

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ МИНЕРАЛЬНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Ильина В.П., Лебедева Г.А., Инина И.С.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

На формирование структуры и свойства керамических материалов большое влияние оказывает процесс взаимодействия глинистого компонента и наполнителя при спекании керамики [1]. Поэтому при использовании новых видов наполнителей необходимо исследовать процессы фазовых превращений при разных температурах обжига керамической массы.

В данной работе для изучения фазовых превращений при обжиге керамической массы в качестве глинистого компонента использована кембрийская глина Чекаловского месторождения, которая применяется на Никольском заводе для изготовления керамической облицовочной плитки. Кембрийская глина характеризуется пелитовой и алевро-пелитовой структурой, слоистой и массивной текстурой. По минеральному составу она относится к типу полиминеральных, существенно, гидрослюдистых глин. Содержание глинистой фракции в ней (< 0,005 мм - 45,75 – 59,94%), в два раза больше по сравнению с карельскими глинами, что придает кембрийской глине высокую пластичность и улучшает свойства керамики. В качестве наполнителей использованы: шлам, магнитная фракция – отходы обогащения щелочных сиенитов Ельть-озеро; талько-хлоритовый сланец из вскрышных пород Костомукшского месторождения. Такие наполнители ранее не использовались в составах керамической плитки на Никольском заводе.

В результате проведенных ранее исследований [2] были разработаны керамические массы, изучены их свойства и показана возможность использования отходов обогащения сиенитов (шлама и магнитной фракции) в качестве наполнителя керамических масс: при производстве плиток для пола (наполнитель - магнитная фракция) и облицовочных плиток (наполнитель - шлам). Применение таких отходов возможно после получения концентратов из щелочных сиенитов для производства керамо-гранитной плитки [3]. Использование талькосодежащих сланцев в качестве наполнителя в керамической массе способствует повышению прочности и снижению усадки плиток по сравнению с традиционным составом Никольского завода, при минимальном количестве компонентов в шихте [4].

В данной работе проведены сравнительные исследования фазовых превращений и свойств в ранее разработанных керамических массах в зависимости от минерального состава наполнителя и температуры термообработки.

Исследованы фазовые превращения керамики, содержащей 30% наполнителя и 70% глины Чекаловского месторождения. Ранее было установлено, что такое соотношение компонентов является оптимальным [2, 4]. Химические составы глины и наполнителей, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав глины и наполнителей

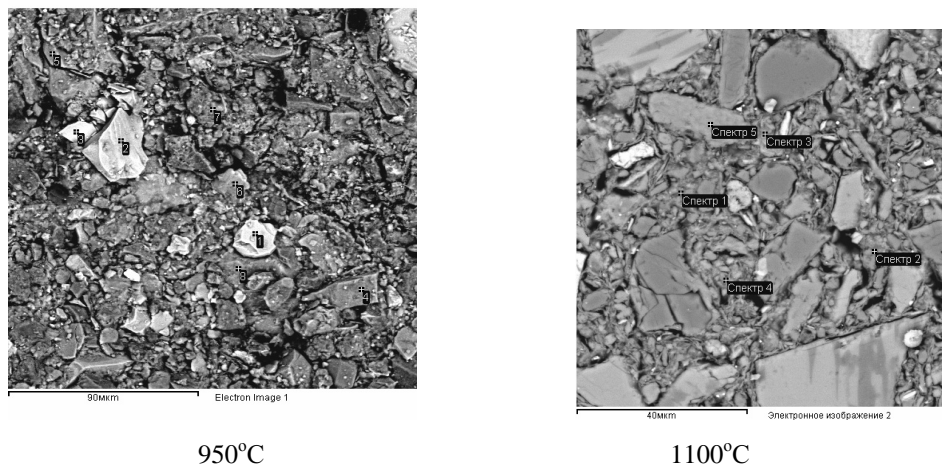
Оксиды, масс %	Глина Чекаловская	Шлам, 0,1мм	Магнитная фракция	Талько-хлоритовый сланец
SiO ₂	62,70	54,03	46,15	54,00
TiO ₂	0,85	0,8	2,60	0,24
Al ₂ O ₃	15,45	18,63	12,33	4,32
Fe ₂ O ₃	3,24	2,67	7,00	0,45
FeO	2,70	4,24	12,12	6,25
MnO	0,03	0,2	0,63	0,041
MgO	2,50	1,38	2,50	28,42
CaO	0,97	3,37	6,71	0,36
Na ₂ O	0,21	6,50	4,12	0,02
K ₂ O	5,19	5,62	4,34	-
H ₂ O	1,11	0,10	0,27	0,05
П.п.п.	4,46	1,67	1,00	6,16
P ₂ O ₅	-	0,53	0,12	-

