

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ГЛИН В СВЯЗИ СО СТРУКТУРНЫМИ ИЗМЕНЕНИЯМИ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПРИ ОБЖИГЕ

П. Г. УСОВ, Э. А. ГУБЕР

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Механическую прочность изделий из глин при обжиге связывают в основном с явлением плавления и объясняют цементированием структуры затвердевшим расплавом. Исследованием поведения суглинков при обжиге установлено, что в сложении прочной структуры явления плавления не являются главными, представляя собой конечную ступень довольно сложного процесса образования прочности. Слагается же прочность на более ранней стадии при более низких температурах. Способность глин слагать прочную структуру изделий при сушке и обжиге при низких температурах является индивидуальным свойством и названа нами реакционной способностью глин. Для количественной оценки этого свойства принят показатель — механическая прочность изделий после обжига при температуре 800°, т. е. ниже температуры появления первичного расплава.

Исследования по изучению изменения механической прочности изделий в связи со структурными изменениями глинистых минералов при обжиге должны были дать некоторые сведения, позволяющие выявить, какова относительная роль структуры и реакционной способности в глинах разного минералогического состава.

Известно, что сырье разного минералогического состава претерпевает структурные изменения в различной степени при различных температурах. Следует полагать, что и закономерность нарастания механической прочности должна была бы быть различной у глин разного минералогического состава, находясь, вероятно, в какой-то зависимости от структуры глинообразующего минерала. В связи с этим объектами исследования явились пробы разного минералогического состава, которые и подвергались обжигу.

Выбранные для исследования пробы примерно полиминеральны и отличаются не только по структуре глинообразующего минерала, но и по количественному соотношению закристаллизованного глинистого минерала и коллоидной составляющей. Исследуемые породы (фракции мельче 5 мк) характеризуются данными, приведенными в табл. 1.

Нами указывалось [1], что реакционная способность связана с количеством и составом коллоидов, так как с удалением их из породы способность слагать механическую прочность изделий у глин очень резко снижается.

Наращение прочности при низких температурах обжига (до 800°C) происходит за счет твердофазных реакций в затвердевших коллоидных пленках, которые качественно у разных минералов различны. Так,

у каолинита и Часов-Ярской глины коллоидные пленки, обволакивающие кристаллический глинистый минерал, по составу близки самому глинистому минералу, у монтмориллонита состав коллоидов значительно сложнее. Поскольку коллоидные пленки качественно различны,

Таблица 1

Название породы	Количество, %		Состав коллоидов (в %) на прокаленный остаток				
	закристаллизованного минерала	коллоидов	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
Еленинский каолин	94,0	6,0	51,95	39,00	4,72	2,22	2,22
Прокопьевский монтмориллонит	70,0	30,0	61,52	21,36	7,23	3,20	6,00
Часов-Ярская глина	92,0	8,0	52,12	38,42	1,62	4,70	2,26
Омутнинская глина (серицит)	100	нет	—	—	—	—	—

реакции, происходящие в них при сушке и обжиге, обуславливают различие в активностях глин разного минералогического состава.

Какова же роль структуры самих кристаллических глинистых минералов, количество которых превышает содержание коллоидной части?

В литературе имеется указание, что для трехслойных минералов типа талька изменение свойств с обжигом [2] возможно объяснить за счет сдвигов, которые происходят в структуре талька в отличие от каолинита, где сдвиги, по мнению А. И. Августиника, приводят к рассыпанию пакета на свои элементарные части.

Об изменениях в структурах при обжиге и о температурных фазах имеется достаточно литературных сведений [3, 4, 5]. Выяснение зависимости структурных изменений с прочностной характеристикой изделий явилось предметом исследования. Обжиг проведен от 100 до 1200°C с интервалом в 100° на образцах каждой минеральной разновидности

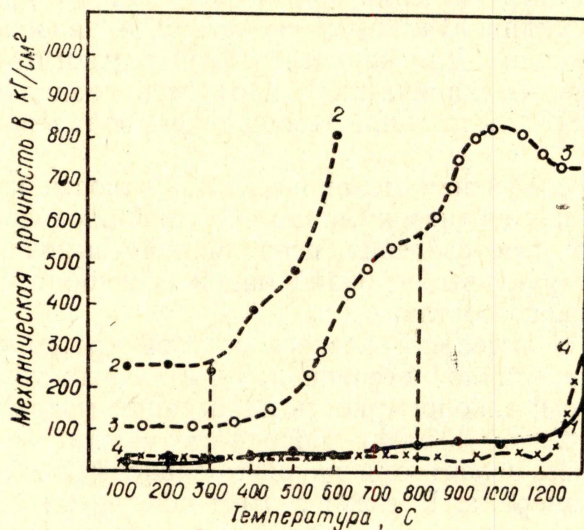


Рис. 1. Нарастание механической прочности у глин разного минералогического состава: 1—1—Еленинский каолин; 2—2—Прокопьевский монтмориллонит; 3—3 Часов-Ярская глина; 4—4—Омутнинская глина

