение запасов хорошо вспучивающихся монтмориллонитовых глин; вторая – высокая температура вспучивания, что требует дорогостоящих футеровок, сложного оборудования и высоких энерго-финансовых затрат

Одним из перспективных направлений - это получение пористых заполнителей на основе техногенных отложений. Добыча и переработка природного минерального сырья связана с образованием больших количеств различных промышленных отходов, накопление которых приводит к ухудшению экологической обстановки в регионах. Одним из аспектов решения этой актуальной проблемы является применение техногенного сырья в керамических материалах [4].

Межсланцевая глина, образуется при добыче горючих сланцев на сланцеперерабатывающих заводах (на шахтах). Межсланцевая глина является отходом горючих сланцев. По числу пластичности межсланцевая глина относится к высокопластичному глинистому сырью (число пластичности 27-32) с истинной плотностью 2,55-2,62 г/см³. Химический состав межсланцевой глины представлен в табл. 1.

Для анализа размера частиц исследуемой межсланцевой глины был проведен металлографический анализ на микроскопе МИМ – 8М при увеличении в 200 раз (рис. 1).

Как видно из рис. 1, в образцах много частиц размером более 2-5 мкм. Микроструктура межсланцевой глины представлена на рис. 2.

Минералогический состав межслацевых глин разнообразен, однако общим для них является наличие кремнезема, гидрослюды, монтмориллонита и кальцита.

Владимир Закирович Абдрахимов, доктор технических наук, профессор.

Глина	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	П.п.п.
Межсланцевая	45,4	13,8	5,5	11,6	2,7	3,8	15,2
Бейделлитовая	54,38	19,46	8,52	1,75	1,82	2,73	8,42

Таблица 1. Химический состав исследуемых глинистых материалов



Рис. 1. Металлографический анализ межсланцевой глины



Рис. 2. Микроструктура межсланцевой глины. Увеличение: А – x1200; Б x15000

Рентгенофазовый состав исследуемой межсланцевой глины проводился на дифрактометре ДРОН – 6 с использованием СоК α - излучения при скорости вращения столика с образцом 1 град/мин. На рис. 3 представлена рентгенограмма межсланцевой глины. На дифрактометре порошка межсланцевой глины отмечаются характерные интенсивные линии (d/n = 0,190; 0,304 и 0,350 нм) кальцита, присутствие линии (d/n = 0,227 нм) обусловлено гематитом, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,334 и 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,335 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,235 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,235 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,235 нм) кварцем, линии (d/n = 0, 181; 0,212; 0,223; 0,244; 0,235; 0,244; 0,235; 0,244; 0,335; 0,244; 0,245



Рис. 3. Рентгенограмма межсланцевой глины

0,198; 0,218 и 0,238 нм) гидрослюдой, линии (d/n=0,260;0,282;0,308 и 1,420 нм) монтмориллонитом, а линии (d/n = 0,320 и 0,387 нм) полевым шпатом.

Глинистые минералы в межсланцевой глине в основном представлены монтмориллонитом с примесью гидрослюды, поэтому она вполне может заменить монтмориллонитовую глину при производстве пористого заполнителя, например керамзита.

В работах [5, 6] была изучена принципиальная возможность использования бейделлитовой глины в производстве керамических композиционных материалов.

Бейделлит относится к группе монтмориллонита, поэтому в данной статье фазовые превращения бейделлитовой глины Образцовского месторождения изучалась в сравнении с монтмориллонитовой межсланцевой глиной. Основным породообразующим минералом образцовской глины является бейделлит (рис. 4) – $Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$, названный по местности Бейделл штата Колорадо (США) и относящийся к минералам группы монтмориллонита [5-7].

В табл. 1-2 приведены химический и гранулометрический составы, а в табл. 3 технологические свойства глинистого материала Образцовского месторождения.

Как видно из табл. 2, по гранулометрическому составу глина Образцовского месторождения относится к дисперсному сырью.

Образцовская глина по огнеупорности (1320-1350 °C) относится к легкоплавким, но температура огнеупорности имеет верхний предел, близкий к температуре тугоплавких глин. Образцовская глина по содержанию $A1_2O_3$ (табл. 1) относится к группе полукислого сырья, а по содержанию оксида железа – к группе с высоким содержанием красящих оксидов [5, 6].

Поэлементный усредненный химический анализ легкоплавкой бейделлитовой глины, проведенный с помощью электронного растрового сканирующего микроскопа Phillips 525M, приведен на рис. 5 и в табл. 4.



