

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ГЛИНАХ ОРЕНБУРЖЬЯ

Установлены химические, фазовые составы кирпичной и монтмориллонитовой глин. Изучены физико-химические процессы, определяющие фазовые превращения в глинах при спекании. Определено влияние количества энергии, получаемой керамической массой, на формирование фазовых составов керамики.

Ключевые слова: глины, фазовые превращения, керамика, спекание.

Глины – осадочные горные породы – используются для производства керамики, огнеупоров, в качестве адсорбентов. Главную роль в свойствах глин играют минералы каолинит, монтмориллонит или гидрослюды. По их преобладанию определяют минеральные типы глин. Все важнейшие физико-химические и технологические свойства глины (пластичность, набухание, усадка, спекаемость, огнеупорность, вспучивание, адсорбция) зависят от минерального, гранулометрического и химического составов.

Самой распространенной на территории Оренбургской области является так называемая кирпичная глина (около 40% всех нерудных месторождений), содержащая в небольшом количестве каолинит, основной структурообразующий минерал. Она используется главным образом для производства строительных материалов, в частности кирпича.

На территории Оренбургского Предуралья ингрессионный (медленный) характер распространения вод, когда заполнялись лишь древние крупные долины рек (Урал, Сакмара, Самара, Илек и др.), способствовал накоплению пелитового (тонкозернистого, состоящего более чем на 50% из частиц размером менее 0,005 мм) материала. Это привело к образованию высокодисперсных монтмориллонитовых глин со значительной фациальной неоднородностью (facies – облик) [1]. Глины с преобладающим содержанием монтмориллонита добываются в больших количествах. Они применяются в нефтеперерабатывающей промышленности – как компонент глинистых растворов при бурении, в металлургии – в качестве связки при производстве железорудных окатышей и для приготовления формовочных земель; в пищевой, химической, фармацевтической промышленности.

Работы, в которых бы исследовалась возможность использования полидисперсных кирпичных и тонкодисперсных монтмориллонитовых глин Оренбуржья в качестве основы для тонкой, конструкционной или установочной керамики, единичны [2]. В связи с этим обстоятельством представляет интерес исследование процессов формирования структуры и фазовых составов в этих глинах при спекании их по стандартным технологиям с использованием типового оборудования – печей резистивного нагрева.

Эксплуатационные свойства керамических материалов определяются структурными параметрами твердой фазы – фазовым составом, текстурой, морфологическими особенностями кристаллических и аморфных компонентов, формирующимися при интенсивном тепловом воздействии – спекании. Согласно современным представлениям, эволюцией структуры керамики можно управлять путем оптимизации внешних параметров (режимов спекания) и внутренних (вариации состава керамической массы – шихты).

Результаты и их обсуждение

Доминирующим фактором, определяющим кинетику и степень реализовавшихся возможных химических и фазовых превращений, является количество полученной керамической массой энергии. В работе представлены результаты исследования физических и химических процессов взаимодействия компонентов, составляющих основу двух железосодержащих глин, характерных для Оренбургского ареала, – кирпичной (К) и монтмориллонитовой (М). Определены фазовые составы твердых каркасов, сформировавшихся в процессе синтеза при высоких температурах. Температура спекания обеих керамических масс выбрана стандартно как

Таблица 1. Режимы термического синтеза

№ режима	Температура спекания, T, °С	Время выдержки t, час	Скорость нагрева, V, К/мин	Энергозатраты, G, о.е.
1	900	1	10	0.5
2	930	3	7	1

0,8T_{пл}. Температура плавления более легкоплавкой монтмориллонитовой глины составила 1100 °С. Использованы два режима спекания, различающиеся скоростью нагрева в 1,5 и энергозатратами в 2 раза. Охлаждали образцы вместе с печью.

Химические составы глин в исходных состояниях, определенные по методикам силикатного анализа [3], приведены в таблице 2.

В обеих глинах высоко содержание красящих оксидов Fe₂O₃, причем в монтморилло-

товой глине (М) их больше почти в 2 раза. Оксидов алюминия в глине (М) в 1,7 раза больше, чем в кирпичной (К), но оксида кальция на порядок меньше. По содержанию оксида алюминия, согласно ГОСТ 9169-75, обе глины относятся к полукислым. Монтмориллонитовая глина является мелкодисперсной, со средним размером частиц менее 1 мкм, в то время как кирпичная имеет полифракционный состав частиц с верхним пределом 1 мм.

