

УДК 691.42:666.31.001.5

В.З. АБДРАХИМОВ

**ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ВЛИЯНИЕ ОРИЕНТАЦИИ ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ
НА ОБЖИГОВЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН
РАЗЛИЧНОГО МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Рассмотрены проблемы по часто возникающим при обжиге керамического кирпича на основе легкоплавких глин дополнительных напряжений и трещин. Исследования показали, что причиной в большинстве случаев является ориентация глинистых частиц, которая возникает при формовании кирпича-сырца. Ориентация глинистых частиц, возникающая при формовании изделий, существенно отражается на огневой усадке большинства легкоплавких глин. Исследования двух различных по минералогическому составу глин показали, что наибольший рост линейного расширения как вдоль оси экструзии, так и в перпендикулярном направлении наблюдается в образцах, полученных из бейделлитовой глины (группа монтмориллонита), по отношению к образцам из гидрослюдистой глины. Глинистые частицы монтмориллонитовой группы имеют пластинчатую форму, поэтому усадка материала вдоль оси преимущественной ориентации глинистых частиц, как правило, начинается раньше и превышает усадку в перпендикулярном направлении. Для гидрослюдистых глин усадка материала либо одинаковая, либо преобладает усадка в направлении, перпендикулярном оси преимущественной ориентации глинистых частиц.

Ключевые слова: бейделлитовая глина, гидрослюда, линейный рост, огневая усадка, dilatометр, ориентация.

DOI 10.32683/0536-1052-2020-738-6-24-32

Введение. Легкоплавкие глинистые породы являются основным видом сырья для производства глиняного кирпича и керамических камней. В большинстве областей России заканчиваются или ограничены месторождения хорошо спекающихся легкоплавких глин.

В современных экономических условиях России при ограниченном государственном финансировании геологоразведочных работ весьма важным является принятие оптимальных управленческих решений по выбору сырьевых материалов, которые дадут максимальный не только экономический, но и экологический эффект [1, 2].

Поиск альтернативных источников сырья, в особенности отечественного происхождения, всегда был актуальным [3]. Основная задача в настоящее время состоит в формировании инвестиционно-привлекательного сырьевого актива за счет использования отходов производств, что позволит предприятиям решить задачу воспроизводства минерально-сырьевой базы [4, 5].

В настоящее время не существует исчерпывающей и законченной теории спекания керамических материалов, учитывающей комплексное влияние всех относящихся сюда факторов: рекристаллизации, роли жидкой фазы, действия примесей, термодинамических условий и т.д. Процессы спекания

при участии жидкой фазы являются наиболее распространенными в технологии керамики [6]. Они свойственны практически всем видам керамических материалов на основе глинистого сырья (строительная и тонкая керамика, алюмосиликатные огнеупоры).

При обжиге керамического кирпича на основе легкоплавких глин в изделиях часто возникают дополнительные напряжения и трещины, причиной которых в большинстве случаев является ориентация глинистых частиц, которая возникает при формовании кирпича-сырца. При формовании кирпич в большинстве случаев приобретает ориентированную структуру. Однако сведений о том, как отражается ориентация неизометрических глинистых частиц на обжиговые свойства кирпича из легкоплавких глин различного химико-минералогического состава, в технической литературе приведено недостаточно.

Цель работы: исследовать огневые усадки и влияние ориентации глинистых частиц на обжиговые свойства глинистых материалов различного минералогического состава: бейделлитовой глины (основной глинистый минерал – бейделлит) и отхода горючих сланцев – межсланцевой глины (основной минерал гидрослюда).

Методика исследования. Дилатометрические исследования по влиянию ориентации глинистых частиц на обжиговые свойства глинистых материалов различного минералогического состава проводили по методике, представленной в работе [7]. Из кирпича-сырца, сформованного пластическим методом на основе глинистых материалов: гидрослюдистой межсланцевой глины и бейделлитовой глины Образцовского месторождения, выпиливали штабики вдоль оси экструзии материала и в перпендикулярном направлении для изучения огневой усадки. После их досушки и подшлифовки в процессе нагрева сняли кривые их огневой усадки в различных направлениях с помощью дилатометра типа ДКВ-5А. Скорость нагрева штабика в дилатометре 4 °С/мин, которая обеспечивает полную дегидратацию при 100 °С.