Рис. 4. Микроструктура образцовской бейделлитовой глины:

1 – бейделлит; 2 – органические включения;

3 – полевой шпат; 4 – кварц; 5 – гидрослюда. Увеличение А и В х10000; Б и Г х8000



Рис. 5. Поэлементный химический анализ образцовской бейделлитовой глины, проведенный с помощью микроскопа Phillips 525M

T ()	T.				/	U
Таолина 2.	Гран	иломет:	рические	COCTABO	opasu	ОВСКОИ ГЛИНЫ
raomiqu =:	I puii	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	pii iceitiic	cocrab o	ораоц	obeneon minin

	Классификация сырья			
>0,01 0,01-0,005 0,005-0,001 <0,001				
4,2	8,4	32,9	53,9	дисперсное

Таблица 3. Технологические свойства образцовской глины

Число плас- тичности	Огнеупор- ность, °С	Поспекаемости	Оптимальная температура вспучивания, °С	Температурный интервал вспучивания, °С
15-24	1320-1350	Неспекается	1250	100
		(вспучивается		

Концентрация, мас.%							
0	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	
52,01	16,7	21,19	3,55	0,98	1,00	4,57	
,	0,181 кварц 0,199 гипс 0.211 кварц	сентгеногранит 0,260 бейделлит 0,269 бейделлит 0,271 гематит	0,280 гипс 0,282 бейделлит 0,297 полевой шпат 0,308 бейделлит	0,317 гидрослюда 0,334 кварц 0,367 магнетит 0.425 кварц	420 бейделлит		

Таблица 4. Поэлементный химический анализ образцовской глины

Рентгенограмма исследуемой образцовской глины представлены на рис. 6.

Из рис. 6 видно, что в образцовской глине кроме глинистых минералов, таких как бейделлит, каолинит, гидрослюда, присутствуют кварц, гипс, полевой шпат и достаточно редко встречающиеся в глинах гематит и магнетит (d/n =0,271 и 0,367 нм).

На рентгенограмме для бейделлита характерны интенсивные линии d/n = 0.260, 0.269,0,282, 0,308 и 1,420 нм, присутствие линии d/n = 0,255 нм обусловлено каолинитом, а линии d/n= = 0,317 нм – гидрослюдой (рис. 6).

Для определения размеров частиц исследуемой бейделлитовой глины был проведен металлографический анализ на микроскопе МИМ-8М при увеличении в 200 раз (х200). Частицы глины растворяли в спирте, наносили на стекло и фотографировали с помощью фотоаппарата. Для определения точных размеров частиц, было запечатлено несколько участков объекта. Используя шкалу объекта микрометра (1дел. = 0,01 мм), можно определить средний размер частиц глины, составляющий 0,001-0,003 мм (1-3 мкм, рис. 7). Для сравнения можно привести размеры частиц каолинита (3-5 мкм), монтмориллонита (до 1 мкм) и гидрослюды (1-3 мкм) [5, 6].

Под микроскопом в иммерсионных препаратах бейделлит, как и монтмориллонит, наблюдается в виде бесцветных тонкодисперсных частиц, размеры которых не превышают 1-3 мкм с показателем светопреломления N₀=1,560.

На ИК-спектре (рис. 8) полоса 848 см-1 (частота колебаний, см⁻¹, равная $10^4/\lambda$, где λ – длина волны, мкм) соответствует бейделлиту или монтмориллониту и возникает в результате деформационных колебаний структуры ОН? групп, связанных с катионами Al³⁺ и Mg²⁺. Полоса 1164 см-1 соответствует колебаниям адсорбированных на поверхности минерала молекул воды [5, 6].

Усредненный минералогический состав образцовской глины представлен в таблице 5.

Дифференциально-термический анализ образцовской глины (рис. 9) позволил обнаружить, что изменениям, происходящим при нагревании соответствуют три эндотермических эффекта: 140, 560 и 860 °С (аналогично таганскому бентониту [5,6]).



Рис. 7. Металлографический анализ бейделлитовой глины





Рис. 8. ИК-спектр поглощения образцовской глины

Рис. 9. Термограмма образцовской глины

Таблица 5. Минералогический состав образцовской глины

Содержание минералов, мас. %								
Гидрослюда	Кварц	Гипс	Полевой	Каолинит	Бейделлит	Оксиды		
			шпат			железа		
5-10	20-25	2-3	10-15	3-5	35-45	5-7		

При термическом анализе бейделлита, структурная формула которого в отсутствии замещений s Al₂[Si₄O₁₀][OH]₂•nH₂O, большой эндотермический эффект, вследствие удаления поглощенной воды, отмечается при 140 °C.

Второй эндотермический эффект при 560 °C соответствует удалению конституционной воды. Слоистая структура сохраняется до 800 °C и выше.

Третий эндотермический эффект при 860 °C, который объясняется удалением ионов OH[?], связанных с Mg^{2+} , или диссоциацией кальцита, переходит в экзотермический при 900-1000 °C.

Экзотермический эффект с максимумом при температуре около 400 °C связан с процессами окисления и сгорания органических примесей (содержание гумусовых веществ в образцовской глине – до 2 %).

Экзотермический эффект при 950 °C соответствует процессам образования новых соединений, появляющихся в образцовской глине при этой температуре.

Таким образом, исследования показали, что основным глинистым минералом в образцовской глине является бейделлит, который относится к минералам группы монтмориллонита. Повышенное содержание в глине потерь при прокаливании (п.п.п. более 7 %) способствуют вспучиванию при обжиге изделий. Бейделлитовые глины имеют высокую связующую способность (пластичность) и способны связать до 50-70 % техногенного сырья при производстве керамических изделий.

