

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В КЕРАМИЧЕСКИХ МАССАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАДИАБАЗЫ

Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий

Белорусский государственный технологический университет

Муллит является кристаллической фазой, которая во многом определяет свойства готовых керамических изделий. При этом химическая стойкость, физико-механические и эксплуатационные показатели керамики качественно зависят от структуры муллита. Например, кислотостойкость муллита, обладающего совершенным строением, составляет 98 – 99%, тогда как муллит несовершенной структуры не кислотостоек [1]. По данным работы [2], строение муллита оказывает влияние на термостойкость изделий.

Цель настоящих исследований — изучить процессы муллитобразования в керамических массах, содержащих в качестве плавня метадиабазы.

Исследования проводили в системе сечений (%), здесь и далее массовое содержание): 0 – 40 каолина, 50 тугоплавкой глины, 10 – 50 метадиабазы и 30 – 70 каолина, 10 – 50 глины, 20 метадиабазы. В качестве исходных составляющих были выбраны каолин Глушковичского месторождения (Беларусь), глина “Веско-гранитик” Веселовского месторождения (Украина), микашевичские диабазы (Беларусь).

Глушковичский каолин (Лельчицкий район) относится к малопластичному, реже — к умеренно пластичному (число пластичности 6 – 16), малочувствительному к сушке, основному сырью. Каолин классифицируется как дисперсное и грубодисперсное сырье, характеризуется высокой запесоченностью, огнеупорностью 1650 – 1750°C. Его минералогический состав представлен каолинитом, кварцем [3].

Диабазы (Житковичский район) представляют собой излившиеся плотные массивные горные породы, состоящие главным образом из минералов группы амфибола, плагиоклаза, а также биотита. По содержанию SiO₂ они относятся к основным породам и характеризуются повышенным содержанием красящих оксидов (около 15%), а также оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов. Суммарное содержание последних составляет 22 – 25%. Ценным является наличие до 19% оксида алюминия. В работе использовали одну из разновидностей данных пород — тонко- и мелкозернистые метадиабазы [4].

Данные по глинам Веселовского месторождения достаточно полно представлены в литературе [5, 6].

Опытные массы готовили по стандартной методике. Раздельный мокрый помол компонентов выполняли в шаровой мельнице до остатка на сетке № 0063К не более 1%. Прессовали образцы при удельном давлении 35 – 40 МПа, обжигали при температурах

1100 – 1200°C с выдержкой в зоне максимальных температур 15 мин.

По данным рентгенофазового анализа, качественный фазовый состав обожженных керамических масс представлен в основном муллитом, кварцем, гематитом, вюститом и плагиоклазом. Близкие значения межплоскостных расстояний не позволяют рентгенографически точно различать минералы, относящиеся к группе плагиоклазов, в связи с чем при обозначении указанных минералов в обожженных образцах из масс на основе метадиабазов нами принято в дальнейшем использовать термин “плагиоклаз”.

Анализ зависимости интенсивности дифракционных максимумов основных кристаллических фаз от содержания метадиабазов при различных температурах обжига (рис. 1) показывает, что между количеством образующегося муллита и растворенным кварцем прослеживается определенная взаимосвязь.

По мере повышения содержания в массах метадиабазов у всех обожженных образцов на рентгенограммах наблюдается уменьшение интенсивностей дифракционных максимумов кварца. Особенно это заметно при температуре обжига 1200°C (см. рис. 1, б): при увеличении содержания метадиабазы от

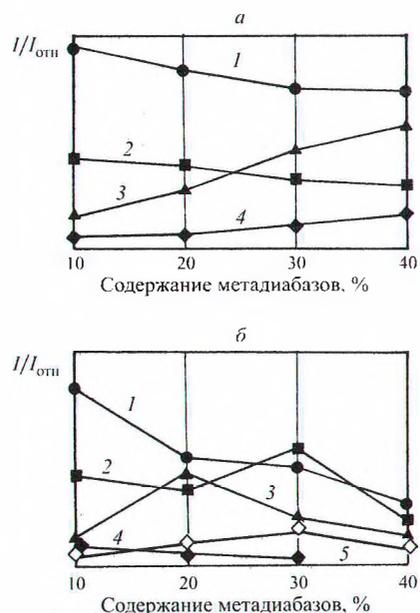


Рис. 1. Зависимость интенсивности дифракционных максимумов основных кристаллических фаз от содержания метадиабазов при температуре обжига 1150°C (а) и 1200°C (б) 1 — кварц; 2 — муллит; 3 — плагиоклаз; 4 — гематит; 5 — вюстит