Минералогический и фазовый составы глин оценивали методами рентгенофазового анализа, результаты которого приведены в таблице 3. Дифрактограммы получали в медном излучении, идентификацию фаз проводили по стандартным методикам [4], объемные доли составляющих фаз оценивали по интегральной интенсивности.

Исследуемые глины относятся к сложным полиминеральным системам с низкосимметричными кристаллическими модификациями. Кристаллиты низкотемпературного кварца, корунда и кальцита имеют тригональную решетку. Слоистые минералы типа каолинитов, монтмориллонитов и хлоритов имеют кристаллические решетки преимущественно моноклинной сингонии. Объемные доли аморфных составляющих не превышают 10%. В кирпичной глине половину составляет свободный кварц, а в монтмориллонитовой его около 30%. Кирпичная глина содержит структурообразующего минерала каолинита менее 10%; монтмориллонитовая – около 20% монтмориллонита и поэтому к «монтмориллонитовым» может быть отнесена условно.

Образцы керамики для исследований получали по традиционной технологии: готовили керамическую массу (шихту), добавляя в глину до 20% воды, производили полусухое прессование образцов в форме дисков диаметром 25 и высотой 10 мм.

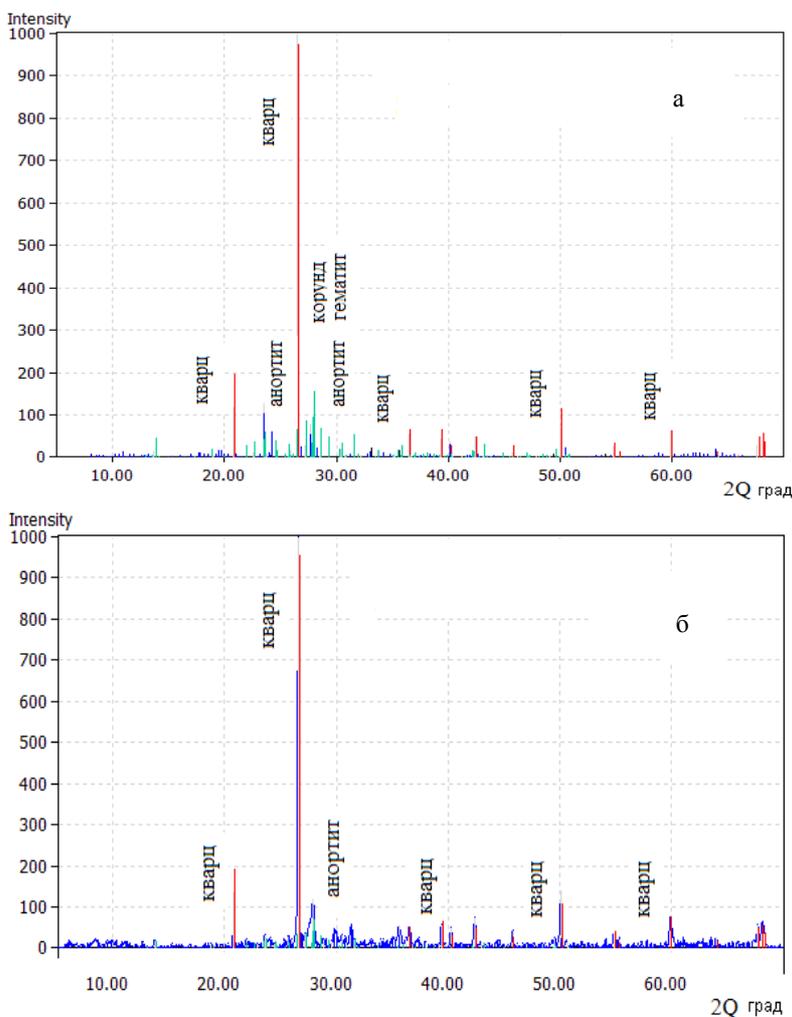


Рисунок 1. Штрих-диаграммы керамики из кирпичной глины после 1-го (а) и 2-го (б) режимов спекания

Сушили образцы сутки на воздухе при комнатной температуре, затем 2 часа при 160 °С. При температуре 100–120 °С происходит потеря физической или слабосвязанной воды, количество которой рассчитывали по потере массы. Она составила для монтмориллонитовой глины 3,46%, а для кирпичной – 1,45%.