В результате изучения минерального состава использованных сырьевых материалов, по данным рентгенофазового анализа, установлено, что шлам и магнитная фракция состоят в основном из полевых шпатов, железистых силикатов (биотита, амфиболов), магнетита. При этом магнитная фракция содержит значительно больше магнетита, гематита, железистых силикатов, чем шлам. Это отражается на химическом составе сырья: большей железистости и пониженной кислотности магнитной фракции. Проба талькосодежащего сланца состоит из амфибола, карбоната, талька, биотита, хлорита, магнетита. Глина содержит в основном гидрослюды, кварц, полевые шпаты, хлорит.

Структуру и фазовый состав керамики определяли с помощью электронного микроскопа VEGA 2 LSH с приставкой для микроанализа при увеличении, главным образом, в пределах 150–1200 раз, реже до 2000–4000 раз.

Для определения фазового состава применяли также рентгенофазовый анализ (РФА). Съемка велась на автоматическом дифрактометре ДРОН – 3М, на медном излучении с никелевым фильтром, в области углов 2θ 2-61°. Обработка экспериментальных данных проводилась пакетом прикладных программ (XRays), разработанных в Институте стали и сплавов в г. Москве. Из пакета использовались две программы: «Outset» - для начальной обработки рентгенограмм и определения параметров аморфной фазы и «Phan» - для определения фазового состава.

Согласно данным электронной микроскопии керамика со шламом, полученная при 950°C, имеет неравномерно-зернистую структуру (рис. 1). Основную массу составляют мелкие зерна размером порядка нескольких микрон. Наиболее крупные зерна размером от 10 до 50 мкм представлены в основном полевыми шпатами, биотитом, кварцем. Более мелкие зерна с помощью микроанализа не идентифицируются. При 1100°C на электронных снимках присутствуют те же кристаллические фазы, что и при 950°C, но, кроме того, между зернами обнаруживаются участки аморфной фазы (рис. 1). Аморфная фаза имеет алюмосиликатный состав, неоднородна по содержанию оксидов в различных участках образца. При этом с повышением содержания железа снижается ее кислотность (табл. 2). В аморфное состояние переходят только тонкодисперсные фракции глины и шлама, а более крупные зерна остаются без изменения.



950°C

1100°C

Рис. 1. Электронное изображение структуры керамики со шламом: при 950 °С спектры 1-3 – Fe –пироксены, 4 – кварц, 5,7,8 - полевого шпат, 6 – биотит; при 1100 °С спектры 1,3,4 – аморфная фаза, 2 – кварц, 5 – К- полевого шпат

Таблица 2

Химический состав аморфной фазы

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃
1	61,38	-	23,22	3,27	0,91	5,33	5,60
2	62,90	-	21,88	3,08	1,15	5,43	5,55
3	57,56	-	20,68	3,67	0,98	6,36	10,75
4	53,85	1,18	23,06	6,12	1,11	4,18	10,51

По данным рентгенофазового анализа при 950°C идентифицируются полевые шпаты, амфибол, кварц, слюды. При 1100°C линии амфибола отсутствуют, а интенсивность максимумов слюд и полевых шпатов снижается, что свидетельствует о частичном переходе их в аморфное состояние. Линии хлорита, входившего в исходный состав глины, на обеих рентгенограммах отсутствуют, так как в интервале температур до 950°C происходит его дегидратация и разрушение решетки (это подтверждается данными ДТА) [2].

