

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВЫХ СОСТАВОВ В КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ МОНТМОРИЛЛОНИТ СОДЕРЖАЩЕЙ ГЛИНЫ

Каныгина О.Н., Анисина И.Н.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Структура керамического материала в процессе термообработки меняется на разных масштабных уровнях, проходя последовательно через устойчивые и неустойчивые состояния. Повлиять на формирование структуры можно, воздействуя на систему, находящуюся в неустойчивом состоянии, с помощью внутренних (вариации состава керамической массы) или внешних (режимов спекания) управляющих сигналов [1]. Формирование структуры и физические свойства керамических материалов во многом определяет фазовый состав. Изучение процессов фазообразования при обжиге легкоплавких глин Оренбуржья с целью установления возможности их практического использования, представляет научный интерес. Цель работы изучить влияние внутренних и внешних параметров на формирование оптимального фазового состава, обеспечивающего получение прочного керамического материала.

В работе приведены результаты исследования фазовых превращений при обжиге керамической массы на основе монтмориллонит содержащей глины Южно-Оренбургского месторождения. Изменения фазового состава природной глины и керамических образцов на ее основе оценивали методами рентгенофазового анализа. Идентификацию фаз проводили по стандартным методикам, объемные доли составляющих фаз оценивали по интегральной интенсивности [2, 3].

Материал и методы исследования: Исследуемая глина относится к сложным полиминеральным системам с низкосимметричными кристаллическими модификациями (таблица 1). Кристаллиты низкотемпературного кварца, корунда и кальцита имеют тригональную решетку.

Таблица 1 - Фазовый состав нативной глины.

Фаза	Объемная доля, %
β -кварц, SiO_2	55
монтмориллонит $(\text{Al}_2[\text{OH}]_2\{\text{Si}_4\text{O}_{10}\} \cdot m\text{H}_2\text{O})$	20
хлорит $(\text{Mg,Fe})_{6-2x}(\text{Al,Fe})_{2x}[\text{OH}]_8\{\text{Si}_{4-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{10}\}$	10
α -корунд, Al_2O_3	15

Слоистые минералы типа монтмориллонитов и хлоритов имеют кристаллические решетки преимущественно моноклинной сингонии. Содержание диоксида кремния в виде полиморфных модификаций кварца и

кристобалита составляет 55%, в том числе около 30% свободного кварца. Объемные доли аморфных составляющих не превышают 10%. В исследуемой глине содержится около 20% монтмориллонита [4-6]. Межплоскостное расстояние $d(001)$ составляет 0,98 нм, что свидетельствует о высокой лиофильности структуры нативного монтмориллонита.

В качестве *внешних* управляющих параметров выбраны (при скорости нагрева $\nu = 6$ К/мин) следующие режимы обжига:

1. 900 °С, 3 ч (режим R1);
2. 950 °С, 3 ч (режим R2);
3. 700 °С, 1 ч + 950 °С, 2 ч (режим R3);
4. 700 °С, 1 ч + 1000 °С, 2 ч (режим R4).

В качестве *внутренних* управляющих параметров использовали:

1. наличие водорастворимых примесей
2. дисперсность частиц нативной глины, мкм А (630 – 160) и В (160 – 40);
3. кислотность воды затворения, pH (2 и 7);
4. содержание армирующих частиц карбида кремния (0, 10, 20%)

Результаты и их обсуждение: Предварительный обжиг при 900 °С, 2 часа формирует фазовый состав, представленный в таблице 2. При разложении монтмориллонита образуется гексагональный тридимит, чему способствуют полиминеральный состав глины. Железистый кордиерит состава $Fe_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$ образуется при разложении хлоритов и метастабильных стекол. Гематит Fe_2O_3 , получающийся при окислении оксидов железа FeO , окрашивает образцы в темно-розовый цвет.

Таблица 2 - Фазовый состав глины после обжига 900 °С, 2 часа.

Фаза	Формула	Тип решетки	Объемная доля, %
β -кварц	SiO_2	тригональная	50
α -корунд	Al_2O_3	тригональная	10
кордиерит железистый	$Fe_2Al_3[AlSi_5O_{18}]$	ромбическая	10
гематит	Fe_2O_3	тригональная	10
тридимит	SiO_2	гексагональная	20

При 900 °С фазовые превращения, в результате которых должны образоваться прочные алюмосиликаты, практически не развиваются. Наиболее энергоемкие превращения, приводящие к изменению типа химической связи, глубоким кристаллографическим перестройкам, протекают медленно [7] или не развиваются.

