

## NEWS

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN  
SERIES OF GEOLOGY AND TECHNICAL SCIENCES

ISSN 2224-5278

Volume 5, Number 425 (2017), 283 – 289

G. Yu. Abdugaliyeva<sup>1</sup>, A. K. Kairakbaev<sup>2</sup>, V. Z. Abdrakhimov<sup>3</sup>, M. K. Imangazin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>East Kazakhstan State Technical University named after D. Serikbayev Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Kazakh-Russian International University, Aktyube, Kazakhstan,

<sup>3</sup>Samara State Economic University, Samara, Russia.

E-mail: g\_1102@mail.ru; kairak@mail.ru

## ELECTRON-MICROSCOPIC STUDIES OF PHASE TRANSFORMATIONS OF EXPANDED CLAY ON VARIOUS STAGES OF ROASTING

**Abstract.** The article is devoted to electron-microscopic studies of phase transformations of expanded clay at various stages of roasting. The solution of this issue has an important scientific and practical significance in the production of ceramic products.

In the production of expanded clay the main clay raw materials are montmorillonite clays. Montmorillonite is able to absorb a large amount of water intensively, to hold it firmly and difficult to give off during drying, and also to swell strongly when moistened with an increase in volume up to 16 times. Clays, composed of montmorillonite, strongly swell in water and are very plastic.

For the production of expanded clay, the low-melting clay of the Smyshlyaevskoye deposit was used, which is a good intumescent raw material. Clay of the Smyshlyaevskoye deposit in terms of aluminum oxide content refer to semi-acid clays, and iron oxide content to the group with a high content of coloring oxides. According to the mineralogical composition, Smyshlyaev clay belongs to the group of montmorillonite clays.

To obtain information about phase transformations at various roasting temperatures of claydite, the electron microscope EMB-100BR, the "gap-through" method, a replica of the platinum carbon, was used. The samples were roasted in a laboratory oven specially designed at the university facility in accordance with the mode of a 40-meter rotating furnace.

As a result of the conducted studies, the features of phase transformations were established during the roasting of expanded clay based on montmorillonite clay with an increased content of iron oxides. It was found that in the expanded clay the appearance of glass phase and cristobalite is observed at 950 ° C, and crystallization of mullite at 1050°C. Studies have showed that when calcining claydite on the basis of montmorillonite clay, short-prismatic crystals of mullite are observed along with needle crystals, which is associated with a high content of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the studied clay.

**Keywords:** expanded clay, roasting, electron microscopic microscope, mullite, montmorillonite clay.

УДК 666.591.69-12

Г. Ю. Абдугалиева<sup>1</sup>, А. К. Кайракбаев<sup>2</sup>, В. З. Абдрахимов<sup>3</sup>, М. К. Имангазин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,  
Усть-Каменогорск, Казахстан,

<sup>2</sup>Казахско-Русский Международный университет, Актобе, Казахстан

<sup>3</sup>Самарский государственный экономический университет, Самара, Россия

## ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ КЕРАМЗИТА НА РАЗЛИЧНЫХ ЭТАПАХ ОБЖИГА

**Аннотация.** Статья посвящена электронно-микроскопическим исследованиям фазовых превращений керамзита на различных стадиях обжига. Решение этого вопроса имеет важное научно-практическое значение в производстве керамических изделий.

В производстве керамзита основным глинистым сырьем являются монтмориллонитовые глины. Монтмориллонит способен интенсивно поглощать довольно большое количество воды, прочно ее удерживать и трудно отдавать при сушке, а также сильно набухать при увлажнении с увеличением в объеме до 16 раз. Глины, состоящие из монтмориллонита, сильно набухают в воде и весьма пластичны.

Для производства керамзита использовалась легкоплавкая глина Смышляевского месторождения, которая является хорошо вспучивающимся сырьем. Глина Смышляевского месторождения по содержанию оксида алюминия относится к полукислым глинам, а по содержанию оксида железа – к группе с высоким содержанием красящих оксидов. По минералогическому составу смышляевская глина относится к группе монтмориллонитовых глин.