С целью изучения характера ориентации неизометрических частиц в теле кирпича пластического формования был проведен эксперимент по методике работы [7]. Из глиняной массы с добавкой древесных опилок на ленточном прессе сформовали полнотельный кирпич. Этот кирпич разрезали на части правильной формы и по характеру слоистости, видимой на поверхностях срезов, составили общую картину расположения слоев материала в теле изделия. Затем, размывая полученные части струей воды, выявляли характер преимущественной ориентации опилок в материале.

Сырьевые материалы. Для исследования влияния ориентации глинистых частиц на обжиговые свойства глинистых материалов в качестве сырья использовались гидрослюдистая межсланцевая глина и бейделлитовая глина Образцовского месторождения Самарской области. Химические составы исследуемых глин – оксидный, поэлементный и фракционный (гранулометрический) представлены в табл. 1, 2, 3 соответственно, микроструктура на рис. 1, а минералогический состав на рис. 2.

Межсланцевая глина образуется при добыче горючих сланцев на сланце-перерабатывающих заводах (на шахтах), она является отходом горючих сланцев. По числу пластичности исследуемая межсланцевая глина относится

Таблица 1. Химический состав исследуемых глинистых материалов

Компонент	Содержание оксидов, мас. %						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	R ₂ O	П.п.п.
1. Межсланцевая глина	47,45	15,17	5,6	11,13	2,3	3,8	14,55
2. Бейделлитовая глина	57,13	19,25	8,52	2,0	1,2	1,5	10,62

Таблица 2. Поэлементный анализ исследуемых глинистых материалов

Компонент	Элементы									
	C	O	Na	Mg	Al+Ti	Si	S	K	Ca	Fe
1. Межсланцевая глина	5,73	50,06	0,46	1,04	10,20	18,66	1,83	1,75	8,53	3,35
2. Бейделлитовая глина	4,04	51,92	0,53	0,54	14,70	21,19	1,2	0,73	0,58	4,57

Таблица 3. Фракционный (гранулометрический) состав исследуемых глинистых материалов

Компонент	Содержание фракций в %, размер частиц в мм				
	>0,063	0,063–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	<0,0001
1. Межсланцевая глина	8	11	15	18	48
2. Бейделлитовая глина	7	8	11	19	55

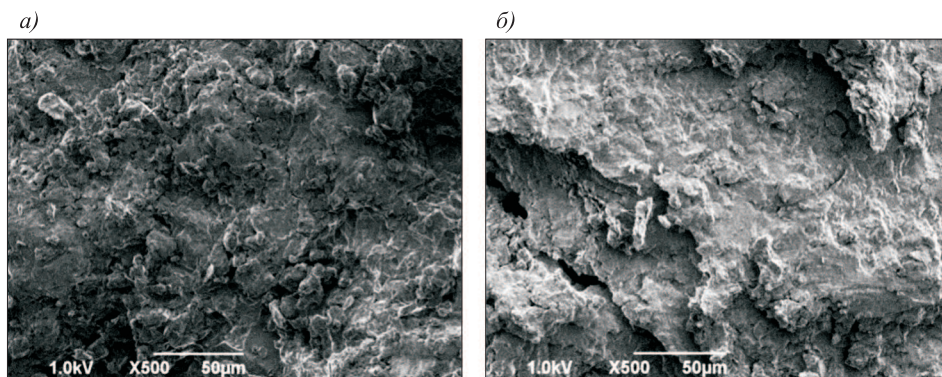


Рис. 1. Микроструктура глинистых материалов
а – межсланцевая глина; б – бейделлитовая глина

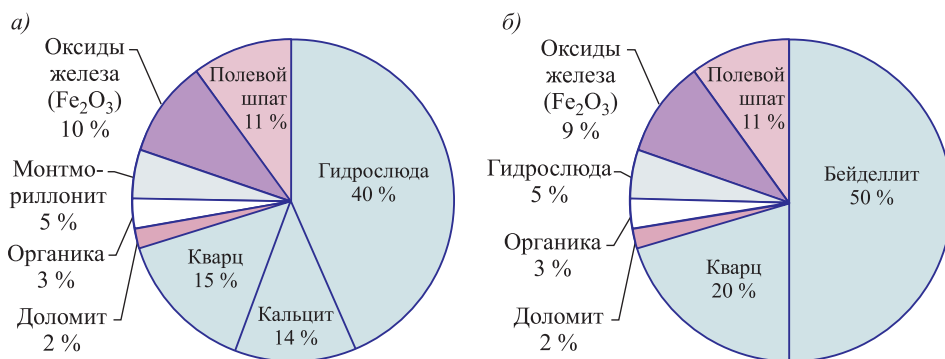


Рис. 2. Минералогический состав глинистых материалов
а – межсланцевая глина; б – бейделлитовая глина

к среднепластичному глинистому сырью (число пластичности 16–19) с истинной плотностью 2,55–2,62 г/см³.