Существенное влияние на фазовые превращения и их интенсивность могут оказывать водорастворимые соли калия и натрия, образующие легкоплавкие эвтектики, активирующие спекание. Удаление водорастворимых солей является одним из способов обогащения природной глины. Целесообразность этой операции в каждом случае определяется заново, поскольку химические, фазовые и дисперсные составы глин различных

месторождений во многом уникальны. Отформованные из частиц полидисперсной непромытой нативной глины и после промывки от водорастворимых солей образцы спекали в лабораторной печи типа СНОЛ при 900 °С со скоростями нагрева $v_1=14$ и $v_2=6$ К/мин при выдержках $t=0,5; 1, 2$ и 3 часа. В процессе спекания можно выделить две стадии – начальную ($t=0-1$ ч) и основную ($1 < t < 3$ ч). Для непромытых образцов с увеличением времени выдержки качественный фазовый состав не претерпевает заметных изменений, однако количественные различия между структурой, образовавшейся в конце первой и второй стадий можно отметить. К концу первой стадии спекания объемная доля свободного кварца снижается на 10%, как и за время второй стадии (рисунок 1). При быстром нагреве и малом времени спекания образуется гексагональный тридимит, чему способствуют полиминеральный состав глины. В течение второй стадии полностью завершается реакция окисления оксидов железа FeO до Fe₂O₃ и Fe₃O₄, в 2 раза увеличивается содержание кордиерита (Mg,Fe)₂Al₃[AlSi₅O₁₈] при разложении хлоритов и метастабильных стекол [8, 9].

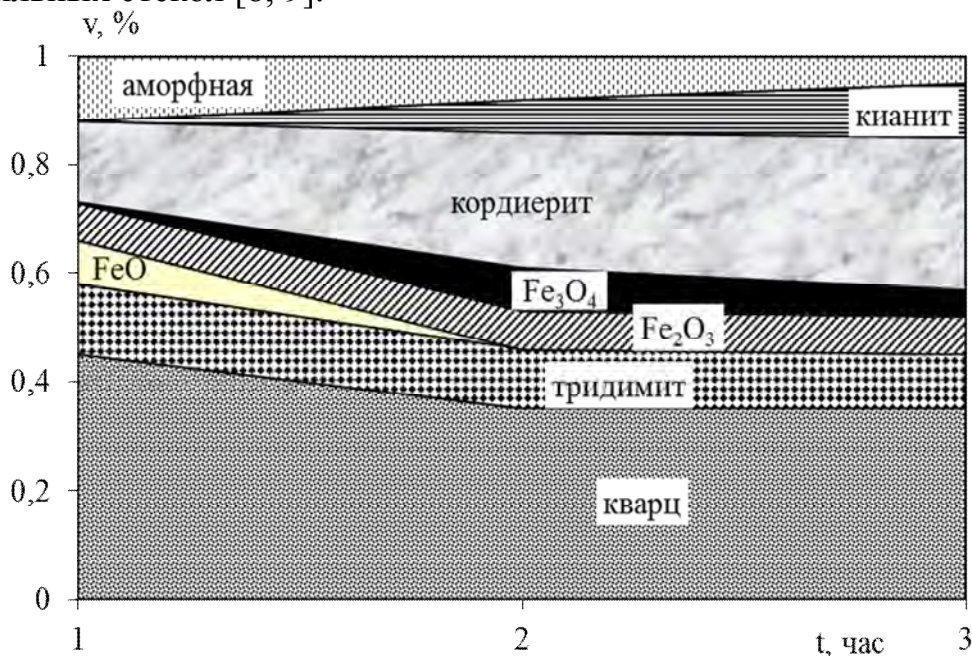


Рисунок 1 – Эволюция фазового состава образцов, содержащих водорастворимые соли

После трех часов спекания фазовые составы поверхностных слоев обеих партий образцов имеют следующие различия. Промытые образцы содержат вместо тридимита примерно такое же количество кристобалита и кордиерита. Растет объемная доля частиц Fe₂O₃ и исчезает оксид Fe₃O₄. Аморфные фазы в обоих типах образцов составляют около 5-10% объема. Исследование образцов методом оптической микроскопии показало, что удаление водорастворимых солей целесообразно, поскольку снижает неоднородность структуры в объеме, хотя требует дополнительных затрат и незначительно снижает интенсивность фазовых превращений при синтезе керамики [10]. В дальнейшем исследования проводили на образцах, не содержащих

водорастворимые компоненты – оксиды калия, натрия и др.