За счет дегидратации хлорита и гидрослюд, входящих в состав глин, происходит спекание керамической массы при 950°C. При 1100°C, очевидно, происходит частичное плавление эвтектической смеси, состоящей из продуктов распада глинистых минералов и железистых силикатов, входящих в шлам.

Также как и керамика со шламом, образцы с магнитной фракцией, имеют неравномерно-зернистую структуру. По данным микроанализа при 950°C крупные включения (размером от 20 – 120 мкм) представлены пироксеном, амфиболом, биотитом, магнетитом, полевым шпатом. При 1100°C между зернами этих минералов обнаруживается аморфная фаза (рис. 2). Она имеет неоднородный алюмосиликатный состав (табл. 3).

Рентгенофазовый анализ керамики, полученной при 900°C, указывает на присутствие слюд, амфибола, кварца, полевого шпата. При 1100°C резко снижается интенсивность линий слюд, отсутствуют линии амфиболов.

Рентгенофазовый анализ по сравнению с электронной микроскопией фиксирует меньшее число кристаллических фаз, так как РФА отражает только основные фазы, количество которых преобладает в данном материале. Сочетание этих методов позволило более полно охарактеризовать минеральный состав исследованной керамики.

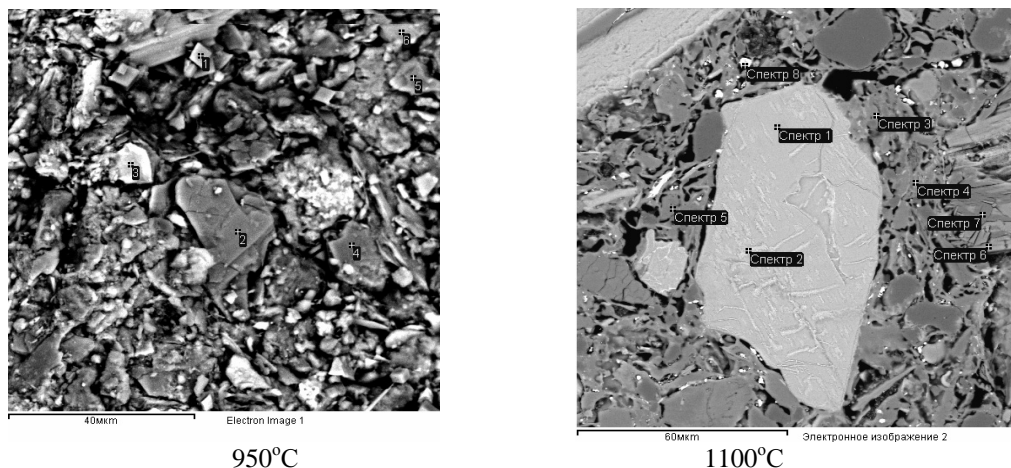


Рис. 2. Электронное изображение структуры керамики с магнитной фракцией: при 950°C спектр 1 – кальцит, 2,5 – пироксен, 3,6 – амфибол, 4 – полево шпат; при 1100°C спектры 1,2 – амфиболы, 3,4 – аморфная фаза, 5 – К – полево шпат, 6,7 – пироксены, 8 – магнетит

Таблица 3

Химические составы аморфной фазы

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1	58,42	-	24,07	4,50	4,17	1,88	1,65	5,31
2	58,34	0,56	21,38	5,89	4,62	-	1,46	7,76
3	54,09	4,17	20,98	6,55	5,42	1,88	1,56	5,35
4	61,39	-	17,41	8,40	6,04	0,95	1,20	4,67
5	48,91	0,50	20,94	12,59	10,01	1,00	0,99	4,60
6	51,21	0,90	21,80	13,44	4,78	0,83	1,99	5,06

Снижение интенсивности пиков при 1100°C свидетельствует о частичном плавлении железистых минералов, образующих легкоплавкие эвтектики с другими компонентами керамической массы. Путем соответствующих расчетов рентгенограмм построена кривая, показывающая наличие аморфной фазы. На рисунке 3 (кривая 1) представлена дифрактограмма стеклообразной составляющей керамики при 1100°C.