Для получения сведений о фазовых превращениях при различных температурах обжига керамзита использовался электронный микроскоп ЭМВ-100БР, метод «на просвет», реплика платиноуглеродная. Обжиг образцов проводился в лабораторной печи специально созданной в университете установки по режиму 40-метровой вращающейся печи.

В результате проведенных исследований установлены особенности фазовых превращений при обжиге керамзита на основе монтмориллонитовой глины с повышенным содержанием оксидов железа. Установлено, что в керамзите появление стеклофазы и кристобалита отмечается при 950°C, а кристаллизация муллита при 1050°C. Исследования показали, что при обжиге керамзита на основе монтмориллонитовой глины наряду с игольчатыми кристаллами наблюдаются и короткопризматические кристаллы муллита, что связано с высоким содержанием в исследуемой глине  $Fe_2O_3$ .

**Ключевые слова:** керамзит, обжиг электронномикроскопический микроскоп, муллит, монтмориллонитовая глина.

**Введение.** Фазовый состав, текстура, морфологические особенности кристаллических фаз определяют главным образом эксплуатационные свойства керамических изделий [1-4]. Многочисленные исследования керамических изделий показывают, что конечными фазами, присутствующими в них, обычно является муллит, кристобалит, кварц, анортит, стекла в количествах, зависящих от исходного состава и условий технологической обработки [1, 5, 6]. Наличие примесей или специально введенных добавок (минерализаторов) может в значительной степени повлиять на процесс формирования керамического тела [1-6].

В производстве керамзита в качестве основного глинистого сырья, как правило, используются монтмориллонитовые глины.

Монтмориллонит способен интенсивно поглощать довольно большое количество воды, прочно ее удерживать и трудно отдавать при сушке, а также сильно набухать при увлажнении с увеличением в объеме до 16 раз. Размеры частиц монтмориллонита много меньше 0,001 мм. Глины, сложенные монтмориллонитом, сильно набухают в воде и весьма пластичны. На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии различных монтмориллонитовых глин. Как видно из рисунка 1 глины Таганского и Смышляевского месторождений практически идентичны.

Глинистые материалы, применяемые в производстве керамзита, условно разделены на четыре группы. Первая группа представлена хорошо вспучивающимся сырьем, позволяющим в оптимальных условиях лабораторных обжигов по ступенчатому режиму термообработки получать образцы керамзита со средней плотностью в куске в пределах 0,2–0,5 г/см<sup>3</sup> и с коэффициентом вспучивания выше 4,5. К этой группе относятся глины Смышляевского и Таганского месторождений.

Для производства керамзита использовалась легкоплавкая глина Смышляевского месторождения, идентичная таганской, химический состав которой представлен в таблице 1, а минералогический – в таблице 2.

Как видно из таблицы 1, глина Смышляевского месторождения по содержанию оксида алюминия относится к полукислым глинам ( $Al_2O_3 > 15\%$ ), а по содержанию оксида железа – к группе с высоким содержанием красящих оксидов ( $Fe_2O_3 > 3\%$ ). По минералогическому составу смышляевская глина относится к группе монтмориллонитовых глин (таблица 2).