Изменение режима спекания - снижение скорости нагрева до 6 К/мин и увеличение времени выдержки до 3 часов (режим R1) - влияет на фазовый состав следующим образом (таблица 3):

Таблица 3 – Фазовый состав образцов, обожженных при режиме R1.

Фаза	Формула	Тип решетки	Объемная доля, %
β-кварц	SiO ₂	тригональная	30
β-кristобалит	SiO ₂	тетрагональная	10
муллит	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	ромбическая	5
гематит	Fe ₂ O ₃	тригональная	10
кордиерит	(Mg,Fe) ₂ Al ₃ [AlSi ₅ O ₁₈]	ромбическая	35
аморфная фаза			10

Часть кварца переходит в кристобалит; образуется около 5% муллита. Формируется однородная структура по объему образцов. Появлению муллита способствовали экзотермические полиморфные превращения оксидов железа и высокая дисперсность частиц основных минералов [11].

Для кремнеземистой керамики типичным способом синтеза является спекание в присутствии жидкой фазы, поэтому наибольший интерес представляет исследование вариации внешних и внутренних управляющих параметров на эволюцию фазового состава керамических образцов при температурах, обеспечивающих появление жидкой стеклофазы.

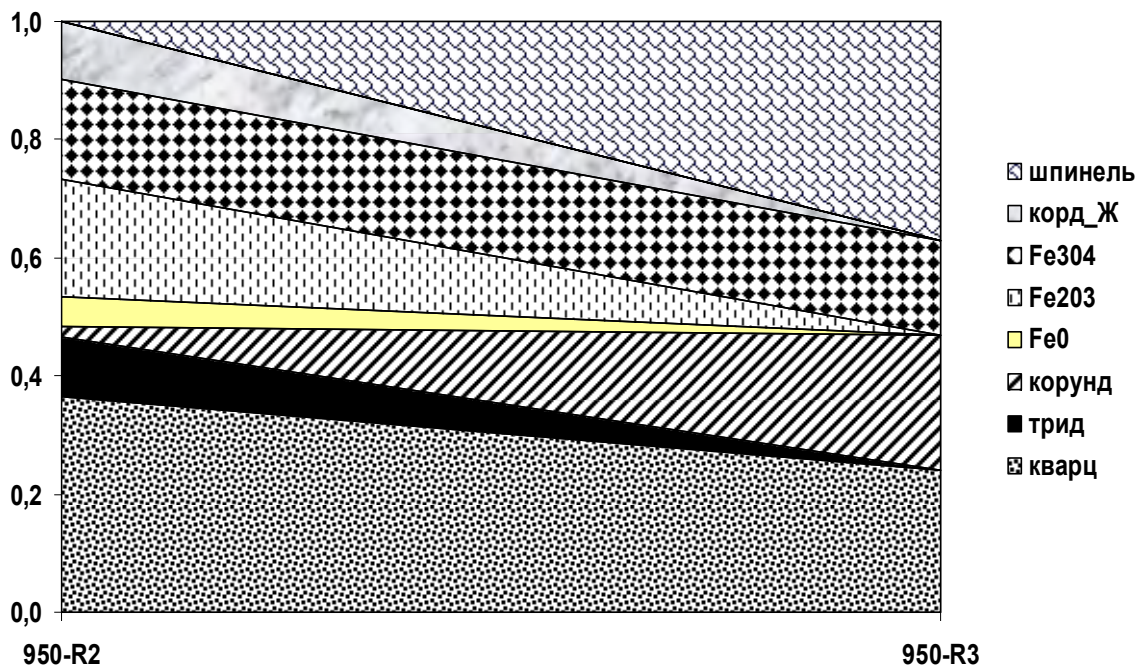


Рисунок 2 - Эволюция фазового состава полидисперсных образцов при вариации режимов обжига

Увеличение температуры обжига до 950 °С и промежуточная выдержка при 700 °С (режим R3), приводит к существенным изменениям фазового состава (рисунок 2): из 8 фаз остается 4, с более симметричными элементарными ячейками – α -кварц, корунд, гематит и шпинель.