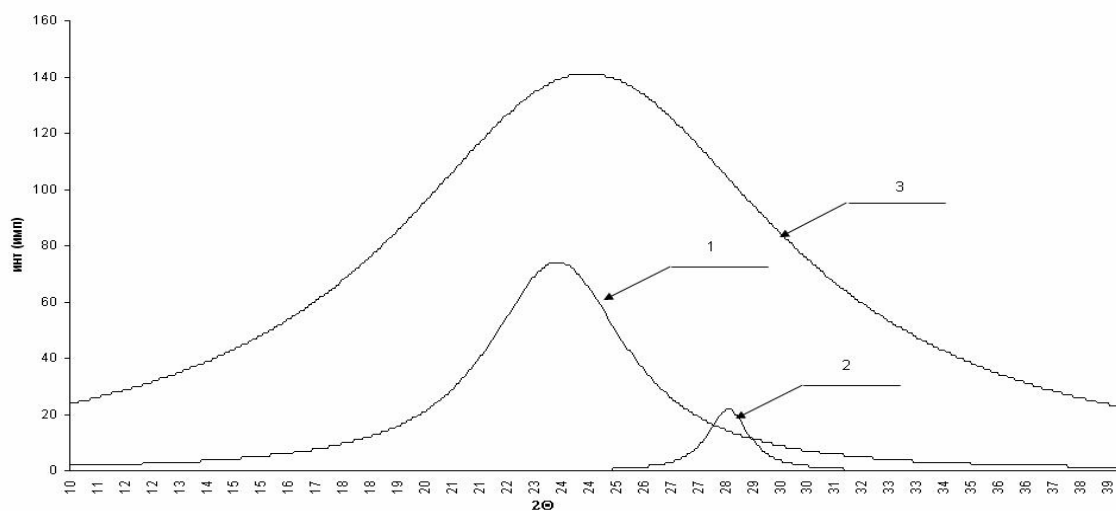


Рис. 3. Дифрактограммы аморфной фазы в керамике: 1 – плитка с магнитной фракцией при 1100 °С, 2 – плитка с талько-хлоритовым сланцем при 900°C, 3 – плитка со сланцем при 1100°C

Согласно данным электронной микроскопии и микроанализа в керамике с талько-хлоритовым сланцем, полученной при 950°C, крупные зерна размером 20–70 мкм представлены тальком, хлоритом (рис. 4-1), а также биотитом, амфиболом, полевым шпатом, кварцем. При 1100°C между крупными зернами отмечаются участки аморфной фазы (рис. 4-2,3). Участки аморфной фазы имеют неоднородный состав (табл. 4).