Производство керамзита осуществлялось по следующей технологии: межсланцевая и бейделлитовая глины подсушивались, измельчались на лабораторных "бегунах", просеивались через сито с отверстиями 1,2 мм. Затем шихту межсланцевой и бейделлитовой глин вводили вспучивающие добавки (мазут – 1%, соляровое мас-



Рис. 10. Микроструктура образцов из бейделлитовой глины, обожженных при температуре, °С: А – 800; Б- 850; В – 900; Г – 950; Д – 1000; Е – 1050; Ж – 1100; З – 1150; И – 1200; К – 1250. Увеличение х15000

ла – 1 % от веса сухой массы) и производилось затворение водой до формовочной влажности. Подготовленные глиняные массы с целью усреднения их влажности помещались на одни сутки в эксикатор над хлористым кальцием (CaCl), после чего производилось формование на ручном прессе при давлении 2,5 кг/см² в виде сферических гранул диаметром 16 мм. Сформованные образцы подвергались подсушиванию в сушильном шкафу до постоянного веса при температуре 110 °С. Высушенные образцы обжигали при температурах 800 - 1250 °C с интервалом 50 °С от температурной границы, соответствующей переходу массы из пластичного в хрупкое состояние и до температуры, при которой глинистые образцы оптимально вспучивались. Изотермическая выдержка при максимальной температуре – 30 мин.

Увеличение температуры обжига образцов до 800 °С к особым изменениям не приводит, за исключением исчезновения пиков кальцита и появление жидкой фазы. Электронно-микроскопические исследования показали, что при обжиге образцов из бейделлитовой глины наблюдаются поля аморфизованных минералов; остаточные кристаллы бейделлита в виде изометричных угловых пластинок и чешуек с резко очерченными краями и мелкие кристаллы кварца (рис. 10 А).

При температуре обжига 800 °С в образцах из межсланцевой глины электронно-микроскопические исследования показали поля аморфизованного вещества, остаточные кристаллы монтмориллонита и иллита в виде изоморфных угловатых пластинок и чешуек с резкими очертаниями, мелкие кристаллы кварца и кристаллы полевого шпата таблитчатого облика (рис. 11 А).

Повышение температуры обжига до 850 °С к особым изменениям в образцах не приводит: в образах из бейделлитовой глины наблюдаются поля аморфизованных глинистых минералов; отдельные ромбоэдрические кристаллы кварца, одиночные кристаллы гематита таблитчатого облика (содержание Fe_2O_3 =8,52, табл. 1), скопление кристаллов шпинели в виде октаэдров (рис. 10Б); в образцах из межсланцевой глины также наблюдаются поля аморфизованных глинистых минералов, кристаллы кварца таблитчатого облика, редкие кристаллы гематита таблитчатого облика и небольшое количество мелких кристаллов шпинели (рис. 11 Б).

Шпинель - это минерал, сложный оксид магния и алюминия $MgAl_2O_4$. Название, вероятно, происходит от латинского (spinella – маленький шип), шипик (по форме остроконечных октаэдрических кристаллов). Магний и алюминий могут частично замещаться марганцем, железом и хромом. В общем случае шпинели – это минералы класса сложных оксидов общей формулы AM_2O_4 , где A - Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ; M- $A1^{2+}$, Mn^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} . Шпинели можно отнести к системам твердых растворов с широким изоморфизмом катионов A и M; в пределах каждого изоморфного ряда смесимость минералов полная, между членами различных рядов ограниченная. В зависимости от содержания преобладающего катиона M различают групны: алюмошпинели, ферришпинели, хромошпинели, титаношпинели, ванадиошпинели.

Для оксида железа, как было показано в работах [8, 9], известны следующие полиморфные модификации: устойчивая а - модификация или гематит (α - Fe₂O₃) и неустойчивая β - Fe₂O₃ модификация, которая образуется при нагревании Fe₃O₄ в окислительной среде до 220°С. При этом превращении магнитные свойства в кристаллической решетке исходного магнетита остаются неизменными. При температуре 550°С про-



Рис. 11. Микроструктура образцов из межсланцевой глины, обожженных при температуре, °С: А – 800; Б- 850; В – 900; Г – 950; Д – 1000; Е – 1050; Ж – 1100; З – 1150; И – 1200; К – 1250. Увеличение х15000

исходит потеря магнитных свойств и изменение решетки, что связано с переходом β - фазы в устойчивую α - форму.

Гематит, как было показано в работах [8, 10-15], в керамических материалах способствует образованию железистого стекла, которое инициирует на ранних стадиях обжига (1050 - 1100°C) образование структурно не совершенного муллита. Гематит образуется практически во всех глинах, содержащих Fe₂O₃ более 3 % [8, 10-15].

При температуре обжига 900 °С в образцах из бейделлитовой глины электронно-микроскопические исследования показали крупные кристаллы кварца в виде ромбоэдров и призм, кристаллы шпинели октаэдрического облика и хорошо очерченные кристаллы гематита таблитчатого облика (рис. 10 В). В образцах из межсланцевой глины при температуре 900 °С наблюдаются крупные кристаллы кварца и анортита таблитчатого облика (содержание CaO=11-13, табл. 1), небольшое количество кристаллов гематита таблитчатого облика (рис. 11, В).