Влияние кислотности воды затворения и содержания армирующих частиц SiC на фазовые превращения для образцов фракции А оценивали по дифрактограммам, полученным в двух «крайних» точках [А-0, pH7, R2 (950 °С, 3 ч) и А-20, pH2, R3 (700 °С, 1 ч + 950 °С, 2 ч)] (диаграмма 3).

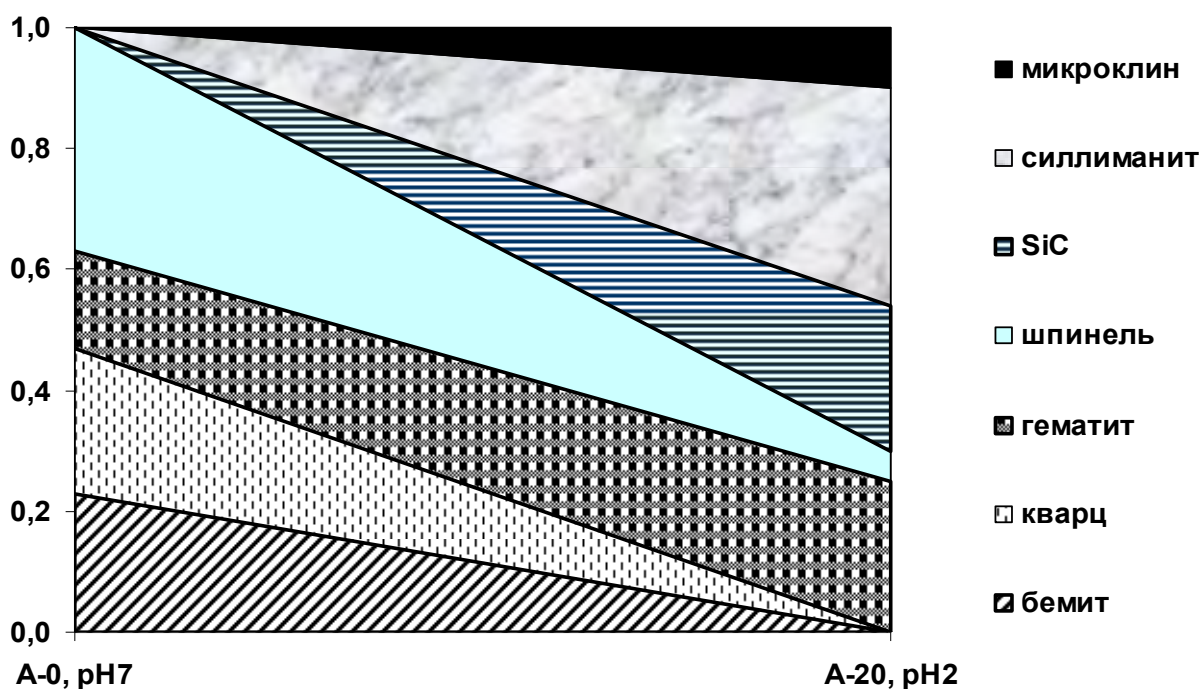


Рисунок 3 - Фазовые составы образцов фракции А

В образцах без частиц SiC наблюдаются в свободном состоянии оксиды алюминия и кварца: бе́мит γ -Al₂O₃ и α -кварц SiO₂, составляющие около 50% всех кристаллических фаз. Остальные кристаллические фазы представлены гематитом (15%), шпинелью (~ 30%) и небольшим количеством силлиманита (около 5%). Сочетание оптимального режима обжига, добавка 20% частиц SiC и вода затворения с pH2 существенно изменяют фазовый состав в качественном и количественном отношениях: наряду с фазой β -SiC (25%) вместо оксидов алюминия и кремния, доминируют алюмосиликаты – силлиманит (40%) и микроклин (около 10%). Увеличивается доля гематита (до 25%). Такая эволюция фазового состава сопровождается повышением прочности в 2 раза.

Режим спекания R3 для образцов фракции В не обеспечивает повышения механических свойств. Для поиска фазовых составов образцов мелкодисперсной фракции В, перспективных с точки зрения получения прочной керамики, рассматривали три точки: [В-0, pH2, R2 (950 °С, 3 ч); В-20, pH2, R3 (700 °С, 1 ч + 950 °С, 2 ч) и pH7, R4 (700 °С, 1 ч + 1000 °С, 2 ч)]. По первым двум точкам можно оценить влияние дополнительной выдержки

при 700 °С и добавки карбидных частиц на фазовый состав, а по 2-й и 3-ей точкам – влияние повышения температуры обжига до 1000 °С и кислотности воды затворения. Фазовые составы для указанных партий образцов приведены на рисунке 4.