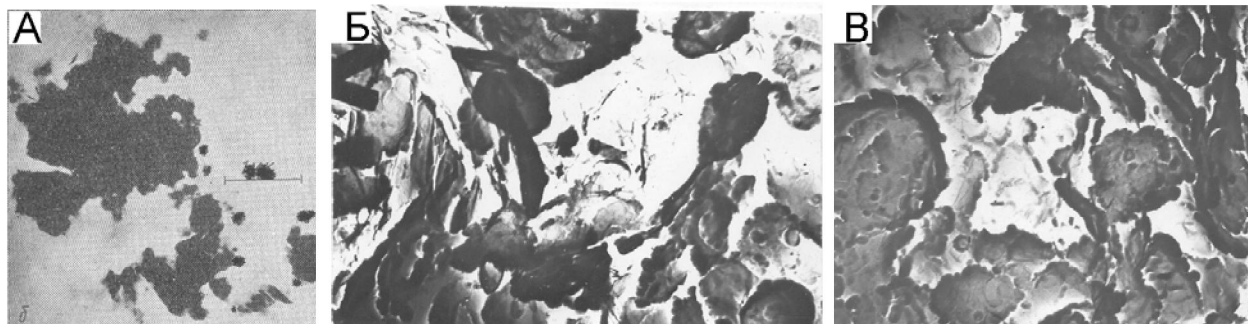


Рисунок 1 – Электронная микрофотография монтмориллонитовых глин:  
 А – взята у Г. В. Куколева; Б – глина Смышляевского месторождения (Самарская область);  
 В – глина Таганского месторождения (Восточный Казахстан). Увеличение Б, В x 24 000

Figure 1 – An electron micrograph of montmorillonite clays:  
 А – is taken from G. V. Kukolev; Б – clay of the Smyshlyayevskoye deposit (Samara region);  
 С – clay of the Taganskoye deposit (East Kazakhstan). Increase Б, В x 24 000

Таблица 1 – Химический состав смышляевской глины

Table 1 – Chemical composition of the Smyshlyayev clay

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

Таблица 2 – Минералогический состав смышляевской глины

Table 2 – Mineralogical composition of the Smyshlyayev clay

Содержание минералов, мас. %					
гидролюда	кварц	гипс	полевоы шпат	монтмориллонит	оксиды железа
5-10	25-30	3-5	8-20	45-50	5-7

В таблице 3 представлены технологические свойства смышляевской глины.

Таблица 3 – Технологические свойства смышляевской глины

Table 3 – Technological properties of the Smyshlyayev clay

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

Электронный микроскоп в области грубой строительной керамики применяется менее широко, чем в тонкой, технической и огнеупорной керамики. Микроскоп в основном используется для контроля производства и не уделяется достаточно внимания изучению фазовых соотношений с целью повышения однородности, стойкости, прочности и упругости изделий [7]. 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.

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 на ручном прессе при давлении  $2,5 \text{ кг/см}^2$  в виде сферических гранул диаметром 16 мм. Обжиг образцов проводился в лабораторной печи специально созданной в университете установки по режиму 40-метровой вращающейся печи.

Для получения сведений о фазовых превращениях при различных температурах обжига керамзита использовался электронный микроскоп ЭМВ – 100БР, метод «на просвет», реплика платиноуглеродная. На рисунке 2 представлены электронно-микроскопические снимки керамзита, обожженного при различных температурах обжига.

Как видно из рисунка 2, Б при температуре обжига  $850^\circ\text{C}$  наблюдается аморфизация глинистых минералов, при этом остаточные кристаллы монтмориллонита наблюдаются в виде изометричных угловатых пластинок и чешуек с резко очерченными краями. Кроме того, в образцах наблюдаются мелкие кристаллы кварца и одиночные кристаллы анортита таблитчатого облика.