Анортит - полевой шпат (CaO·Al₂O₃·2SiO₂) как указывалось в работе [9] является конечным членом плагиоклазов, обладает всеми свойствами, присущими полевошпатовым минералам, и в составе неметаллических материалов встречается только в устойчивой модификации, температура плавления 1550°С. Формирование кристаллических новообразований анортита и его влияние на рост прочности при обжиге керамических материалов в литературе встречается крайне редко.

В работе [16] приводятся данные о влиянии золошлаковых материалов на рост прочности керамического материала, полученного на основе традиционных природных глин при обжиге в интервале температур 1000 – 1100 °С. Рост прочности авторы связывают с образованием анортита.

Электронно-микроскопические исследования показали, что при температуре обжига 950° С в образцах из бейделлитовой глины наблюдаются поля стеклофазы, значительное количество крупных и средних кристаллов гематита таблитчатого и пластинчатого облика, кристаллы кварца в виде ромбоэдров; небольшие скопления мелких кристаллов шпинели октаэдрического габитуса (рис. 10 Г). В образцах из межсланцевой глины при аналогичной температуре наблюдаются крупные кристаллы кварца в виде ромбоэдров и призм, кристаллы анортита таблитчатого облика одиночные кристаллы шпинели и поля стеклофазы (рис. 11 Г).

Под микроскопом в образцах наблюдаются бесцветные, желтоватые и бурые стекла с показателями преломления N от 1,50 до 1,54, которые образовались в результате плавления шпатов и смешаннослойных глинистых образований. Присутствие в исследуемых легкоплавких глинах Fe_2O_3 и R_2O способствует появлению жидкой фазы при 950 °C (рис. 10 и 11, Г).

Спекание керамического кирпича идет с участием жидкой фазы, от свойств которой во многом зависят процесс формирования структуры материала и его свойства. Повышение реакционной способности жидкой фазы в керамических материалах по отношению к тугоплавким их составляющим, дает возможность интенсифицировать процесс спекания, что позволит уменьшить расход топлива [8, 10, 10, 17].

Оксидами, оказывающими флюсующее действие в исследуемых глинистых материалах являются оксиды щелочных, щелочноземельных металлов и железа [8, 10-15, 16, 17].

Процесс спекания с участием жидкой фазы можно представить следующим образом: в самом начале появления жидкой фазы на контакте и на поверхности зерен смеси возникают соответственно перемычки и слой эвтектического состава толщиной до 10·10⁻⁹ м и более в зависимости от кинетических условий [8, 10-15, 16, 17]. Это приводит к "свариванию" или "припеканию" [16] зерен в местах контакта, т.е. жидкая фаза начинает выполнять роль связки. Дальнейшее увеличение содержания жидкой фазы за счет повышения температуры обжига сопровождается усадкой материала, так как в результате действия сил поверхностного натяжения возникает избыточное давление, которое вытягивает жидкость из зоны контакта с последующим стягиванием частиц [8, 16].

При хорошей смачивающей способности расплава возможно проникание жидкости в капилляры и выполнения ею 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 [8, 10-15, 16, 17].

Таким образом, жидкая фаза уплотняет и упрочняет черепок, 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 повышении температуры обжига до 1000 °C в образцах из бейделлитовой глины можно отметить значительные по размерам области стеклофазы, слегка оплавленные мелкие кристаллы кварца ромбоэдрического габитуса, мелкие и средние кристаллы шпинели октаэдрического габитуса, отдельные микропоры, крупные кристаллы гематита таблитчатого облика (рис. 10 Д). При температуре обжига 1000 °C в образцах из межсланцевой глины электронно-микроскопические исследования показали поля стеклофазы, мелкие кристаллы шпинели октаэдрического габитуса, кристаллы анортита и гематита таблитчатого облика, одиночные хорошо очерченные кристаллы кварца бипирамидального габитуса (рис. 11 Д).

Увеличение температуры обжига образцов до 1050 °С к особым изменениям не приводят, за исключением увеличения количества стеклофазы и появление кристобалита в образцах обеих глинистых материалов, в образцах из бейделлитовой глины наблюдаются значительные по размерам области стеклофазы, оплавленные кристаллы кварца, гематита, анортита и кристобалита таблитчатого облика, микропоры (рисунок 10 Е). В образцах из межсланцевой глины наблюдаются поля стеклофазы, мелкие и крупные кристаллы шпинели, кристаллы анортита, гематита и кристобалита таблитчатого облика, одиночные мелкие хорошо сохранившиеся средние кристаллы кварца бипирамидального габитуса (рис. 11, Е).

Кристаллизация кристобалита в исследуемых глинистых материалах отмечается по трещинам на краях зерен кварца.

Начало кристаллизации кристобалита в исследуемых образцах при температуре обжига 1050 °C подтверждают появление его линии на рентгенограммах (d/n – 0,187, 0,194, 0,215 и 0,403 нм, рис. 12 A, 1) образцов из бейделлитовой глины и линии (d/n – 0,215; 0,283 и 0,403 нм, рис. 12 Б, 1) образцов из межсланцевой глины. Полосы поглощения ν =1010 и 1260 см⁻¹ на ИК - спектре также подтверждают кристаллизацию кристобалита при температуре обжига 1050 °C в образцах из бейделлитовой и межсланцевой глин (рис. 13).