Глинистые минералы в межсланцевой глине в основном представлены гидрослюдой (рис. 2, *a*) с примесью монтмориллонита, поэтому она относится к среднепластичному глинистому сырью и может применяться в качестве добавки для повышения формирующей способности композиции.

Бейделлитовая глина Образцовского месторождения характеризуется как среднедисперсная, преимущественно с низким содержанием мелких и средних включений [8].

Основным порообразующим минералом глины является бейделлит. Среднее содержание его в глине составляет до 80 %. Бейделлит ($Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O$) относится к минералам группы монтмориллонита и назван по местности Бейделл в Колорадо (США) [9]. Для кристаллической структуры группы монтмориллонита, как и для всех слюдообразных веществ, характерно слоистое расположение анионов и катионов. Отличительной особенностью по сравнению с минералами групп каолинита и галлуазита здесь является расположение «гидраргиллитового» слоя между двумя слоями кремнекислородных тетраэдров [9].

По гранулометрическому составу глина Образцовского месторождения относится к группе среднедисперсного сырья, высокочувствительного к сушке, и характеризуется высокой усадкой образцов, а по пластичности относится к среднепластичной, число пластичности которой колеблется в пределах 19–23.

Результаты исследования. Как видно из рис. 3, в процессе термообработки образцы из бейделлитовой глины Образцовского месторождения претерпевают рост до 700 °С, а образцы из гидрослюдистой межсланцевой глины 800 °С. Максимальный линейный рост (0,90 %) замечен у образцов перпендикулярного направления из бейделлитовой глины Образцовского месторождения (рис. 3, кривая B_1). Процесс спекания у образцов из бейделлитовой глины начинается при 700 °С, а у гидрослюдистой глины от 800 °С, при этих температурах черепок уплотняется, происходит усадка. Качественной оценкой процесса спекания принимают изменение плотности обжигаемого материала. При этом понятия «спекание» и «уплотнение» в обжиге керамических материалов авторы работы [10] отождествляют.

До температуры обжига 400 °С происходит относительно медленный рост образцов для обеих исследуемых глин

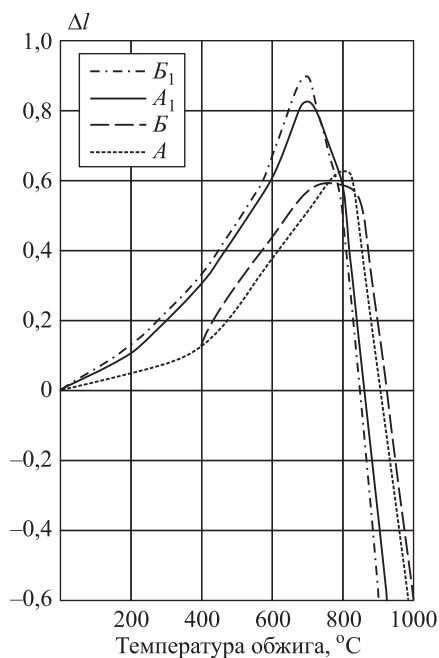


Рис. 3. Кривые огневой линейной усадки образцов

A_1 , B_1 – из бейделлитовой глины Образцовского месторождения; A , B – из гидрослюдистой межсланцевой глины; A , A_1 – образцы, вырезанные из кирпича вдоль оси экструзии; B , B_1 – образцы, вырезанные из кирпича в перпендикулярном направлении. Δl – изменение размера образца

вдоль оси экструзии материала. Расхождение кривых образцов вдоль оси экструзии материала с кривой образцов в перпендикулярном направлении более выражено у бейделлитовой глины. Очевидно, это связано с различным минералогическим составом глин: бейделлит – $(Al_2[Si_4O_{10}][OH]_2 \cdot nH_2O)$, а гидрослюда – $K_2O \cdot MgO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2H_2O$. Наибольшее расхождение кривых вдоль оси экструзии образца и в перпендикулярном направлении наблюдается у бейделлитовой глины, а наименьшее у гидрослюдистой межсланцевой глины.

В интервале температур 200–500 °С происходит медленное удаление гидратной воды, образцы претерпевают плавное расширение. Интенсивный рост образцов наблюдается в интервале температур 500–600 °С. Этот перепад линейного роста можно объяснить также модификационными превращениями кварца при переходе β в α -форму [10].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что наибольший рост линейного расширения как вдоль оси экструзии, так и в перпендикулярном направлении наблюдается в образцах, полученных из бейделлитовой глины, по отношению к образцам из гидрослюдистой глины.