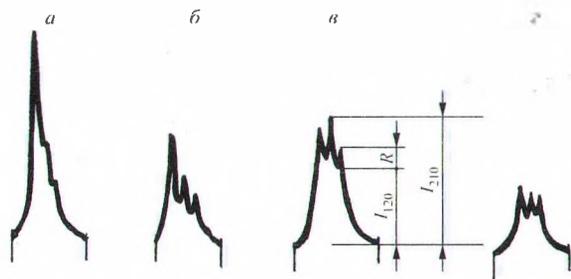


Рис. 2. Степень разрешения отражений (120) и (210) образцов, содержащих 10% (а), 20% (б), 30% (в) и 40% (г) метадиабазов и обожженных при температуре 1200°C

10 до 40% интенсивность пиков, отвечающих кварцу, уменьшается практически в 4 раза. Это объясняется растворением кварца в интенсивно образующемся в интервале температур 1150–1200°C железисто-силикатном расплаве, количество которого возрастает с повышением содержания метадиабазов.

В исследуемом температурном интервале с уменьшением в системе количества кварца снижается, хотя и незначительно, содержание муллита. Очевидно, при растворении кварца по мере насыщения расплава большим количеством SiO_2 появляется жидкая фаза, обладающая повышенной способностью и к растворению муллита. Особенно заметен этот процесс при температурах обжига до 1150°C, когда муллит образуется в основном за счет каолиновой составляющей керамических масс [5].

В обожженных при температуре 1200°C образцах, видимо, отмечается взаимосвязь процессов кристаллизации муллита и плагиоклаза. В керамических массах с содержанием метадиабазов от 10 до 20% количество муллита, оцениваемое по интенсивности дифракционных максимумов, несколько уменьшается, при содержании 30% — растет и при содержании 40% — снова убывает. Изменения количества плагиоклазов при этой температуре носят обратный характер.

Шихтовой состав масс*, %	Отношение глубины разделительной полосы интенсивности дифракционных максимумов муллита		
	I_{210}/I_{120}	R/I_{210}	R/I_{120}
40 каолина, 50 глины, 10 метадиабаз	1,78	0,023	0,042
30 каолина, 50 глины, 20 метадиабаз	1,57	0,090	0,140
20 каолина, 50 глины, 30 метадиабаз	1,40	0,045	0,067
10 каолина, 50 глины, 40 метадиабаз	1,05	0,220	0,230
40 каолина, 40 глины, 20 метадиабаз	1,37	0,037	0,050
50 каолина, 30 глины, 20 метадиабаз	1,46	0,050	0,076
60 каолина, 20 глины, 20 метадиабаз	1,53	0,075	0,120

* Обжиг при температуре 1200°C.

Необходимо отметить, что изделия, обожженные при температуре 1100–1150°C и содержащие большое количество метадиабазов (30–60%), обладают высокой деформационной стойкостью. Растворение кварца и, как следствие, насыщение жидкой фазы сложными анионными комплексами $\text{Si}_x\text{O}_y^{2-}$, по-видимому, обуславливают монотонный характер снижения вязкости масс, что в свою очередь способствует повышению деформационной стойкости изделий.

При температуре 1200°C в образцах, содержащих 40% метадиабазов, наблюдается интенсивное растворение как исходных, так и вновь образующихся в процессе обжига кристаллических фаз. При введении 50% метадиабазов обожженные образцы практически рентгеноаморфны.

Анализ зависимости фазового состава образцов от количества вводимого каолина при постоянном содержании метадиабазов (20%) показывает, что при температуре обжига 1150°C количество кварца и муллита монотонно растет по мере увеличения в системе доли запесоченного глушковичского каолина, а содержание плагиоклаза и гематита не изменяется.

При температуре обжига 1200°C интенсивность пиков, отвечающих кварцу, снижается, а муллита — растет. Процесс муллитизации при данной температуре во многом определяется количеством присутствующего в системе плагиоклаза. В образцах, содержащих 40 и 50% каолина, в которых отмечается его полная аморфизация, количество муллита практически не изменяется.