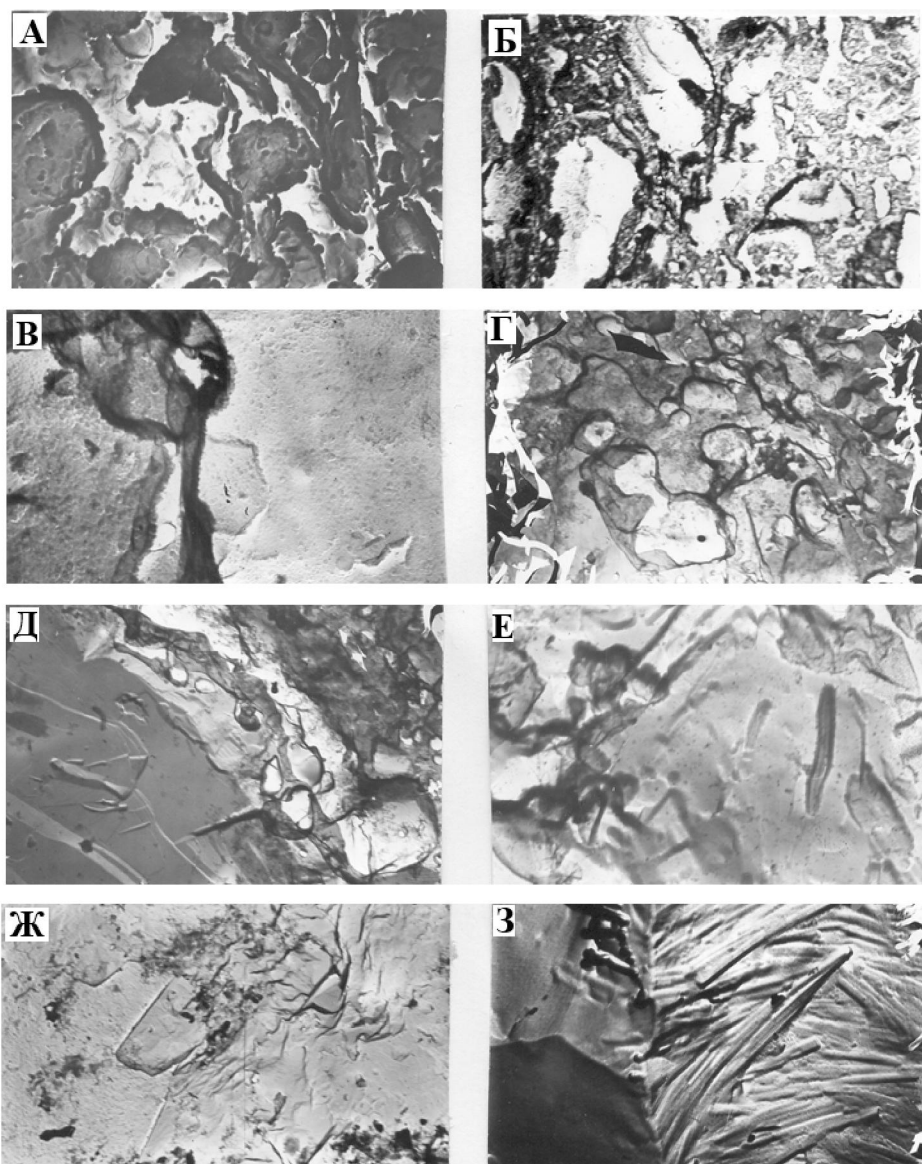


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки образцов. А – исходная глина. Температура обжига керамзита,  $^\circ\text{C}$ : Б – 850; В – 900; Г – 950; Д – 1000; Е – 1050; Ж – 1100; З – 1150. Увел.  $\times 15\ 000$

Figure 2 – Electron microscopic images of samples. А – is the raw clay. The roasting temperature of expanded clay,  $^\circ\text{C}$ : В – 850; В – 900; Г – 950; Д – 1000; Е – 1050; F-1100; З – 1150. Increase  $\times 15\ 000$

Повышение температуры обжига до 900°C (рисунок 2, В) приводит к более интенсивной кристаллизации. В образцах наблюдаются одиночные мелкие кристаллы кварца бипирамидального габитуса, крупные и средние кристаллы анортита таблитчатого облика.

При температуре обжига керамзита 950°C (рисунок 2, Г) кроме полей аморфизованных минералов наблюдаются скопление мелких кристаллов шпинели октаэдрического габитуса; одиночные кристаллы гематита, таблитчатого облика; появление стеклофазы и мелких одиночных кристаллов  $\alpha$ -кристобалита низкотемпературного псевдокубической сингонии.