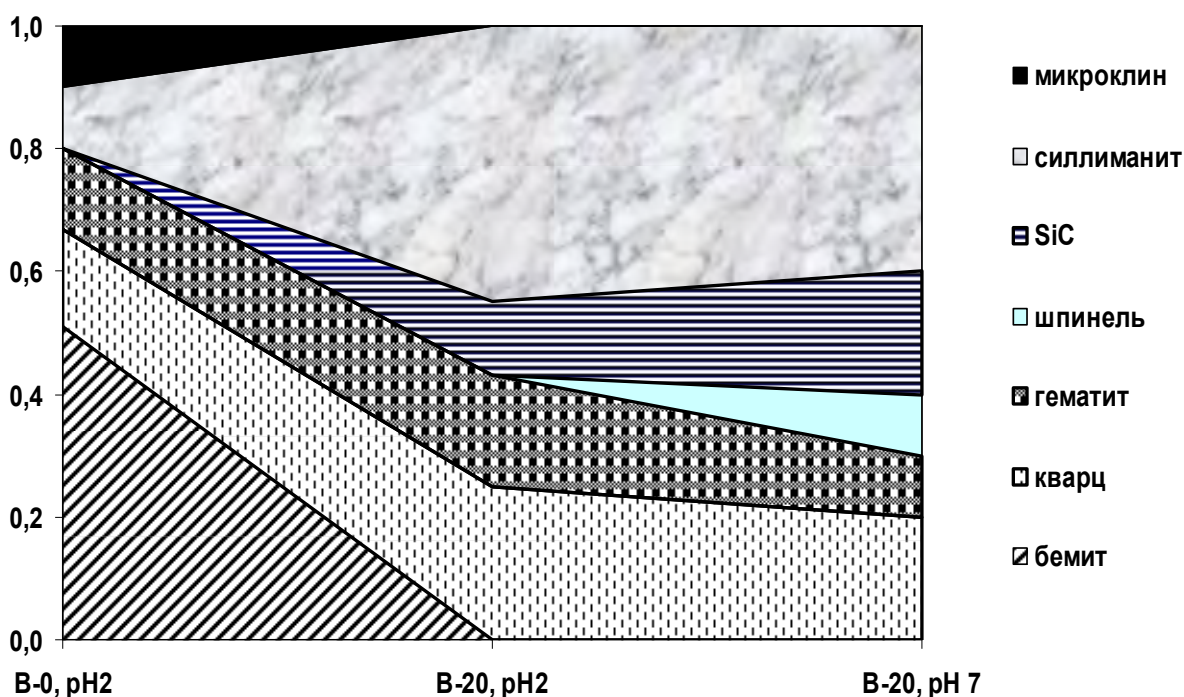


Рисунок 4 - Фазовые составы образцов фракции В

В образцах, обожженных при 1000 °С (R4), меньше всего кристаллических компонентов (примерно на 20%). Большая доля стеклофазы. В образцах без добавок основной фазой является бемит $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (более 50%), остальные фазы представлены гематитом и свободным кварцем (10 и 15% соответственно) и в равных долях силлиманитом и микроклином (до 10%). Силлиманит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ относится к самым стабильным соединениями в системе силлиманитовой группы ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) минералов в интервале температур от 20 до 1200 °С; при 1200 °С силлиманитовые минералы превращаются в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. При соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2=1:1$ силлиманит может превращаться в муллит при температуре 1100 °С [12].

Введение частиц SiC и повышение температуры обжига до 1000 °С приводит к доминированию силлиманита (более 50%), частичному сохранению свободного α -кварца (25%), гематита (15%), исчезновению оксидов алюминия и снижению содержания фазы $\beta\text{-SiC}$ до 10%. Прочность на сжатие образцов фракции В, обожженных в режиме R4, сопоставима с максимальной прочностью образцов фракции А, полученных в режиме R3, – 20-25 МПа.

Использование воды с кислотностью $pH7$ приводит к количественным изменениям в фазовых составах: наблюдается больше $\beta\text{-SiC}$, снижается содержание гематита Fe_2O_3 (до 10%) и силлиманита (до 30%), появляется около 20% шпинели.