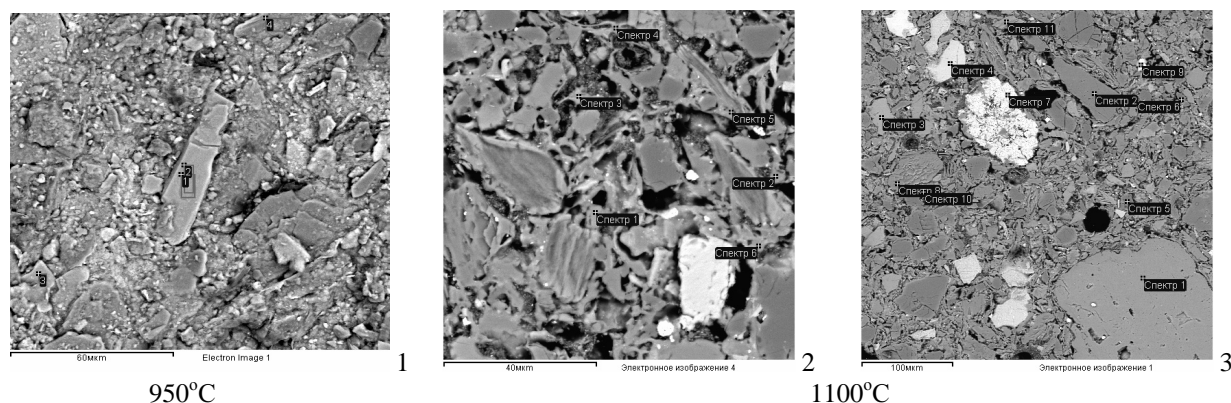


Рис. 4. Электронное изображение структуры керамики с талько-хлоритовым сланцем. При 950°С : (1) – спектры: 1-3 хлорит; 4 тальк. При 1100°С: (2) – спектры: 1-3 полевого шпат; 4 -6 аморфная фаза; (3) - 1,3 калиевый полевого шпат; 2 плагиоклаз; 4 апатит; 5-6 кварц; 7, магнетит; 8 клиноэнстатит; 9 ортит; 11 хлорит

Таблица 4

Химические составы аморфной фазы

№ п/п	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1	65,36	0,44	16,89	8,06	0,55	2,89	1,91	3,84
2	70,11	0,55	13,04	7,46	0,77	3,75	1,46	2,85
3	67,51	0,61	15,97	5,04	-	5,19	1,37	3,41
4	60,31	1,61	16,92	5,21	-	11,41	1,30	3,24

По данным РФА керамика при 950°С содержит тальк, слюды, амфиболы, полевые шпаты, кварц. Отсутствуют линии хлорита, входившего в состав глины и талькового сланца. При 1100°С преобладающими минералами являются кварц и клиноэнстатит, линии которых отмечаются на рентгенограмме. Линии остальных минералов (талька, амфибола, полевых шпатов) отсутствуют. На основании этих данных процесс формирования керамики из массы, содержащей глину и талько-хлоритовый сланец, представляется следующим образом: при 900°С происходит дегидратация гидрослюды и распад решетке хлорита, участвующего в образовании аморфной фазы, при 1100°С происходит распад талька с образованием клиноэнстатита. Этот процесс затрагивает, главным образом, мелкие фракции шихты. На рисунке 3 (кривые 2, 3) представлена дифрактограмма гало, подтверждающая наличие аморфной фазы при 900 и 1100°С.

Проведено сравнение физико-механических свойств керамических плиток, содержащих отходы обогащения щелочных сиенитов и талько-хлоритовый сланец (табл. 5).

Таблица 5

Свойства керамики с различными наполнителями

Свойства	Наполнители		
	Магнитная фракция	Шлам	Талько-хлоритовый сланец
Усадка, % при, °С:			
100	3,07	6,30	4,78
950	5,00	6,40	4,80
1100	11,80	9,87	9,50
Водопоглощение, %, при °С:			
950	11,95	16,03	14,10
1100	2,35	13,67	5,36
Прочность при изгибе, МПа, при, °С:			
1050	29,05	23,63	37,15
1100	31,10	26,20	53,64
Объемный вес, г/см ³ , °С, при:			
950	2,45	2,65	2,58
1050	2,43	2,70	2,57
1100	2,49	2,67	2,49

У керамики со шламом при 950 и 1100°С наблюдается более высокое водопоглощение по сравнению с другими наполнителями. Это связано с ухудшением спекаемости керамики в результате большого содержания отошающих полевошпатовых компонентов в шламе и незначительного количества аморфной фазы. Из-за низкого содержания стеклофазы уменьшается механическая прочность керамики.

Использование в качестве наполнителя магнитной фракции, содержащей большее по сравнению со шламом количество железистых силикатов и магнетита, способствует повышению количества стеклофазы при 1100°С, улучшению спекаемости массы, о чем свидетельствует повышение усадки при этой температуре. Это приводит к увеличению механической прочности и снижению водопоглощения.