В работах [7, 11] было показано, что глинистые частицы монтмориллоновой группы имеют пластинчатую форму, поэтому усадка материала вдоль оси преимущественной ориентации глинистых частиц, как правило, начинается раньше и превышает усадку в перпендикулярном направлении. Для гидрослюдистых глин усадка материала либо одинаковая, либо преобладает усадка в направлении, перпендикулярном оси преимущественной ориентации глинистых частиц.

У бейделлитовой глины, входящей в монтмориллоновую группу глин, активная усадка материала вдоль оси преимущественной ориентации глинистых частиц началась примерно при 600 °С (рис. 3, кривая A_1), а усадка в перпендикулярном направлении – примерно при 650 °С (рис. 3, кривая B_1). А у гидрослюдистой межсланцевой глины усадка материала в направлении, перпендикулярном оси преимущественной ориентации глинистых частиц, началась при более низкой температуре (400 °С) и превышала усадку вдоль этой оси (рис. 3, кривые A, B).

Анализ полученных в результате экспериментов характеристик позволяет заключить, что направленный характер изменения размеров образцов вызван некоторыми процессами, протекающими в материале на основе легкоплавких глин при их обжиге и связанными с изменением размеров его структурных элементов [7]. К таким процессам можно отнести удаление межплоскостной воды, коробление, разрушение и перестройку глинистых частиц, расклинивание глинистых частиц и др. [7, 11].

Как правило, макроструктура изделий стеновой керамики, сформованной экструзивным способом, слоиста. На практике эта слоистость обнаруживается. Она проявляется, например, если поверхность образцов, выпиленных из сухого кирпича-сырца пластического формования, размыть легкой струей воды [7, 11]. С целью выявления более глубокого расслаивания можно поместить эти образцы в воду, где они, как правило, распадаются на пластинки, параллельно движению материала при формовании. На границе раздела слоев степень ориентации глинистых частиц более высокая по сравнению с их ориентацией внутри слоев, следовательно, и усадка при обжиге легко-

плавких глин отличается от общей усадки материала, что приводит к возникновению дополнительных напряжений и трещинообразования в теле изделий. При этом вероятность трещинообразования увеличивается еще и потому, что границы раздела слоев материала являются его ослабленными участками.

У бейделлитовой глины, по отношению к гидрослюдистой межсланцевой глине, на границе раздела слоев степень ориентации глинистых частиц более высокая, что приводит к возникновению дополнительных напряжений и трещинообразования в теле изделий (рис. 4).

Как видно из рис. 4, бейделлитовая глина без отощителей не пригодна для производства керамического кирпича. В Самарской области три кирпичных завода используют бейделлитовую глину Образцовского месторождения в качестве глинистой связующей с применением отощителей от 30 % и более. При использовании гидрослюдистой межсланцевой глины в производстве кирпича без отощителей возможно получить кирпич марки М100–125. Из межсланцевой глины возможно получить керамический кирпич, согласно требованиям ГОСТа, при температуре 1000 °С – марку М100, а при температуре 1050 °С – М125.

Следует отметить, что в случае неудовлетворительной подготовки массы, неоднородности ее по составу или влажности также возможно появление в материале при формовании неравномерной ориентации глинистых частиц, что при обжиге изделий из некоторых легкоплавких глин будет способствовать возникновению дополнительных напряжений в их теле.

На основании изложенного можно предположить, что легкоплавкие глины, на усадку которых существенно влияет ориентация глинистых частиц, отличаются повышенной чувствительностью к обжигу.

Несмотря на то, что трещинообразование в теле керамических изделий может быть вызвано целым рядом причин, и сопротивляемость черепка возникающим напряжениям различна. Из анализа этих результатов видно, что, как и предполагалось, глины, на усадку которых ориентация глинистых частиц оказывает существенное влияние, наиболее чувствительны к обжигу. Следовательно, при изготовлении изделий на основе этих глин необходимы особо тщательный подбор параметров формования изделий и качественная подготовка шихты, снижающие степень расслоения и неоднородность материала изделий. В этом отношении способ полусухого прессования представляется более целесообразным по сравнению с пластическим экструзионным.