В работе [8] установлено, что превращение кремнезема не проходит по схеме Феннера. Первой ступенью превращения кварца всегда является не тридимит, а кристобалит. Образовавшийся за счет кремнезема в стабильной области из тридимита (870-1470°C) низкотемпературный  $\alpha$ -кристобалит, как правило, псевдокубической сингонии.

Объемный эффект при переходе  $\alpha$ -кварца в  $\alpha$ -кристобалит составляет 15,4%, что способствует разрыхлению поверхности кристаллической решетки [3-6]. У разрыхленных и богатых дефектами, а также аморфных веществ, твердофазовые реакции протекают быстрее, благодаря ускоренной самодиффузии и гетеродиффузии [3-6].

Повышение температуры обжига до 1000°C (рисунок 2, Д) способствует появлению более четких полей стеклофазы; скоплению кристаллов шпинели; значительного количества кристаллов гематита (крупных и средних таблитчатого и пластинчатого облика); одиночные крупные кристаллы  $\alpha$ -кристобалита псевдокубической сингонии; мелкие кристаллы анортита таблитчатого облика и кристаллы кварца (средние) призматического и ромбоэдрического габитуса.

При температуре обжига 1050°C (рисунок 2, Е) под микроскопом наблюдаются одиночные кристаллы короткостолбчатого муллита.

Муллит – один из часто встречающихся минералов в обожженных керамических материалах. Высокие показатели его по огнеупорности, плотности, химической стойкости и механической прочности привлекали внимание исследователей, как к получению синтетического муллита, так и к исследованию его структуры [1-6, 8]. Состав муллита долгое время являлся предметом дискуссий, в результате которых исследователи пришли к мнению, что состав муллита колеблется от  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  до  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Муллит является цепочечным силикатом [8], и ионы алюминия распадаются в нем на две группы, причем одна из них входит в решетку с координационным числом 6, а другая 4. Он рассматривается как неупорядочный алюмосиликат, занимающий промежуточное положение между упорядоченным силлиманитом и андалузитом.

Необычная форма кристаллов муллита характерна тем, что в глине Смышляевского месторождения высокое содержание оксида железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 7\%$ ). С возникновением твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава, при этом  $\text{Fe}^{3+}$  замещает  $\text{Al}^{3+}$  [2-4, 8]. Внедрение в твердый раствор оксидов железа приводит к кристаллизации муллита в виде короткостолбчатых вместо тончайших игл и удлиненно-призматических кристаллов. Количество стеклофазы увеличивается до 25-30%, при этом наблюдаются значительные скопления мелких кристаллов шпинели, гематита таблитчатого и пластинчатого облика и одиночные средние кристаллы кварца бипирамидального габитуса.

При температуре обжига керамзита 1100°C (рисунок 2, Ж) под микроскопом отмечаются скопления кристаллов муллита игольчатого облика; кристаллизация кристобалита тетрагональной сингонии отмечается по трещинам и краям зерен кварца. Аморфный кремнезем, образующийся в керамзите при муллитизации, растворяется в расплаве, который увеличивается при температуре 1100°C до 35-40%.

При дальнейшем увеличении температуры обжига до 1150°C в исследуемых образцах интенсифицируется образование жидкой фазы. В обожженных образцах под микроскопом наблюдается увеличение содержания стеклофазы. Показатели светопреломления стекол изменяются от 1,50 до 1,61. На рентгенограммах появляются линии, характерные для веществ с большим содержанием стеклофазы. Кристаллические фазы представлены муллитом,  $\alpha$ -кварцем,  $\alpha$ -кристобалитом, анортитом и гематитом. Другие кристаллические фазы (шпинели) переходят в расплав. Их присутствие не обнаруживается и под микроскопом. Матрица стекла захватывает в свою структуру также часть