(полученных из пластичного теста). Показатель прочности определен как среднее показание из данных трех образцов, испытанных в сухом состоянии и после насыщения их водой. Для каждой минеральной разновидности сняты и расшифрованы рентгенограммы необожженных образцов и образцов, обожженных до 400, 600, 800 и 1000°C.

Изменение механической прочности с увеличением температуры обжига у каждой минеральной разновидности приведено на рис. 1. Как видно

из рисунка, механическая прочность при 800° у глин разного минералогического состава различна. Так, активность очень низка у образца из каолинита и серицитовой глины, она значительно выше у Часов-Ярской глины и еще больше у образца и из монтмориллонита, причем у двух последних проб механическая прочность достаточно велика даже при низких температурах. Процесс нарастания прочности во всем температурном интервале у проб разного минералогического состава неодинаков.

У каолинита и серицита σ сжатия не изменяется от 100 до 1100°, у монтмориллонита и Часов-Ярской глины σ сжатия начинает резко возрастать при 300°. Резкого снижения механической прочности не наблюдается ни на одном отрезке графика изменения прочности. Между тем обжиг до 1200° сопровождается глубокими изменениями структуры.

Явления, происходящие при нагревании глинистых минералов на определенной стадии нагрева, нельзя рассматривать отдельно от процесса обезвоживания; при нагреве до сравнительно высоких температур изменения могут быть связаны с другими процессами.

Обезвоживание у каолинита происходит в интервале температур 500—550° и приводит к образованию метакаолина.

Исследованиями структуры метакаолина [4] установлено, что метакаолин сохраняет хорошо упорядоченную структуру, несмотря на то, что она не обладает трехмерной правильностью, периодичность сохраняется в двух направлениях в плоскости *a* и *b* и не имеет периодичности в направлении *c*, т. е., при нагревании каолина до 550° слоистая структура сохраняется (структура каолина наследуется), но сокращение межплоскостного расстояния до 6,3 Å (вместо 7,15 Å), вызванного обезвоживанием, нарушает периодичность в направлении, перпендикулярном к этой слоистости. На изменение прочности указанные процессы влияния не оказывают.

Метакаолин представляет собой промежуточную стадию в закономерном переходе от каолинита к кубической фазе — шпинели. Этот переход происходит в некотором температурном интервале (550—925°С) и характеризуется следующими изменениями в структуре.

Образующаяся при 550° структура при дальнейшем нагревании значительно уплотняется (плотность растет непрерывно), что объясняют [5] прогрессирующим вхождением двух кислородов элементарной ячейки в полости слоя Si—O, образуя более сжатую последовательность. Такая система, в которой поочередно располагаются в слое 6 и 8 кислородов, нестабильна и приводит к выделению SiO₂, образуя новую последовательность, которую расшифровывают теперь как фазу шпинелевого типа — алюмокремневую шпинель [5].

Схематически все изменения можно изобразить так, как указано в табл. 2.

Таблица 2

Фаза	Температура, °С	Последовательность слоев
Каолинит необожженный		$[O_6Si_4O_6Al_4O_2(OH)_4] - [O_6Si_4O_6Al_4O_2(OH)_4]$
Метакаолин	выше 550	$(O_6Si_4O_6Al_4O_2) - (O_6Si_4O_6Al_4O_2)$
То же	950	$O_8Si_4O_6Al_4 - O_8Si_4O_6Al_4 -$
Шпинель	выше 925	$O_6Si_3O_6Al_4O_6Si_3$

Несмотря на изменения последовательности слоев, механическая прочность изделия, обожженного до 900° , не возрастает.

Шпинелевая фаза существует в коротком интервале температур от $925-1075^{\circ}$, т. е. она термически неустойчива, позволяя миграции из структуры SiO_2 .

Быстрое, резкое нарастание прочности происходит при 1000° , в момент существования шпинелевой фазы. Муллит появляется при 1050° , который при дальнейшем обжиге увеличивает кристалличность, вместе с этим продолжается выделение SiO_2 и при 1400° кристаллическая решетка приобретает параметры, соответствующие составу муллита, — $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (силлимитовой структуры).

Вместе с этими изменениями идет и нарастание прочности, вызванное глубокими структурными изменениями, вероятно, не без участия расплава.