Выводы. Исследования показали, что в процессе термообработки образцы из бейделлитовой глины Образцовского месторождения претерпевают рост до 700 °С, а образцы из гидрослюдистой межсланцевой глины 800 °С. Максимальный линейный рост (0,90 %) замечен у образцов перпендикулярного направления из бейделлитовой глины Образцовского месторождения.

Наибольший рост линейного расширения и расхождения кривых образцов вдоль оси экструзии материала и в перпендикулярном направлении из



Рис. 4. Образец из бейделлитовой глины, обожженный при 1000 °С

двух глин – гидрослюдистой и бейделлитовой наблюдается у бейделлитовой глины.

Ориентация глинистых частиц, возникающая при формировании изделий, существенно отражается на огневой усадке исследуемых глин, при этом усадка материала вдоль оси преимущественной ориентации глинистых частиц может быть равна, выше или ниже усадки в перпендикулярном направлении.

У бейделлитовой глины, по отношению к гидрослюдистой межсланцевой глине, на границе раздела слоев степень ориентации глинистых частиц более высокая, что приводит к возникновению дополнительных напряжений и трещинообразования в теле изделий.

Легкоплавкие глины, на усадку которых существенно влияет ориентация глинистых частиц, отличаются повышенной чувствительностью к обжигу.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Дадькин В.С., Дадькина О.В.* Методика расчета необходимого прироста запасов в управлении воспроизводством минерально-сырьевой базы // Вестн. Самар. гос. эконом. ун-та. 2019. № 3. С. 54–57.
2. *Хасаев Г.Р., Власов А.Г.* Государственная кадастровая оценка в системе социально-экономического развития региона: монография. Самара: Самар. гос. эконом. ун-т, 2019. 200 с.
3. *Мошняков М.Г., Орлова Т.А.* Исследование особенностей обжига керамического гранита из экспериментальной массы с частичной заменой импортных глин на отечественные // Изв. вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. 2017. Т. 7. № 3. С. 4–14.
4. *Абдрахимова Е.С.* Образование золы легкой фракции и использование ее в производстве плиток для полов // Уголь. 2019. № 11. С. 64–66.
5. *Абдрахимова Е.С.* Исследование сушильных свойств керамических материалов на основе отходов топливно-энергетического комплекса // Уголь. 2019. № 9. С. 67–69.
6. *Павлов В.Ф.* Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат, 1977. 272 с.
7. *Козлов В.В., Павлов В.Ф.* Влияние ориентации глинистых частиц на обжиговые свойства легкоплавких глин // Совершенствование технологии в производстве строительной керамики / Тр. Ин-та НИИСтройкерамики. 1981. С. 131–144.
8. *Абдрахимов В.З.* Влияние фазового состава на морозостойкость керамического кирпича на основе бейделлитовой глины и золошлакового материала // Изв. вузов. Строительство. 2019. № 3. С. 41–49.
9. *Бетехтин А.Г.* Курс минералогии. М.: Госгеолтехиздат, 1961. 540 с.
10. *Будников П.П., Балкевич В.Л., Бережной А.С., Булавин И.А., Куколев Г.В., Полу-бояринов Д.Н., Попильский Р.Я.* Химическая технология керамики и огнеупоров. М.: Изд-во лит. по стр-ву, 1972. 551 с.
11. *Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.* Влияние ориентации глинистых частиц на усадочные процессы при обжиге лессовидных суглинков // Изв. вузов. Строительство. 2000. № 6. С. 63–66.

Абдрахимов Владимир Закирович, д-р техн. наук, проф.; E-mail: 3375892@mail.ru
Самарский государственный экономический университет

Получено после доработки 22.05.2020

Abdrakhimov Vladimir Zakirovich, DSc, Professor; E-mail: 3375892@mail.ru
Samara State University of Economics, Russia

DILATOMETRIC STUDIES AND THE INFLUENCE OF THE ORIENTATION OF CLAY PARTICLES ON THE FIRING PROPERTIES OF FUSIBLE CLAYS OF VARIOUS MINERALOGICAL COMPOSITION

The problems that often arise when firing ceramic bricks based on low-melting clays, additional stresses and cracks are considered. Studies have shown that the reason in most cases is the orientation of clay particles, which occurs when forming raw bricks. The orientation of clay particles that occurs when forming products significantly affects the fire shrinkage of most low-melting clays. Studies of two clays of different mineralogical composition have shown that the greatest increase in linear expansion, both along the extrusion axis and in the perpendicular direction, is observed in samples obtained from beidellite clay (montmorillonite group), in relation to samples from hydrosfluidic clay. Clay particles of the montmorillonite group have a lamellar shape, so the shrinkage of the material along the axis of the preferred orientation of clay particles, as a rule, begins earlier and exceeds the shrinkage in the perpendicular direction. For hydrosfluidic clays, the shrinkage of the material is either the same, or the shrinkage prevails in the direction perpendicular to the axis of the preferred orientation of clay particles.