Можно отметить совпадение качественных фазовых составов для образцов обеих фракций. Для режима R3, при близких содержаниях гематита и силлиманита, наблюдаются и существенные различия в кристаллических компонентах образцов фракций А и В. В частности, в образцах фракции А есть микроклин и шпинель, которых нет в образцах фракции В. Кроме того, образцы фракции В содержат 25% SiO₂ и только 10% SiC, общее содержание кристаллических фаз составляет около 70% от кристаллических компонентов в образцах фракции А. Очевидно, что в образцах фракции В при обжиге образовалось большее количество стеклофазы, часть которой при охлаждении кристаллизовалась и наполовину снизила прочность образцов. Упрочняющий эффект карбидных частиц не проявился потому, что часть их вступила в химические реакции с другими компонентами. Сочетание фаз кубического β-SiC, шпинели FeAl₂O₄ и силлиманита Al₃SiO₂ можно считать упрочняющим структурным фактором для ККМ на основе монтмориллонит содержащей глины.

Таблица 4 – Оптимальные фазовые составы образцов фракции А и В.

Фракция	I,о.е. крист. фаз	Фаза, %					
		кварц	гематит	шпинель	силлиманит	микроклин	SiC
А (R3)	1	0	25	10	35	10	20
В (R4)	0.9	20	10	10	40	0	20

Выводы: Оптимальный фазовый состав, обеспечивающий максимальную прочность ККМ, формируется для состава - *МС глина, промытая от водорастворимых солей + 20% SiC + вода затворения pH2* :

1) спеканием крупнодисперсной керамической массы в режиме 700 °С, 1 час + 950 °С, 2 часа;

2) спеканием мелкодисперсной керамической массы в режиме 700 °С, 1 часа + 1000 °С, 2 часа. Скорость нагрева 6 К/мин, охлаждение с печью.

Разница в оптимальных температурах обжига на 50 °С (R3 и R4) для фракций А и В, обеспечивающих близкие фазовые составы (таблица 4), обусловлена существенными различиями в микроструктуре глинистых частиц указанных фракций, их взаимодействием с водой затворения и зависимостью интенсивности этого взаимодействия от кислотности воды затворения.

Список литературы

1. **Беляков, А.В.** Получение прозрачной керамики. Синергетический подход (обзор) / А.В. Беляков // *Стекло и керамика*, 2009. - № 12. – С. 18 – 25.
2. **Downs, R.T. Hall-Wallace, M.** *The American Mineralogist Crystal Structure Database. American Mineralogist, Volume 88, p. 247-250. – 2003 - . – Режим доступа : <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS>. - Загл. с экрана.*
3. **Русаков, А.А.** *Рентгенография металлов / А.А. Русаков. - М. : Атомиздат, 1977. - 480 с.*
4. **Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В.**

Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья // Вестник ОГУ.-2010.-№6(112).-С.113-118.

5. **Анисина И.Н.** Фазовые превращения в бентонитовой глине Оренбуржья при высоких температурах // *Материаловедение.* – 2011. – №10. – С. 51–55.

6. **Кингери, У.Д.** Введение в керамику / У.Д. Кингери. – М. : Из-во литературы по строительству, 1967. – 500 с.

7. **Каныгина, О.Н.** Физические аспекты термостойкости оксидной керамики / О.Н. Каныгина. – Бишкек : КРСУ, 2003. – 192 с.

8. **Михеев, В.И.** Рентгенометрический определитель минералов. – М. : Государственное научно-техническое издательство по геологии и охране недр, 1957, – 870 с.

9. *Справочное руководство International Tables for Crystallography. «International Union of Crystallography», IUCr, Международный союз по кристаллографии.*

10. **Анисина, И.Н.** Аспекты активирования синтеза кремнеземистой керамики из монтмориллонит содержащей глины / И.Н. Анисина, А.Г. Четверикова, О.Н. Каныгина // *Вестник ОГУ.* – 2012. – № 4. – С. 170–174.

11. **Кормош, Е.В.** Модифицирование монтмориллонита для комплексной сорбционной очистки сточных вод : дис. ... канд. техн. наук : 02.00.11 / Е.В. Кормош Екатерина Викторовна. – Белгород, 2009. – 184 с.

12. **Бабушкин, В.И.** Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М. : Стройиздат. – 1986. – 408 с.