В работах [18-20] установлено, что превращения кремнезёма не происходят по схеме Феннера. Первой ступенью превращения кварца всегда является не тридимит, а кристобалит. Образовавшийся за счёт кремнезёма в стабильной области из тридимита (870 – 1470 °C) кристобалит, отличается от β - кристобалита отсутствием оптической изотропии. Он был назван Д.С. Белянкиным метакристобалитом.

В литературе имеются различные данные о температуре превращения кварца в кристобалит при обжиге традиционных глин с добавками и без добавок плавней. И.С. Кайнарский и И.Г. Орлова в одних работах [21] указывают, что интенсивное превращение кварца в кристобалит начинается при температуре 1000 °С и длительных выдержках, а при температурах 1250 – 1450 °С оно усиливается. В другой работе [22] И.С. Кайнарского имеются сведения о том, что температура превращения кварца в кристобалит лежит в пределах 1050 -1100 °С. Объемный эффект при переходе *α* - кварца в *α* - кристобалит составляет 15,4%, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [23]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ, твердофазовые реакции протекают быстрее, благодаря ускоренной самодиффузии и гетеродиффузии [23-26].

Полиморфные превращения кварца в легкоплавких глинах до настоящего времени изучены недостаточно. Так, в работах В.Ф. Павлова [20, 27, 28] указано, что добавка щелочных оксидов в каолинитовые и каолинито-монтмориллонитовые глины тормозит процесс кристаллизации кристобалита или прекращает вообще, так как щелочные оксиды переводят кварц в расплав. Но в другой работе [29] В.Ф. Павлов утверждает, что в фарфоре, при достаточном введении в керамические массы щелочесодержащих плавней и при достаточно высокой температуре обжига, количество "остаточного" кварца составляет до 60 % по отношению к введенному.

Тепловые эффекты изменений агрегатных состояний вещества L входят в термодинамическое соотношение выведенное Клайпероном и Клаузисом:

$$L = T \Lambda V(\partial P / \partial T).$$
(1)

Применяя это уравнение к процессам плавления получим:

 $\mathbf{L} = \mathbf{T} \Delta \mathbf{V} (\partial \mathbf{P} / \partial \mathbf{T}) (\mathbf{V}_{\mathbf{x}} - \mathbf{V}_{\mathbf{T}}),$ (2)где Т – температура, при которой осуществляется процесс; $\Delta \mathrm{V}$ – изменения объема системы при данном процессе, учитывая, что ρ – плотность кварца = 2,655, а плотность расплава 2,264 г/см³, теплота плвления равна 2,1 ккал/моль. Теплота превращения α - кварца в α -кристобалит 200 ккал/моль. При этом превращении ∧ V (увеличение объема) равно 15,4%, а при переходе кварца в кремнеземистое стекло = 15,5%. $\partial P/\partial T$ - характеризует изменение температуры перехода SiO₂ с давлением. У SiO₂ V_{*} >V_т и V_{*}- V_{τ} >0. Тогда $\tilde{\partial}P/\partial T$ >0, т.е. температура плавления (или полиморфного превращения) растет с ростом давления. Таким образом, для перевода кварца в расплав требуется меньше энергии, поэтому для перевода SiO₂ в расплав необходимо, чтобы в системе было достаточно жидкой фазы, которая бы способствовала данному переходу. Если решетка глинистых компонентов испытывает полиморфные превращения, то она испытывает разрыхление и при этом активизируется самодиффузия при более низкой температуре. Рост подвижности элементов решетки и концентрации их при нагревании увеличивает и коэффициент диффузии:

$$D = C_1 l^{(g/RT)} = C_1 l^{-a/\tau}$$
, (3)
где $C_1 - \kappa оэффициент пропорциональности$

квадрату расстояния между соседними ионами, g = aR - теплота активации или энергии разрыхления, которую следует сообщить одному молю частиц, способных к передвижению, для начала самодиффузии.

При повышении температуры обжига до 1100 °C в образцах из бейделлитовой глины можно отметить значительные области стеклофазы, единичные оплавленные кристаллы кварца призматического габитуса, небольшое количество мелких кристаллов шпинели, отдельные кристаллы кристобалита, оплавленные кристаллы гематита и появление муллита короткопризматического облика (рис. 10 Ж). При температуре обжига 1100 °С в образцах из межсланцевой глины электронно-микроскопические исследования показали поля стеклофазы, скопление кристаллов кварца бипирамидального габитуса, значительно большое количество мелких и средних кристаллов шпинели октаэдрического габитуса, мелкие кристаллы анортита таблитчато-призматического облика и появление кристаллов муллита игольчатого облика (рис. 11 Ж).