Анализ фазовых превращений в кирпичной глине. Общие закономерности структурных превращений на начальных этапах спекания (в стадии нагрева) хорошо известны [5–7]: при температурах ниже 250–400 °С происходит выгорание органических составляющих, начинаются процессы газовой выделения; полиморфные и фазовые превращения в силикатах начинаются при температурах 500–550 °С. В интервале температур 500–550 °С каолинит теряет кристаллизационную воду (энергоёмкий процесс), превращается в метакаолинит, промежуточную стадию при переходе от каолинита к высокотемпературным кристаллическим решеткам. Однако конечный фазовый состав керамики зависит от кинетики и степени структурных превращений, определяемых внешними (режим термического воздействия) и внутренними (химический, минеральный и фракционный составы глины) параметрами. Многофакторные процессы спекания из одного типа сырья, согласно современным представлениям, могут

дать широкий спектр структур, а следовательно, и функциональных параметров керамики. Фазовые составы, образовавшиеся при спекании керамики из кирпичной глины в режимах 1 и 2, приведены в таблице 4 и на рис. 1.

Динамика фазовых изменений направлена в сторону увеличения свободного кварца. Это свидетельствует о доминировании твердофазного механизма спекания. Стеклофаза практически не образуется. Видно, что содержание свободного кварца увеличивается при спекании на 20 и 28% соответственно. В первом случае это объясняется разложением каолинита на корунд и кварц (режим 1, рис. 1а). Дальнейший рост количества кварца может быть связан с кристаллизацией аморфных фаз, объемная доля которых в глине составляет около 10%. Основными фазовыми превращениями в оксидах SiO₂ являются полиморфные переходы α–β–кварц при температуре 575 °С.

Температуроустойчивый корунд α-Al₂O₃ не претерпевает фазовых превращений в исследованном диапазоне температур, но вступает в твердофазную реакцию с образованием анортита, его количество в свободном состоянии уменьшается. В условиях нормального давления, начиная с 250 °С, в результате разложения органических веществ из керамических образцов выделяются газы H₂, CO, CO₂, влияю-

Таблица 2. Химические составы глинистых материалов

Глина	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ, %
М	7,08	55,90	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,90	3,24	99,89
К	9,61	57,46	4,90	0,53	11,00	8,21	2,93	2,04	3,04	99,72

Таблица 3. Фазовые составы глин

Кирпичная глина		Монтмориллонитовая глина	
компонент	объем. доля, %	компонент	объем. доля, %
β-кварц, SiO ₂	61	β-кварц, SiO ₂	54
кальцит, CaCO ₃	17	монтмориллонит	21
каолинит, Al ₂ [OH] ₄ {Si ₂ O ₃ }	8	Хлорит (Mg,Fe) _{6-2x} (Al,Fe) _{2x} [OH] ₈ {Si _{4-2x} Al _{2x} O ₁₀ }	9
α- корунд, Al ₂ O ₃	7	кристобалит, SiO ₂	9
		α-корунд, Al ₂ O ₃	7

Таблица 4. Фазовые превращения в кирпичной глине

Режим	Фаза	Формула	Тип решетки	Объемная доля, V %
1, G=0,5 о.е.	β-кварц	SiO ₂	тригональная	80
	гематит	Fe ₂ O ₃	тригональная	3
	α-корунд	Al ₂ O ₃	тригональная	3
	анортит	CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	триклинная	14
2 G=1 о.е.	β-кварц	SiO ₂	тригональная	88
	анортит	CaO · Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂	триклинная	12

щие на окислительно-восстановительную атмосферу в печи. Особенность процессов фазообразования в глине в восстановительной среде связана с переходом железистых соединений при температурах 900–950 °С в гематит Fe₂O₃ с экзотермическим эффектом, способствуя локальному разогреву керамической массы и активации процессов спекания. С увеличением времени спекания (режим 2, рис. 1б) оксиды железа и железистых соединений начинают плавиться, растворяясь в стеклофазе. Наличие гематита в образце после спекания при первом режиме, скорее всего, связано с высокой скоростью нагрева и малым временем выдержки. Отсутствие гематита после спекания при втором режиме подтверждает данные, полученные в работе [8], о наличии ионов Fe³⁺ в стеклофазе. Цвет образцов приобретает желтоватый оттенок, косвенно свидетельствуя о появлении микросплава.