Определение фазовых изменений, происходящих при нагревании глинистых минералов, производят главным образом рентгеновским методом. Анализ рентгенограмм каолинита (рис. 2) подтверждает устойчивость структуры каолинита до 600° . На рентгенограмме образца, обожженного при 600° , рефлексов очень мало и слабой интенсивности. При обжиге на 800° появляются рефлексы, характерные для кварца, и некоторые новые с $d=4,71$ и $d=3,70$ средней интенсивности, очевидно, принад-

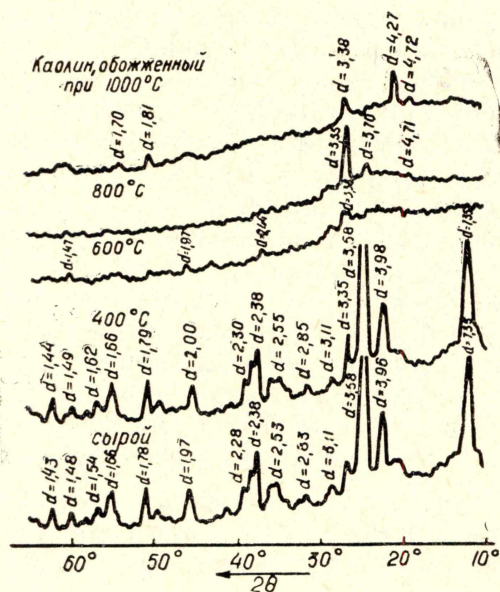


Рис. 2. Рентгенограммы образцов каолинита, обожженных до разных температур

лежащие Al-Si -шпинели. При 1000° сохраняются линии кварца и усиливаются шпинелевые. Таким образом, рентгеновским анализом устанавливаются каолинит, кварц и шпинель, а фаза, образующаяся около 600° , видимо, из-за неправильности решетки дает едва заметные рефлексы.

Обезвоживание монтмориллонита начинается в интервале температур $100-200^{\circ}$, что сопровождается уменьшением размеров ячейки вдоль оси c от $10,0 \text{ \AA}$ до $9,4 \text{ \AA}$ [2]. Потеря межпакетной воды не сказывается на механической прочности образца. Потеря гидроксильной воды начинается около 500° и заканчивается около 800° , достигая максимума около 700° . Согласно Тило, Грима и Бредли [2], у монтмориллонита при удалении гидроксильной воды слоистый тип сохраняется до температур $800-900^{\circ}$. При этом наблюдается лишь незначительное изменение относительного расположения слоев; период идентичности вдоль оси c увеличивается на $0,1-0,3 \text{ \AA}$, вызывая перегруппировку октаэдрического слоя. Потеря гидроксильной воды и те перегруппировки, которые имеют место в структуре, заметного влияния на механическую прочность не оказывают. У монтмориллонита σ сжатия начинает расти около 300°C и продолжает возрастать до 600° , после чего образцы вспучились.

При обжиге на температуры выше 800° у различных монтмориллонитов могут образоваться различные первичные фазы: либо шпинель, либо кварц. Новая фаза в первом случае образуется из октаэдрических

слоев структуры глины, во втором — из тетраэдрических. Кварц будет развиваться при этом в монтмориллонит в том случае, если отсутствует замещение в тетраэдрическом слое, а шпинель — при наличии значительного замещения в тетраэдрических слоях кремния на алюминий и при низком содержании железа. Исследованиями Бредли и Грима [2] установлено, что высокотемпературные фазы зависят от структурных особенностей самого монтмориллонита. Начальные фазы должны быть наследственными по отношению к первоначальной структуре; более поздние фазы, развивающиеся при более высоких температурах, зависят от валового состава, «наследственность» играет незначительную роль.

На рентгенограммах обожженных образцов из монтмориллонита (рис. 3) при 400° обнаруживается монтмориллонит и кварц (последний находится и в исходной пробе), далее интенсивность линий монтмориллонита падает, а кварца — усиливается. При 800° линии в основном очень размыты из-за образующейся шпинелевой фазы, не имеющей очевидно, определенного состава. Линии кварца сохраняются. На рентгенограмме образца, обожженного до 1000°, усиливаются те рефлексы, которые были размыты при 800°, т. е. происходит рост частичек шпинели. Следует заметить, что монтмориллонит в отличие от каолинита в необожженном состоянии дает рентгенограмму со сравнительно слабой интенсивностью рефлексами по причине разбавления на 1/3 коллоидами. Наличие в монтмориллоните железа значительно снижает плавкость, поэтому образцы при 700° деформируются. Таким образом, у монтмориллонита рентгеновским анализом обнаруживаются изменения кристаллических фаз в процессе обжига, а следовательно, имеют место структурные изменения, которые не сказываются на σ сжатия (она непрерывно растет с повышением температуры).