анортита и гематита. В целом количество стекла в образцах, обожженных при 1150°C, составляет около 55-60%.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлены особенности фазовых превращений при обжиге керамзита на основе монтмориллонитовой глины с повышенным содержанием оксидов железа. Установлено, что в керамзите появление стеклофазы и кристобалита отмечается при 950°C, а кристаллизация муллита при 1050°C. Исследования показали, что при обжиге керамзита на основе монтмориллонитовой глины наряду с игольчатыми кристаллами наблюдаются и короткопризматические кристаллы муллита, что связано с высоким содержанием в Смышляевской глине Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. С возникновением твердых растворов замещения образуется муллит различного химического состава, при этом Fe<sup>3+</sup> замещает Al<sup>3+</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Павлов В.Ф. Физико-химические основы регулирования фазового состава и процесса спекания при обжиге керамических масс // Тр. ин-та НИИстройкерамики. – 1979. – Вып. 34. – С. 18-28.
- [2] Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Физико-химические процессы структурообразования в керамических материалах на основе отходов цветной металлургии и энергетики. – Усть-Каменогорск: изд-во Восточно-Казахстанский технический университет, 2000. – 374 с.
- [3] Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Химическая технология керамического кирпича с использованием техногенного сырья. – Самара: изд-во Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2007. – 431 с.
- [4] Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С. Основы материаловедения. – Самара: изд-во Самарский государственный архитектурно-строительный университет, 2006. – 495 с.
- [5] Абдрахимова Е.С., Ковков И.В., Денисов Д.Ю., Абдрахимов В.З. Физико-химические процессы при обжиге глинистых материалов различного химико-минералогического состава. – Самара: изд-во ООО «ЦПР», 2008. – 105 с.
- [6] Абдрахимов В.З., Абдрахимова Е.С., Ковков И.В., Абдрахимов А.В., Вдовина Е.В., Денисов Д.Ю. Физическая и коллоидная химия самарских легкоплавких глин различного химико-минералогического состава. – Самара: изд-во ООО «ЦПР», 2007. – 132 с.
- [7] Исли Г., Фрешетт В.Д. Микроскопия керамики и цементов. – М: изд-во Госстройиздат, 1960. – 298 с.
- [8] Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М: изд-во Стройиздат, 1977. – 272 с.

#### REFERENCES

- [1] Pavlov V.F. (1979). Physical-chemical basis for regulating the phase composition and the sintering process during roasting of ceramic masses. [Works of the institute of Construction Ceramic Scientific research] 34: 18-28. (In Russian)
- [2] Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. (2000). Physicochemical processes of structure formation in ceramic materials based on non-ferrous metallurgy wastes and energy. Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan. (In Russian)
- [3] Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. (2007). Chemical technology of ceramic bricks using technogenic raw materials. Samara, Russian. ISSN: 0233-3619. (In Russian)
- [4] Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S. (2006). Fundamentals of Materials Science. Samara, Russian. ISBN: 5-9585-0150-X. (In Russian)
- [5] Abdrakhimova E.S., Kovkov I.V., Denisov D.Yu., Abdrakhimov V.Z. (2008). Physicochemical processes during firing clay materials of various chemical and mineralogical composition. Samara, Russian. (In Russian)
- [6] Abdrakhimov V.Z., Abdrakhimova E.S., Kovkov I.V., Abdrakhimov A.V., Vdovina E.V., Denisov D.Yu. (2007). Physical and colloid chemistry of Samara low-melting clays of various chemical and mineralogical composition. Samara, Russian. ISBN: 978-5-903123-11-7. (In Russian)
- [7] Isli G., Frechette V.D. (1960). Microscopy of ceramics and cements. Moscow, Russian. (In Russian)
- [8] Pavlov V.F. (1976). Physical-chemical basis of roasting products of construction ceramics. Moscow, Russian. (In Russian)

Г. Ю. Абдугалиева<sup>1</sup>, А. К. Қайрақбаев<sup>2</sup>, В. З. Абдрахимов<sup>3</sup>, М. Қ. Иманғазин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Д. Серикбаева атындағы Шығыс-Қазақстан мемлекеттік техникалық университеті, Өскемен, Қазақстан,