Кальцит, карбонат кальция CaCO₃, при температуре 900 ± 10 °С разлагается по уравнению: CaCO₃ = CaO + CO₂. Этот эндотермический процесс совпадает по температуре с дегидратацией каолинита [9]. Согласно диаграмме фазовых состояний системы CaO-SiO₂ [6] в температурном диапазоне 800–930 °С образуются: метасиликат кальция (CaSiO₃), трехкальциевый силикат (Ca₃Si₂O₇) и ортосиликат кальция (Ca₂SiO₄). В кирпичной глине доминирует процесс образования анортита CaO-Al₂O₃-SiO₂, активированного экзотермическими процессами окисления железа FeO – Fe₂O₃. Оксид кальция участвует в образовании анортита CaO·Al₂O₃·2SiO₂.

Согласно исследованиям, проведенным авторами работ [8, 9], кристаллизация анортита в глине с высоким содержанием кальцита начинается со значительным экзотермическим эффектом при температуре около 840 °С. Выделяемая при этом энергия способствует дегидрата-

ции каолинита и диссоциации CaCO₃. Реализуется реакция [9]:



Структура анортита представляет собой каркас из связанных между собой тетраэдрических групп [SiO₄]⁴⁻ и [AlO₄]⁵⁻, в пустотах отрицательно заряженного каркаса располагаются компенсирующие заряд катионы щелочных и щелочно-земельных металлов (K, Na, Ca).

Наличие корунда в спеченной по первому режиму глине свидетельствует о том, что твердофазовая реакция образования анортита протекла не до конца, прежде всего из-за высокой скорости нагрева и малой выдержки. В анортите CaO и Al₂O₃ содержатся в одинаковых стехиометрических соотношениях (2:2).

Фазовый состав керамики, синтезированной в интервале температур 900–930 °С из кирпичной глины, свидетельствует о неполном формировании твердофазного каркаса, отдельные структурные элементы которого слабо связаны друг с другом. При рассмотренных режимах спекания образуются практически безусадочные образцы, с высокой открытой пористостью (около 18%) и низкой прочностью.

Оптимальный режим для образования прочного твердофазного каркаса должен интенсифицировать фазовые превращения, способствующие увеличению количества анортита, повышающего прочность керамики. Поскольку каолинит переходит в анортит, связывая практически все количество оксида кальция, повышение механических свойств керамики, получаемой из этой глины, требует других решений. Это в первую очередь образование муллита наряду с анортитом, для чего необходимо существенное увеличение энергозатрат за счет повышения температуры и времени спекания и снижения скорости нагрева. Представляет ин-

Таблица 5. Фазовые превращения в монтмориллонитовой глине

Режим	Компонент	Формула	Тип решетки	Объемная доля, %
1. G=0,5 о.е.	β-кварц	SiO ₂	тригональная	71
	кордиерит железистый	Fe ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈]	ромбическая	10
	тридимит	SiO ₂	гексагональная	14
	α-корунд	Al ₂ O ₃	тригональная	5
2. G=1 о.е.	β-кварц	SiO ₂	тригональная	52
	муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	ромбическая	20
	гематит	Fe ₂ O ₃	тригональная	11
	β-кристобалит	SiO ₂	тетрагональная	11

терес провести первичное обогащение глины – снижение объемной доли свободного кварца и повышение средней дисперсности частиц путем просеивания через сито с ячейками менее 0,6 мм.

Фазовые превращения в монтмориллонитовой глине. Изменения в фазовых составах монтмориллонитовой глины в зависимости от количества полученной энергии G приведены в таблице 5 и на рис. 2.

Процесс удаления межпакетной воды в монтмориллоните начинается в интервале температур 100–200 °С, а кристаллизационной, сильно связанной воды, – в интервале 500-800 °С, достигая максимума в области 700 °С. Слоистый тип структуры сохраняется до температур 800–900 °С. При температуре выше 800 °С образуются первичные фазы: шпинели или кварц. Шпинели образуются из октаэдрических слоев монтмориллонита, а кварц – из тетраэдрических [7].

Механизм фазовых превращений в SiO₂ зависит от режима обжига: при быстром нагреве и малом времени спекания (режим №1) образуется гексагональный тридимит, чему способствуют полиминеральный состав глины. При 900 °С (G=0,5, рис. 2а) образуется железистый кордиерит состава Fe₂Al₃[AlSi₅O₁₈] при разложении хлоритов и метастабильных стекол. Кордиериты отличаются сложным, до конца не изученным полиморфизмом.