Начало кристаллизации муллита в исследуемых образцах при температуре обжига 1100 °C подтверждают появление его линии на рентге-



Рис. 12. Рентгенограммы образцов из бейделлитовой (А) и межсланцевой (Б) глин при различных температурах обжига, °C: 1- 1050, 2 – 1100, 3 – 1150, 4 – 1200, 1250 – 1250

нограммах (d/n – 0,200; 0,211; 0,220; 0, 228 и 0,339 нм, рис. 12 A, 2) образцов из бейделлитовой глины и линии (d/n – 0,200; 0,11; 0,220; 0,270 и 0, 339 нм, рис/ 3 Б, 2) образцов из межсланцевой глины. Полосы поглощения v=1155, 1130, 1080 и 670 см⁻¹ на ИК - спектре также подтверждают кристаллизацию муллита при температуре обжига 1100 °С в образцах из бейделлитовой и межсланцевой глин (рис. 13).

Решетка муллита ($3A1_2O_3$; $2SiO_2$) весьма близка к решетке силлиманита и обладает дефектной структурой последнего [8, 23, 29, 30]. Она возникает путем заполнения мест в решетке силлиманита ионами O⁻² и A1⁺³. Это твердый раствор вычитания со статической неупорядочной заменой четверти тетраэдров [SiO₄] на [A1O₄] [23]. Электронейтральность решетки муллита обеспечивается при содержании в элементарной ячейке 12Si⁴⁺, 36A1³⁺ и 78O²⁻. Поэтому рентгенограммы муллита и силлиманита весьма близки, тогда как их инфракрасные спектры поглощения, наоборот, весьма различны, что делает спектральный анализ удобным для определения этих минералов.

Низкие физико-механические показатели (не более 20 МПа на сжатие) образцов из исследуемых материалов связаны с дефектностью его кристаллической структуры, что заметно по ослаблению интенсивностей рентгеновских рефлексов и образованию вблизи них областей диффузного рассеяния. Характер дефектности не установлен. Предполагается, что одной из при-



Рис. 13. ИК - спектры образцов из бейделлитовой (А) и межсланцевой (Б) глин при различных температурах обжига, °C: 1- 1050, 2 – 1100, 3 – 1150, 4 – 1200, 1250 – 1250

чин является наличие дислокаций на границе блоков кристаллов муллита, которые при сравнительно низких температурах обжига имеют зональное строение. Повышение температуры обжига, а также ввод легкоплавких добавок, приводит к снижению дефектности структуры муллита и росту его способности сопротивляться действию серной кислоты.

Низкие физико-механические показатели образцов из исследуемых легкоплавких глин можно связать также с тем, что в керамических материалах образуется муллит с дефектами "тонкой" структуры. Они вызываются замещениями Fe³⁺ на А1³⁺ [23]. Рентгеновскими исследованиями структуры муллита установлено, что кристаллическая решетка муллита имеет "дырки" диаметром 0,67·10⁻¹⁰ м, в которые без нарушения структуры могут внедряться посторонние оксиды, с радиусом катиона, меньшим или равным 0,67·10⁻¹⁰ м (А1₂O₂, Cr₂O₂, TiO₂, Fe₂O₂ и т.д.) [8, 23]. Посторонний ион вследствие отличия размера его радиуса от величины радиуса ионов решетки вызывает в ней искажение. Кристаллы такого муллита подвержены краевой дислокации. Области с закономерными отклонениями в расположении элементов структуры называются дислокациями. При краевой дислокации верхняя часть кристалла, как правило, претерпевает напряжение сжатия, а нижняя часть напряжение растяжения [8, 23, 31, 32].

При температуре обжига 1100 °С в исследуемых образцах происходит значительное увеличение стеклофазы (до 35 - 45%). Об увеличении содержания стеклофазы свидетельствуют электронно-микроскопические снимки (рисунки 10 и 11 Ж) и изменение соотношения интегральных площадей дифракционных отражений и аморфного "гало" (рис. 12, А и Б, 2).

Стекла рентгеноаморфны вследствие неупорядочного атомного строения. В структуре стекла отсутствует дальний порядок, т.е. систематическая повторяемость элементарных объемов структуры, характерная для кристаллических веществ [23-26]. На рис. 14 показаны рентгенограммы кварца (1), кристобалита (2) и кварцевого стекла (3), из которых можно видеть, что для стеклообразного вещества наблюдается широкая диффузная полоса, характерная для аморфных структур ("аморфное гало").

Отсутствие на рентгенограммах стекол интенсивного рассеяния под малыми углами, характерное для газов или аморфных гелей с размерами частиц 1 - 10 нм, свидетельствует об однородности и непрерывном строении стекол [8, 23-26].

Если ориентировочно определить межплоскостное расстояние, соответствующее максимуму аморфного гало, то оно оказывается близким основному дифракционному максимуму кристобалита –13 нм. Однако в структуре стекла частицы находятся не на строго определенных расстояниях, как в кристобалите или других кристаллических модификациях кварца, а на расстояниях больших и меньших относительно некоторого среднестатистического значения [6].

Изложенный материал позволяет следующим образом описать процесс, приводящий к уменьшению в легкоплавких глинах при обжиге 1100 °С количества кварца и значительного увеличения стеклофазы. В основе процесса лежит диффузия ионов калия (или натрия) в керамическую решетку кварца, ее разрушение и образование в начале преимущественно щелочесиликатного, затем железосиликатного и по мере диффузии алюминия и других элементов сложного щелочесиликатного стекла [23-26]:

В том месте, где встроились ионы щелочного металла, отсутствует химическая связь между элементами структуры (место разрыва на схеме обозначено пунктирным овалом). Ионы щелочных металлов являются модификаторами. По мере увеличения концентрации Me₂O в составе стекла растет число разрывов в структурной сетке и число немостиковых атомов кислорода, при-





1 - кварца; 2 - кристобалита; 3 - кварцевого стекла

ходящихся на один тетраэдр SiO₄ [23-26].