Для третьей группы глинистых минералов — гидрослюд, в литературе [2] имеется очень мало данных об изменениях структуры при обжиге. По данным Роя [2], у мусковита заметные изменения в структуре происходят между 940 и 980°. Выделение большей части гидроксильной воды сопровождается при этом слабым расширением решетки по оси c , а неполным разрушением ее.

Структура биотита, по Рюю, сохраняется до 1100°. Грим и Бредли исследовали иллиты [2] и показали, что потеря гидроксильной воды в иллите не сопровождается разрушением структуры, а лишь небольшими изменениями, как у монтмориллонита. Нарушение структуры иллитов происходит при 850°, когда образуется шпинель, которая с повышением температуры количественно увеличивается до 1200°.

Грим и Бредли предполагают, что в образовании шпинели участвует октаэдрический слой, включающий в себя Al_2O_3 , магний и железо, а щелочи и SiO_2 из тетраэдрических слоев участвуют в образовании стекла. При 1100° образуется муллит, который сохраняется до 1400°.

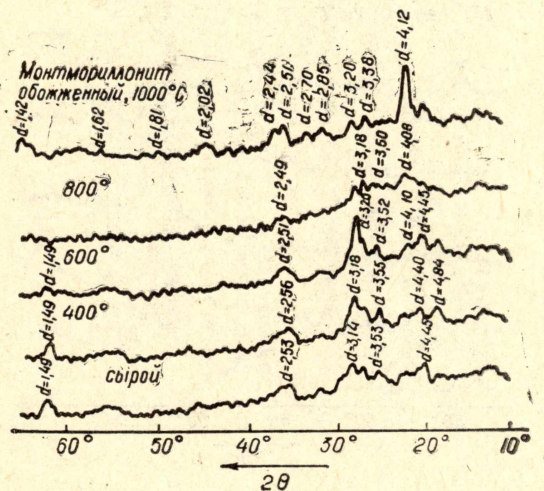


Рис. 3. Рентгенограммы образцов из монтмориллонита, обожженных до разных температур

а шпинель при 1300° растворяется в стекле. Кварцевая фаза при обжиге иллитов до высоких температур не обнаруживается.

Из этой группы минералов нами исследована Часов-Ярская глина,

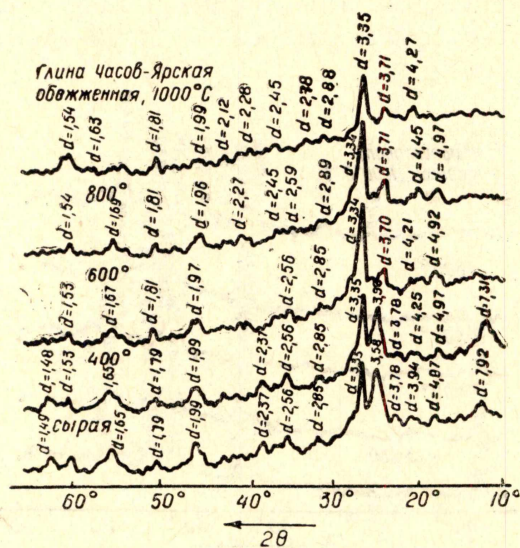


Рис. 4. Рентгенограммы образцов из Часов-Ярской глины, обожженных до разных температур

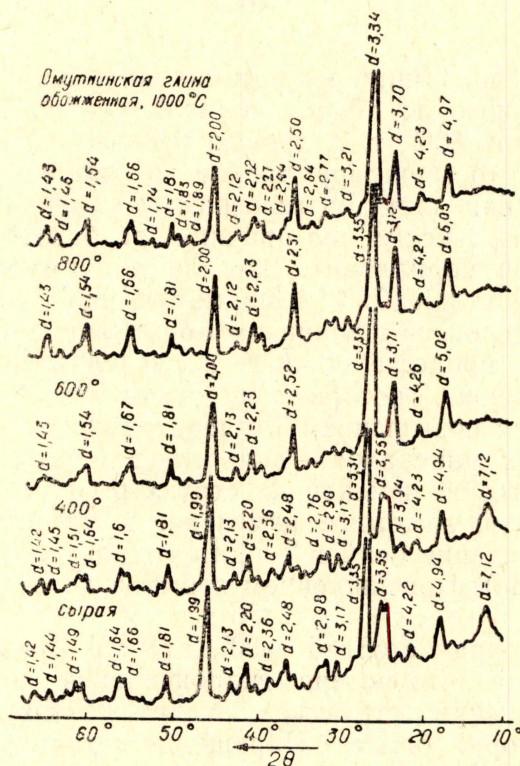


Рис. 5. Рентгенограммы образцов из Омутнинской глины, обожженных до разных температур