Более детальное исследование как самого процесса муллитизации, так и структуры муллита проводили с помощью РФА по изменению интенсивности отражений дифракционных максимумов муллита, соответствующих значениям индексов граней hkl (110), (210) и (120), по известным методикам [7, 8].

При температуре обжига 1100°C площадь пика, отвечающая межплоскостному расстоянию 0,54 нм и значению индекса hkl (110), у всех образцов примерно одинакова (разница в пределах ошибки опыта). При этой температуре в образцах формируются зародыши кристаллов муллита. В образцах, содержащих 10 и 20% метадиабазов, с изменением температуры обжига от 1150 до 1180°C количество муллита резко увеличивается. Все параметры пика скачкообразно изменяются. Так, площадь пика при температуре 1150°C по сравнению с температурой 1100°C возрастает почти в 4 раза. Поэтому можно предположить, что содержание муллита также увеличивается в том же количестве. Скачкообразный рост количества выделившегося муллита совпадает с практически полной аморфизацией плагиоклазов. В образцах, содержащих 20% метадиабазов, это происходит при температуре 1180–1200°C.

При температурах обжига 1180–1200°C площадь пика несколько уменьшается. Видимо, в этом температурном интервале происходят растворение первичного и кристаллизация вторичного муллита, обладающего более совершенной кристаллической структурой.

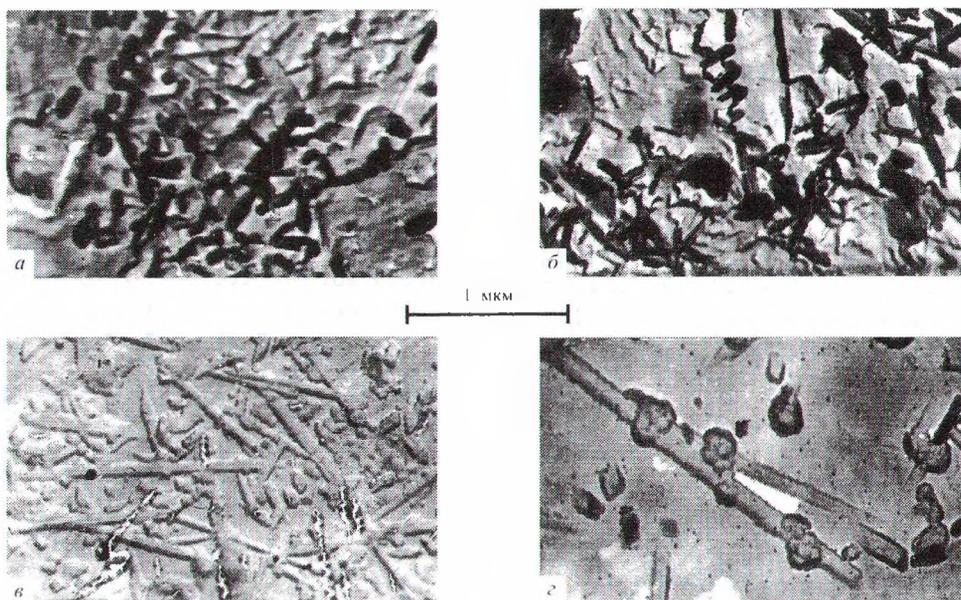


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки образцов, обожженных при температурах 1100°C (а), 1150°C (б), 1200°C (в) и 1200°C (г), при содержании метадиабазов в массах 20% (а — в) и 30% (г)

На рентгенограммах образцов, содержащих 30% метадиабазов, с повышением температуры термообработки, начиная с 1150°C, площадь пика, отвечающая межплоскостному расстоянию 0,54 нм, практически не изменяется, но изменяются его интенсивность и интегральная ширина. Вытягивание в высоту и одновременное сужение по горизонтали можно объяснить исчезновением искажений в кристаллической решетке муллита и возможным ростом кристаллов.

В образцах, содержащих 40% метадиабазов, при температурах обжига 1200°C и выше наблюдается образование кристаллов муллита.