"Источником" указанных ионов является жидкая фаза, формирующаяся за счет щелочей и оксида железа. Именно жидкая фаза является той средой, которая вначале накапливает щелочи, а затем, при достижении соответствующих условий (температуры, вязкости и др.), "передает" их зернам кварца [23-26].

Щелочные катионы подобно тому, как это имеет место в кристаллах, изменяя координацию $A1^{3+}$ с 6 на 4, способствуют образованию тетраэдров [$A1O_4$] и возникновению связей Si-O-A1 между тетраэдрами. Это создает более крупные алюмокремниевые комплексы с кислородом. Связи Si-O-A1 не способствуют построению кристаллической решетки различных модификаций кремнезема, поэтому в присутствие расплава такого строения процесс превращения кремнезема в кристобалит или замедляется, или полностью исчезает.

Изменение хода фазовых превращений может быть достигнуто путем ввода соответствующих добавок.

При повышении температуры обжига до 1150 °С в образцах из бейделлитовой глины можно отметить значительные области стеклофазы, оплавленные кристаллы кварца призматического и бипирамидального габитуса, небольшое количество мелких кристаллов шпинели, отдельные кристаллы кристобалита, оплавленные кристаллы гематита, муллита короткостолбчатого и призматического облика, одиночные крупные кристаллы α – кристобалита тетрагональной сингонии (рис. 10 3). При температуре обжига 1150 °С в образцах из межсланцевой глины электронно-микроскопические исследования показали обширные области стеклофазы, скопление кристаллов кварца бипирамидального и призматического габитуса, значительно большое количество мелких и средних кристаллов шпинели октаэдрического габитуса, мелкие кристаллы анортита таблитчато-призматического облика и появление кристаллов муллита игольчатого облика (рис. 113).

При увеличении температуры обжига до 1200 °С отмечается увеличение содержания кристаллических новообразований муллита, анортита и кристобалита. Интенсифицируется полиморфный переход α - кварца в α - кристобалит при этом заметно растет содержание жидкой фазы и увеличивается содержание микропор (рисунки 10-11 И).

В обожженных образцах под микроскопом наблюдается увеличение содержания стеклофазы. Показатели светопреломления стекол изменяются от 1,54 до 1,61. На рентгенограммах появляются линии, характерные для веществ с большим содержанием стеклофазы. Кристаллические фазы представлены на рентгенограмме лишь линиями муллита, α - кварца, α - кристобалита и анортита (рис. 12 А и Б, 4).

Другие кристаллические фазы (гематит, который раннее был обнаружен под микроскопом) переходят в расплав. Его присутствие не обнаруживается и под микроскопом. По-видимому, матрица стекла захватывает в свою структуру также часть анортита и гематита, так как интенсивность их линий снижается. В целом количество стекла в образцах, обожженных при 1200 °C, составляет около 40-50 %.

Повышение температуры обжига до 1250 °C приводит к значительному увеличению стеклофазы и появлению в образцах из бейделлитовой глины игольчатого муллита (рис. 10 К)

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены особенности фазовых превращений при обжиге легкоплавких глин с различными химико-минералогическими составами. Установлено, что в бейделлитовой глине и межсланцевой глине появление жидкой фазы отмечается при температуре 950 °C, кристобалита при 1050°C, а интенсивная кристаллизация муллита при 1100 – 1150 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абдрахимова Е.С., Долгий В.П., Абдрахимов В.З. Влияние железосодержащего металлургического шлака на фазовые превращения при обжиге керамических материалов // Материаловедение. 2006. №1. С. 29-34.
- Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Фазовые превращения при обжиге легкоплавких глин // Материаловедение. 2007. №8. С. 35-41.
- Абдрахимова Е.С., Долгий В.П., Абдрахимов В.З. Структурные превращения соединений железа в легкоплавкой глине при различных температурах обжига // Материаловедение. 2005. №2. С. 39-42.
- Абдрахимов В.З. Вопросы экологии и утилизации техногенных отложений в производстве керамических композиционных материалов Самара: Самарская академия государственного и муниципального управления, 2010. 160 с.
- Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Превращения оксидов железа при обжиге бейделлитовой глины // Журнал неорганической химии. 2009. Том 54. С 42-46.
- Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Семенычев В.К. Исследование тепломассообменных процессов при обжиге теплоизоляционных изделий на основе горелых пород и бейделлитовой глины // Новые огнеупоры.2011. №4. С. 31-34.
- Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Ковков И.В. [и др.]. Физическая и коллоидная химия Самарских легкоплавких глин различного химико-минералогического состава. Самара: ООО "Центр перспективного развития", 2007. 134 с.
- Абдрахимов В.З. Исследование железосодержащего традиционного природного и техногенного сырья на спекание керамических материалов. Влияние ионов

 Fe^{2+} и Fe^{3+} на образование низкотемпературного муллита. Самара: СГАСУ, 2009. 427 с.