<sup>2</sup> Қазақ-Орыс халықаралық университеті, Ақтөбе, Қазақстан,

<sup>3</sup> Самар мемлекеттік экономикалық университеті, Самара, Россия

### КҮЙДІРУДІҢ ӘР ТҮРЛІ КЕЗЕҢДЕРІНДЕ КЕРАМЗИТТІҢ ФАЗАЛЫҚ АУЫСУЛАРЫН ЭЛЕКТРОНДЫМИКРОСКОПТЫҚ ЗЕРТТЕУЛЕР

**Аннотация.** Мақала керамзитті күйдірудің әр түрлі кезеңдерінде оның фазалық ауысуларын электрондымикроскоптық зертеулерге арналған. Бұл мәселенің шешілуінің керамикалық бұйымдар жасау өндірісінде ғылыми және практикалық маңызы зор.

Керамзитті жасау өндірісінің негізгі сазды шикізатына монтмориллонитті саз жатады. Монтмориллонит суды өте көп мөлшерде қарқынды сіңіруге қабілетті, суді берік ұстап тұрады және құрғату кезінде суды қиын бөледі, сондай ақ, ылғалданған кезде көлемі 16 есе өсіп, қатты ісінеді. Монтмориллониттен тұратын саз суда қатты ісінеді және өте серпімді.

Керамзитті жасап шығару үшін, жақсы көтерілетін шикізат болып табылатын, Смышляевский кенорнының тезбалқығыш сазы қолданылды. Смышляевский кенорнының сазы алюминий оксидінің құрамы бойынша жартылай қышқыл саздарға жатады, ал темір оксидінің құрамы бойынша бояғыш оксидтері жоғары құрамды тобына жатады. Смышляевск сазы минералдық құрамы бойынша монтмориллонитті саздар тобына жатады.

Күйдірудің әр түрлі температурасында фазалық ауысулар туралы мәліметтерді алу үшін ЭМВ –100БР электронды микроскобы, «жарыққа» әдістемесі, платина көміртекті көшірме қолданылды. Үлгілерді күйдіру 40-метрлік айналу пешінің режимі бойынша университетте арнайы жасалған қондырғының зертханалық пешінде жүргізілді.

Орындалған зерттеулер нәтижесінде темір оксиді жоғары құрамды монтмориллонитті саз негізінде жасалатын керамзитті күйдірудегі фазалық ауысулардың ерекшеліктері анықталды. Керамзитте әйнекфазасы мен кристалиттің пайда болуы 950°C температурада, ал муллиттің кристалдануы 1050°C анықталды. Зерттеулер монтмориллонитті саз негізінде жасалған керамзитті күйдіру кезінде, зерттеліп отырған сазда Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> құрамының жоғары болуына байланысты, инелі кристалдармен қатар, муллиттің қысқа призмалы кристалдары пайда болатынын көрсетті.

**Түйін сөздер:** керамзит, күйдіру, электрондымикроскоптық микроскоп, муллит, монтмориллонитті саз.

#### Сведения об авторах:

Абдугалиева Гульжан Юсупхановна – доктор технических наук, профессор кафедры «Геология и горное дело» Восточно-Казахстанского государственного технического университета им. Д. Серикбаева, Казахстан, г. Усть-Каменогорск, g\_1102@mail.ru

Қайрақбаев Аят Крымович – кандидат физико-математических наук, заведующий академической кафедрой Математического моделирования Казахско-Русского Международного университета, Казахстан, г. Актөбе, kairak@mail.ru

Абдрахимов Владимир Закирович – доктор технических наук, профессор Самарского государственного экономического университета. Россия, г. Самара, 3375892@mail.ru

Иманғазин Марат – кандидат технических наук, доцент кафедры Технические и естественно-научных дисциплин Казахско-Русского Международного университета, Казахстан, г. Актөбе, m.imangazy@mail.ru