При втором режиме (рис. 2б) наблюдается переход части кварца в кристобаллит; образуется гематит (Fe₂O₃) в большом количестве, в результате чего образцы окрашиваются в темно-розовый цвет. Спекание с меньшей скоростью нагрева и выдержкой 3 часа при температуре 930 °С привело к образованию около 20% муллита. Этот факт является весьма важным, поскольку муллит – одно из наиболее прочных фазовых образований в кремнеземистой керами-

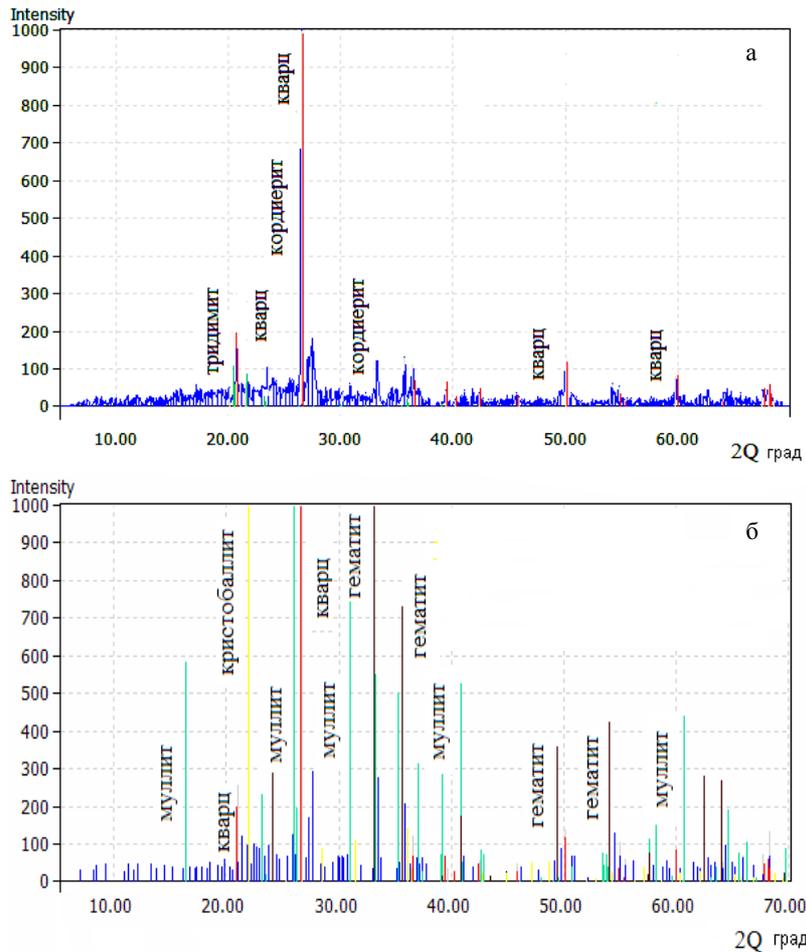


Рисунок 2. Штрих-диаграммы керамики из монтмориллонитовой глины после 1-го (а) и 2-го (б) режимов спекания

ке. Появлению муллита в исследуемых образцах способствуют экзотермические полиморфные превращения оксидов железа, а также высокая дисперсность частиц основных минералов. Снижение открытой пористости с 15 до 10% при смене первого режима спекания на второй свидетельствует о развитии процессов жидкофазного спекания, образовании аморфной стеклофазы (около 10%). Для этой керамической массы можно организовать энергоемкий режим спекания, обеспечивающий получение плотной керамики, в пределах температурного интервала 900–950 °С.

Для получения плотной и прочной керамики из монтмориллонитовой глины использованная температура спекания является вполне достаточной. Варьируя время выдержки и снижая скорость нагрева, можно получить необходимые свойства керамики при минимальных энергозатратах.