По данным, приведенным в таблице и на рис. 2, можно установить характер и степень разрешения отражений дифракционных максимумов, отвечающих индексам граней (120) и (210). Как видно из таблицы, отношения интенсивностей отражений (210) и (120), а также отношения глубины полосы R , разделяющей рассматриваемые отражения, к их интенсивности у керамических образцов модельных составов значительно различаются.

При анализе приведенных данных установлены следующие закономерности. У образцов, обожженных при температуре 1200°C, по мере увеличения содержания компонентов, входящих в состав керамических масс, в первом случае — метадиабазов (при постоянном содержании глинистых составляющих), во втором — каолина, отношения R/I_{210} и R/I_{120} возрастают (см. рис. 2), что, очевидно, связано с совершенствованием кристаллической решетки муллита.

Видимо, ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} способны внедряться в решетку муллита, образуя анионные вакансии, имеющие большое значение при синтезе муллита, увеличивая число дефектов решетки и тем самым ускоряя его кристаллизацию.

По данным работы [9], в алюмосиликатах по мере повышения содержания алюминия глубина полос, разделяющих отражения плоскостей (120) и (210), увеличивается при переходе муллитовой фазы в муллит: от состава $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ к составу $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

В результате определения механической прочности и кислотостойкости обожженных образцов установлено, что при повышении температуры обжига, по мере формирования муллита более совершенной структуры и роста его содержания в образцах, обожженных при температурах 1150 и 1180°C, кислотостойкость изделий по отношению к 1н. раствору HCl возрастает с 86 до 95% соответственно, механическая прочность — с 32 до 38–42 МПа.

Изучение микроструктуры синтезированных образцов методом электронной микроскопии показало, что в материалах, обожженных при температурах до 1100°C, обнаружить и различить кристаллы муллита невозможно. При более высоких температурах (выше 1100°C) кристаллы муллита видны отчетливо.

При температуре 1100°C на электронно-микроскопических снимках образцов (рис. 3, а) наблюдаются структурные элементы, представленные в основном агрегатами аморфизированных глинистых компонентов и кристаллами кварца и муллита. Муллит представлен либо зачаточными кристаллами размером по длине 0,04–0,12 мкм, либо короткостолбчатыми кристаллами почти квадратного сечения с размером по длине до 0,1 мкм.

При температуре 1150°C для кристаллов муллита (рис. 3, б) характерно зональное строение, число зон колеблется от 2 до 5. Зональные кристаллы встречаются тем чаще, чем меньше их размеры. С увеличением температуры и ростом кристаллов зональное строение постепенно исчезает (1200°C). Повышение температуры

ведет не только к исчезновению зональности кристаллов, но и к изменению их габитуса — они переходят в призматическую морфологическую разновидность. При температуре 1200°C в структуре материала более четко просматриваются различия в морфологии кристаллов муллита. Имеются как короткостолбчатые, зачаточные кристаллы, так и призматические, с размером по длинной оси до 0,6 – 0,7 мкм. Здесь соотношение размеров длинных и коротких осей меняется в сторону увеличения и при температуре обжига 1150°C составляет 1 : 5 – 1 : 14.

При температуре 1150°C наиболее интенсивная кристаллизация наблюдается на границах раздела аморфизированное глинистое вещество – стекло. Такой характер кристаллизации муллита указывает на несомненное влияние плавней (оксидов железа, оксидов щелочных металлов) на данный процесс. Именно действие плавней способствует росту кристаллов муллита и совершенствованию их структуры.

Между количеством плагиоклаза и образующимся муллитом существует обратная взаимосвязь. С увеличением количества последнего содержание плагиоклазов резко уменьшается. В данном случае муллит кристаллизуется, очевидно, за счет плагиоклаза, переходящего в расплав. Однако известного из литературных источников явления “псевдоморфозы стекла и игольчатого муллита” обнаружено не было.

В основе формирования игольчатой разновидности муллита из плагиоклаза лежит процесс диффузии щелочных металлов [10]. Покидая решетку альбита, щелочные металлы высвобождают часть зарядов, что ведет к усилению ионной связи алюминия и образованию шестикоординированных группировок этого элемента, необходимых для синтеза муллита. Кроме того, уменьшение концентрации ионов натрия в расплаве плагиоклаза приводит к образованию матрицы, состав которой сдвигается в поле муллита на фазовой диаграмме системы $R_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. После диффузии оксидов щелочных металлов в “каолинитовом остатке” достигается определенная концентрация оксидов типа R_2O , на которых возникает жидкая фаза. Ее состав непрерывно меняется как за счет поступления новых порций щелочей, так и в связи с растворением кварца, что также приводит к рекристаллизации муллита и совершенствованию его структуры.