представленная монотермитом, и Омутнинская — серицитового состава. Судя по кривым нарастания прочности, эти глины ведут себя при обжиге по-разному: Омутнинская — как каолинит, Часов-Ярская — как монтмориллонит. Различие обеих глин заключается не столько в строении основного глинистого минерала, сколько в гранулометрии и минералогическом составе. Так, Часов-Ярская глина содержит 80% фракций мельче 1 мк, в том числе 8% коллоидов, а в Омутнинской глине фракции мельче 1 мк — 3%, а коллоидов нет совсем.

На рентгенограмме необожженной Часов-Ярской глины (рис. 4) обнаруживаются рефлексы, принадлежащие иллиту, но вместе с тем отмечаются и сильные линии каолинита ($d = 7,13$, $d = 3,58$). При обжиге на 600° интенсивность линий иллита увеличивается, а линии каолинита исчезают. На термограмме при обжиге на 800° новых рефлексов не наблюдается. Уменьшение интенсивности линии происходит при 1000°, видимо, из-за разрушения структуры иллита.

Вторая проба этой же группы минералов дает рентгенограммы, характер изменения которых аналогичен первой (рис. 5). Серицит (может быть гидромусковит) обнаруживается на рентгенограммах при всех температурах обжига, вплоть до 1000°, причем при 600° исчезают линии каолина ($d = 7,12$ и $d = 3,55$), примесь которого находилась в пробе, и появляется интенсивная линия с $d = 3,71$, характерная для серицита. По структуре своей обе пробы являются диоктаэдрическими, от-

личаются же они по степени окристаллизованности: Часов-Ярская — более мелкая, Омутнинская имеет более совершенные кристаллы [6].

Таким образом, и в этой группе минералов не структурными изменениями вызвано нарастание прочности, ибо даже внутри одной группы у одной σ сжатия начинает резко возрастать при 400° , у другой — только при 1000°C .

Итак, если говорить о относительной важности в процессе сложения механической прочности стадии плавления или стадии, характеризующей активностью глин (до 800°C), то для глин разного минералогического состава их роль неодинакова. Для глин, где основным минералом является каолин и крупнокристаллические слюды, прочность нарастает при температурах появления расплава, и стадия плавления является решающей, вместе с этим происходят коренные изменения в структуре при температурах выше 1000°C . Для глин монтмориллонитового и иллитового состава решающая роль принадлежит реакциям при низких температурах, т. е. прочность диктуется реакционной способностью этих глин. Известно, что оканчивать обжиг на этой стадии невозможно из-за обратимости многих процессов при низких температурах (σ сжатия у образцов, испытанных после насыщения их водой, значительно снижается). Высокотемпературный обжиг нужен поэтому для закрепления результатов, полученных в более ранней стадии.

Если говорить о роли структурных изменений в сложении механической прочности при обжиге, судя по результатам исследования вышеприведенных образцов, то эти изменения влияют на механическую прочность либо очень слабо, либо, возможно, не проявляются совсем. В отличие от талька, который принадлежит к триоктаэдрическим минералам с закрытым пакетом и где сдвиги в структуре при обжиге обуславливают многие свойства его, исследованные пробы являются диоктаэдрическими, с открытым пакетом, а каолин имеет двухслойный пакет, поэтому сдвиги в них приводят к изменениям иного порядка.

Следует оговориться, что для более категоричного заявления требуются более чистые мономинеральные глины и глубокие рентгеноструктурные исследования монокристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Г. Усов, Э. А. Губер. Процессы в легкоплавких глинах при обжиге и их значение при производстве изделий. Сб. «Итоги исследования по химии 1917—1967 г.г.». Изд. ТГУ, Томск, 1966.
2. А. И. Августиник. Изменение талька при нагревании. Промстройиздат, М., 1952.
3. Р. Е. Грим. Минералогия глин, ИЛ., М., 1956.
4. Рентгеновские методы определения минералов глин. Сб. статей. ИЛ., М., 1955.
5. Вопросы минералогии глин. Сб. статей, ИЛ., М., 1962.
6. Колбихинское месторождение глин. Отчет, Томск, 1961.
7. Г. Н. Дударев. Обжиг спекающихся керамических масс. Промстройиздат, М., 1957.