Список использованной литературы:

1. Староверов В.Н. Фациальная модель формирования глинистых пород ачкагыла юго-востока Русской плиты / В.Н. Староверов, А.Д. Савко // Вестн. Воронеж. ун-та. Геология. 2004. – №1: Литология, палеонтология, стратиграфия. -С. 14-29.
2. Каныгина О.Н. Моделирование эволюции структуры глин Оренбуржья при тепловых процессах / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, А.Х. Кулеева, И.Н. Анисина, Е.В. Волков, В.Ю. Семченко, М.М. Пауков, Д.А. Лазарев // Материалы VIII Всероссийской научно-практической конференции «Современные информационные технологии в науке, образовании и практике». Оренбург, 25-27 ноября 2009. – Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2009. - С. 264-269.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. – М.: Химия, 1976. Т. 2: Теоретические основы. Количественный анализ. 1976. – 480 с.
4. Русаков А.А. Рентгенография металлов. - М.: Металлургия, 1977. - 420 с.
5. Тихи О. Обжиг керамики. - М.: Стройиздат, 1988. - 346 с.
6. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. – М.: Стройиздат, 1977.– 240 с.
7. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
8. Левицкий И.А. Структурообразование плотнеспекшейся керамики бытового назначения / И.А. Левицкий, Ю.А. Климов // Стекло и керамика. - 2005. – №6. – С. 32-36.
10. Голованов С.П. Отбеливание и интенсификация спекания керамики при использовании железосодержащих глин / С.П. Голованов, А.П. Зубехин, О.В. Лихота // Стекло и керамика. - 2004. - №12. – С. 9-11.

Сведения об авторах:

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета Оренбургского государственного университета, доктор физико-математических наук, профессор
460018, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе 5, каб. 14349, тел. (3532) 372508, e-mail: onkan@mail.ru

Четверикова Анна Геннадьевна, доцент кафедры общей физики Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 1302а, тел. (3532) 372439, e-mail: KR-727@mail.ru

Лазарев Дмитрий Александрович, учебный мастер кафедры химии Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 3332, тел. (3532) 372485, e-mail: dim8806@mail.ru

Сальникова Елена Владимировна, доцент кафедры химии Оренбургского государственного университета, кандидат химических наук, доцент
460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 16206, тел. (3532) 372480, e-mail: salnikova_ev@mail.ru

Kanyigina O.N., Chetverikova A.G., Lazarev D.A., Salnikova E.V.

High-temperature phase transformation in iron-bearing clay of orenburg region

The authors defines chemical, phase composition of brick clay and montmorillonite clay. The article examines physical-chemical processes which determine phase transformation of clay during clay sintering. Authors define effect of amount of energy produced by ceramic mixture on formation of phase composition of ceramics.

Key words: clays, phase transformation, ceramics, sintering.

Bibliography:

1. Staroverov V.N. The facial model of formation of clay layers akchagyla at southeast of Russian plate. / V.N. Staroverov, A.D. Savko // Vestn. Voronezh. universiteta. Geologiya. 2004. – №1: Litologiya, paleontologiya, stratigrafiya.
2. Kanygina O.N., The modelling of evolution of Orenburzhye clay structure at thermal processes./ O.N. Kanygina, A.G. Chetverikova, A.H. Kuleeva, I.N. Anisina, E.V. Volkov, V.Yu. Semchenko, M.M. Paukov, D.A.Lazarev // The material of VIII All-Russian scientific and practical conference «The current information technology at science, education and practice». Orenburg, 25-27 of November. – Orenburg, IPK GOU OGU.– 2009.-P.264-269.
3. Kreshkov A.P. The fundamental analytical chemistry. – М.: Himiya, 1976. V.2: The theory. The quantitative analysis. 1976. – 480 p.
4. Rusakov A.A. The metal roentgenography.-M.: Metallurgiya, 1977.-420 p.
5. Tih O. Ceramic sintering.-M.: Stroyizdat, 1988.– 346 p.
6. Pavlov V.F. The physicochemical fundamentals of sintering of building ceramics products.-M.: Stroiizdat, 1977.– 240 p.
7. Gorshkov V.S., Saveliev V.G., Fedorov N.F. The physical chemistry of silicates and other refractory phases.– М.: Vysshaya shkola, 1988.– 400 p.
8. Levitskii I.A. Structure formation of vitrified ceramic of house hold duty/ I.A. Levitskii, Yu.A. Klimosh //Glass-ceramics.– 2005.– №6.– P. 32-36
9. Golovanov S. P. Using of iron-containing clays for bleaching and intensification of ceramic sintering/ S.P. Golovanov, A.P. Zubekhin, O.V. Likhota //Glass-ceramics.– 2004.– №12.– P. 9-11.