- Литвинова Т.И., Пирожкова В.П., Петров А.К. Петрография неметаллических включений. М.: "Металлургия", 1972. 184 с.
- 10. Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Фазовые превращения при обжиге лессовидных суглинков // Известия вузов. Строительство. 2000. №5. С. 68-73.
- Абдрахимов В.З. Влияние оксида железа в формировании структуры керамических материалов // Строительный вестник Российской инженерной академии. 2009. Вып. 10. С. 9-14.
- Абдрахимов В.З. Роль оксида железа в формировании в формировании структуры керамических материалов // Известия вузов. Строительство. 2009. №2. С. 31-37.
- Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Превращения оксидов железа при обжиге бейделлитовой глины // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54. №1. С. 42-46.
- 14. Долгий В.П., Абдрахимов В.З. Влияние железосодержащего металлургического шлака на формирование структуры керамического кирпича на основе монтмориллонитовой глины Кыштырлинского месторождения Тюменской области // Башкирский химический журнал. 2008. Том 15. №2. С. 145-148.
- Абдрахимова Е.С., Абдрахимов А.В., Абдрахимов В.З., Абдрахимов Д.В. Влияние содержания оксида Fe₂O₃ на физико-механические показатели черепицы // Материаловедение. 2007. №5. С. 41-48.
- Сайбулатов С.Ж., Сулейменов С.Т. Ралко А.В. Золокерамические стеновые материалы. Алма-Ата: Наука, 1982. 292 с.
- Абдрахимов В.З., Климов В.В., Ковков И.В. Фазовые превращения при обжиге самарских легкоплавких глин различного химико-минералогического состава // Башкирский химический журнал. 2008. Том 15. №3. С. 128-132.
- 18. *Абдрахимов В.З.* Превращение кремнезема в глинистых материалах различного минералогического состава // Вестник ВКГТУ. 2000. №3. С. 88-93.
- Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Абдрахимов А.В. Полиморфные превращения SiO₂ в глинистых материалах различного химико-минералогического

состава / Материаловедение. 2002. №7. С. 35-41.

- 20. Павлов В.Ф. Исследование реакций, протекающих при обжиге масс на основе каолинитовых глин с добавкой карбонатов кальция, натрия, калия. // Тр. инта НИИстройкерамики, 1981. Вып. 46. С. 53-75.
- 21. *Кайнарский И.С, Орлова Н.Г.* Физико-химические основы керамики. М.: Наука, 1956. С. 128.
- Кайнарский И.С. Процессы технологии огнеупоров. М.: Стройиздат. 1959. С. 126.
- Куколев Г.В. Химия кремния и физхимия силикатов. М.: Высшая школа, 1966. 250 с.
- 24. Павлушкин Н.М. Химическая технология стекла. М.: Стройиздат., 1983. 432 с.
- Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Основы технологии стекла. Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2005. 184 с.
- Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Технология стекла. Самара: Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2006. 109 с.
- Павлов В.Ф. Влияние состава и строения жидкой фазы керамических масс на формирование структуры изделий из них при обжиге // Тр. ин-та НИИстройкерамики. 1977. Вып. 42. С. 123-134.
- Павлов В.Ф., Мещеряков И.В. Влияние добавки железосодержащих легкоплавких глин на изменение фазового состава и свойства кислотоупоров // Тр. ин-та НИИстройкерамики. Совершенствование технологии в производстве строительной керамики. 1981. С. 109-115.
- Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М: "Стройиздат", 1977. 272 с.
- Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Ковков И.В. Физическая и коллоидная химия Самарских легкоплавких глин различного химико-минералогического состава. Самара: ООО "Центр перспективного развития", 2007. 134 с.
- Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З. Синтез муллита из техногенного сырья и пирофиллита // Журнал неорганической химии. 2007. Т. 52. №3. С. 395-400.
- Абдрахимова, Е.С., Абдрахимов В.З. К вопросу о муллите // Огнеупоры и техническая керамика. 2006. №3. С. 40-46

TO THE QUESTION ON PHASE TRANSFORMATIONS AT VARIOUS STAGES OF ROASTING CERAMIC HEAT ISOLATION THE MATERIAL FROM INTERSLATE AND BEYDELLIT CLAY

© 2011 E.S. Abdrarhimova¹, V.Z. Abdrakhimov²

¹ Samara State Aerospace University named after S.P. Korolev (National Research University) ² Samara Academy of the State and Commercial Management

As a result of the lead {carried out} researches features of phase transformations are established at roasting fusible глин with various himic-mineralogical structures. It is established, that in beydellite to clay and interslate clay occurrence of a liquid phase is marked at temperature 950 °C, kristoballitte at 1050 °C, and intensive crystallization myllite at 1100 - 1150 °C.

Keywords: phase transformations, roasting, beydellite clay, interslate clay, ceramzite, heat isolation a material, montmorillonite, myllite, a liquid phase, cristoballite, hematite, шпинель, anortit.

Elena Abdrarhimova, Candidate of Technics, Associate Professor. E-mail: 3375892@mail.ru Vladimir Abdrakhimov, Doctor of Technics, Professor.