Изучение микроструктуры образцов, обожженных при температуре 1200°C (рис. 3, в, г), показало, что выделяющиеся кристаллы муллита имеют преимущественно призматическую и игольчатую форму. Их размер в зависимости от состава исходных масс изменяется от 0,5 до 4,0 мкм. При данной температуре преобладает муллит, по морфологическим признакам относящийся ко вторичному. Выделение вторичного муллита особенно характерно для образцов керамических масс, содержащих более 20% метадиабазов.

Из рис. 3 видно, что формирование муллита более совершенной кристаллической структуры идет как за счет более четкого ограничения кристаллов, так и за счет формирования кристаллов более четкого габитуса.

На электронных снимках образцов (см. рис. 3, г), содержащих 30% метадиабазов и обожженных при температуре 1200°C, в стекловидной фазе выделяются образования в виде мельчайших шаровидных капель, размеры которых составляют 0,05 – 0,10 мкм. Наблюдаемая ликвация стекловидной фазы, очевидно, способствует кристаллизации вторичного муллита в керамических массах, содержащих метадиабаз.

Таким образом, при введении в состав керамических масс необогащенного каолина и метадиабаз характер их влияния на процесс муллитизации определяется исходным минералогическим составом породообразующих минералов и их химическим составом. Оксиды (FeO , Fe_2O_3 и Na_2O) оказывают минерализующее действие, способствуя образованию более совершенной структуры выделяющегося муллита, особенно при относительно низких температурах обжига (1150 – 1200°C). Введение метадиабазов способствует формированию фазового состава керамического черепка, который в основном представлен муллитом, кварцем и плагиоклазом. Их благоприятное сочетание наряду со стеклофазой обеспечивает довольно высокие показатели технических свойств изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлов В. Ф. Влияние химического и фазового состава на кислотостойкость керамических изделий // Тр. ин-та / НИИстройкерамика. — 1974. — Вып. 40 – 41. — С. 240 – 258.
2. Лапин В. О., Госин Н. Я., Овсянникова И. И. Каолинито-гидрослюдистые и каолиновые глины и роль различных железорудных добавок при их использовании // Исследование и использование глин и глинистых минералов. — Алма-Ата: Наука, 1970. — С. 211 – 217.
3. Исследование каолинов Беларуси с целью оценки возможности их использования в производстве керамических изделий / И. А. Левицкий, В. А. Бирюк, А. П. Черняк, Ю. Г. Павлюкевич // Весті нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. — Минск, 1998. — № 2. — С. 98 – 102.
4. Комплексное исследование горных пород основного состава в качестве сырья керамической промышленности / Ю. Г. Павлюкевич, И. А. Левицкий, Н. В. Аксаментова, Ю. С. Радченко // Стекло и керамика. — 1998. — № 11. — С. 6 – 10.
5. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига строительной керамики. — М.: Строиздат, 1977. — 240 с.
6. Об особенностях минерального состава веселовских глин / Г. И. Ковалев, А. А. Луковкина, В. В. Короткина, А. П. Пыжова // Стекло и керамика. — 1980. — № 1. — С. 19 – 21.
7. Грум-Гржимайло О. С. Образование первичного муллита в фарфоре // Стекло и керамика. — 1973. — № 6. — С. 26 – 27.
8. Грум-Гржимайло О. С. Рентгеноструктурный анализ новообразований муллита в кислотоупорах // Тр. ин-та / НИИстройкерамика. — 1981. — С. 128 – 131.
9. Neuhaus A., Richart W. Über die Einkristallzuchtung und Zustandsverhältnisse vor Mullit // Ber. Dtsch. Keram. Ges. — 1958. — Bd. 35. — № 4. — S. 108 – 116.
10. Грум-Гржимайло О. С., Горшкова О. А. К вопросу формирования санитарного фарфора // Тр. ин-та / НИИстройкерамика. — 1983. — Вып. 52. — С. 22 – 30.