Key words: beidellite clay, hydrosfluid, linear growth, fire shrinkage, dilatometer, orientation.

REFERENCES

1. *Dadykin V.S., Dadykina O.V.* Metodika rascheta neobkhodimogo prirosta zapasov v upravlenii vosproizvodstvom mineral'no-syr'evoy bazy [Method of calculating the necessary increase in reserves in the management of mineral resource base reproduction]. Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo ekonomicheskogo universiteta [Bulletin of the Samara State University of Economics]. 2019. No. 3. Pp. 54–57. (in Russian)
2. *Khasaev G.R., Vlasov A.G.* Gosudarstvennaya kadastrrovaya otsenka v sisteme sotsial'no-ekonomicheskogo razvitiya regiona: monografiya [State cadastral assessment in the system of socio-economic development of the region. Monograph]. Samara, Samara State University of Economics, 2019. 200 p. (in Russian)
3. *Moshnyakov M.G., Orlova T.A.* Issledovaniye osobennostey obzhiga keramicheskogo granita iz eksperimental'noy massy s chastichnoy zamenoy importnykh glin na otechestvennyye [Research of features of firing of ceramic granite from experimental mass with partial replacement of imported clays with domestic ones]. Izvestiya vuzov. Investitsii. Stroitel'stvo. Nedvizhimost' [University news. Investment. Construction. Realty]. 2017. Vol. 7. No. 3. Pp. 4–14. (in Russian)
4. *Abdrakhimova E.S.* Obrazovaniye zoly legkoy fraktsii i ispol'zovaniye eye v proizvodstve plitok dlya polov [Formation of light fraction ash and its use in the production of floor tiles]. Ugol' [Coal]. 2019. No. 11. Pp. 64–66. (in Russian)
5. *Abdrakhimova E.S.* Issledovaniye sushil'nykh svoystv keramicheskikh materialov na osnove otkhodov toplivno-energeticheskogo kompleksa [Research of drying properties of ceramic materials based on waste of the fuel and energy complex]. Ugol' [Coal]. 2019. No. 9. Pp. 67–69. (in Russian)
6. *Pavlov V.F.* Fiziko-khimicheskiye osnovy obzhiga izdeliy stroitel'noy keramiki [Physical and chemical bases of firing of construction ceramics products]. Moscow, Stroyizdat, 1977. 272 p. (in Russian)

7. *Kozlov V.V., Pavlov V.F.* Vliyaniye orientatsii glinistykh chastits na obzhigovyye svoystva legkoplavkikh glin [Influence of the orientation of clay particles on the firing properties of low-melting clays]. *Sovershenstvovaniye tekhnologii v proizvodstve stroitel'noy keramiki* [Improvement of technology in the production of construction ceramics]. *Trudy Instituta NIIsroykeramiki* [Proceedings of Institute nitroacetate]. 1981. Pp. 131–144. (in Russian)
 8. *Abdrakhimov V.Z.* Vliyaniye fazovogo sostava na morozostoykost' keramicheskogo kirpicha na osnove beydellitovoy gliny i zoloshlakovogo materiala [Influence of phase composition on the frost resistance of ceramic bricks based on beidellite clay and ash-and-slag material]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2019. No. 3. Pp. 41–49. (in Russian)
 9. *Betekhtin A.G.* Kurs mineralogii [Lectures on Mineralogy]. Moscow, Gosgeoltekhizdat, 1961. 540 p. (in Russian)
 10. *Budnikov P.P., Balkevich V.L., Berezhnoy A.S., Bulavin I.A., Kukolev G.V., Poluboyarinov D.N., Popil'skiy R.Ya.* Khimicheskaya tekhnologiya keramiki i ogneporov [Chemical technology of ceramics and refractories]. Moscow, Publishing house of literature on construction, 1972. 551 p. (in Russian)
 11. *Abdrakhimova E.S., Abdrakhimov V.Z.* Vliyaniye orientatsii glinistykh chastits na usadochnyye protsessy pri obzhige lessovidnykh suglinkov [Influence of orientation of clay particles on shrinkage processes during loess loam firing]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo* [News of Higher Educational Institutions. Construction]. 2000. No. 6. Pp. 63–66. (in Russian)
-