Наполнитель с высоким содержанием талька и хлорита способствует снижению усадки и водопоглощения по сравнению со шламом, а также значительному повышению механической прочности керамической плитки, как со шламом, так и с магнитной фракцией. Очевидно, это является следствием положительного влияния на процессы спекания и стеклообразования магнезиальных минералов: клиноэнстатита и продуктов распада хлорита.

Выводы

1. Исследования фазовых превращений при обжиге керамики при 950 и 1100°С с различными наполнителями показывают, что в процессе твердофазного спекания и стеклообразования участвуют тонкие фракции глины и наполнителей. Более крупные зерна минералов остаются практически мало измененными.

2. Наполнители, содержащие магнезиально-железистые силикаты (амфибол, пироксен, хлорит, биотит, тальк) способствуют более интенсивному процессу спекания за счет эвтектического плавления тонкодисперсных зерен минералов глины и наполнителя с образованием аморфной фазы, что позволяет улучшить механическую прочность и водопоглощение керамики по сравнению с существенно полевошпатовым сырьем (шламом)

ЛИТЕРАТУРА

1. Химическая технология керамики // Под ред. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. С. 134-135.
2. Ильина В.П., Лебедева Г.А., Озерова Г.П., Инина И.С. Влияние талько-хлоритовых сланцев на свойства керамической плитки // Стекло и керамика № 11. 2005. С.18-20.
3. Киселев В.А, Ноздря В.И. и др. Опыт обогащения нефелинсодержащих сиенитов в качестве сырья для изготовления керамо-гранитной плитки на сепараторах с постоянными магнитами // Проблемы рационального использования природного и техногенного сырья Баренцева региона в технологии строительных и технических материалов: матер. 2 Междун. Науч.-практич. Конф. Петрозаводск, 2005. С. 100-102.
4. Лебедева Г.А, Ильина В.П., Скамницкая Л.С. Технологические исследования щелочных сиенитов и отходов обогащения с целью комплексного использования // Значение исследований технологической минералогии в решении задач комплексного освоения минерального сырья: Мат. Второго Российского семинара по технологической минералогии. Петрозаводск, 2007. С. 151-156.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРОАНАЛИЗА

Лебедева Г.А.

ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

В Институте геологии КарНЦ РАН разработаны составы и режимы получения декоративных стекол, содержащих (мас.%): SiO₂ 35–55, TiO₂ 10–35, Al₂O₃ 2–20, Fe₂O₃+FeO 0,2–4, MgO 0,2–12, CaO 5–25, Na₂O 2–10, K₂O 0,3–4 [1]. В качестве сырья использованы кислые и щелочные горные породы, промышленные отходы, продукты обогащения полезных ископаемых.

Лабораторные исследования проведены при плавлении шихт в силитовых печах в тиглях объемом 250 – 500 мл, в окислительной атмосфере, изучено около 100 составов.

В полупромышленных условиях шихты плавил в печах, работающих на жидком моторном топливе, в кварцевых тиглях объемом 3-4 л.

Особенностью этих расплавов является способность к глушению при охлаждении ниже температуры ликвидуса. При отливке расплавов на металлическую плиту и последующем отжиге формируются непрозрачные либо полупрозрачные материалы с огненно-полированной поверхностью и узорчатый рисунок в синих, голубых, бежевых, коричневых, сиреневых и других тонах. Материалы рентгеноаморфны, не содержат кристаллических фаз, по физико-механическим свойствам близки к природному камню. Интересная цветовая гамма и комплекс свойств позволяют использовать разработанные глушенные стекла для изготовления сувениров, ювелирно-поделочных изделий, инкрустаций, плиток для отделки каминов, интерьеров.

Для выявления природы узорчатой окраски стекол проведено исследование их структуры с помощью электронного микроскопа VEGA II LSH с приставкой для микроанализа, при увеличении 80–210 раз.