

**ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ОБЖИГЕ КЕРАМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ****PECULIARITIES OF PHASE COMPOSITION AND STRUCTURAL PHASE TRANSFORMATIONS DURING FIRING OF CERAMIC RAW MATERIALS OF KYRGYZ REPUBLIC**

*Жергиликтүү жана алып келинген керамикалык чийки заттардын фазалык курамынын жана күйгүзгөндөгү структуралык фазалык өзгөрүүлөрүнүн өзгөчөлүктөрү изилденди. Анализделге алынган жергиликтүү чийки заттар негизинен каолиниттен турган полиминералдык заттар экендеги такталды. Изилдөөнүн жыйынтыгы керамикалардын кристаллдык фазаларынын курамдарын прогноздоого жана аларды күйгүзүү режимдерин тактоого мүмкүндүк берет.*

**Ачык сөздөр:** *чопо, рентгенфазалык анализ, фаза, каолинит, кварц, кристобалит, касиеттери, күйгүзүү.*

*Исследовались особенности фазового состава и структурно-фазовые превращения при обжиге местного и импортируемого керамического сырья. Установлено, что все анализируемое местное глинистое сырье является полиминеральным с доминированием каолинита. Полученные результаты позволяют прогнозировать состав кристаллических фаз керамик и уточнять режимы их обжига.*

**Ключевые слова:** *глина, рентгенофазовый анализ, фаза, каолинит, кварц, кристобалит, свойства, обжиг.*

*There was investigating about the peculiarities of the phase composition and structural-phase transformations during firing of local and important ceramic raw materials. It is found that all the analyzed local clay raw materials are polymineral with dominance of kaolinite. The obtained results allow to predict the composition of the crystalline phases of the ceramics and to clarify the modes of their firing.*

**Keywords:** *clay, analysis of x-ray phase, phase, kaolinite, quartz, cristobalite, property, firing.*

При изучении состава, структуры и свойств керамических материалов необходимо иметь представление не только обо всех процессах производства, но и о сырьевых материалах, используемых в этих процессах. Несмотря на увеличение в общем объеме современных керамических материалов доли керамики из синтетического сырья, до сих пор для традиционных керамических материалов, важнейшее значение имеет глинистое сырье. При выборе глинистого сырья для конкретных керамических технологий необходимо руководствоваться взаимосвязью «состав - свойства - области применения» глинистого сырья, которая позволит определиться с путями регулирования его основных технологических свойств.

Физико-механические и химические свойства керамических материалов определяются их структурой – типом и размерами кристаллов, объемом и свойствами стеклосвязки, остаточной пористостью и т.д. Хотя керамика из местного сырья производится (в небольших объемах) в Кыргызской Республике достаточно длительное время, детальная информация о ее структуре, которая необходима для разработки методов улучшения свойств этой керамики, фактически отсутствует.

В данной работе изучались особенностей фазового состава и структурно-фазовые превращения при обжиге глин различных месторождений КР и импортируемого керамического сырья. Химический состав используемых сырьевых компонентов приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав (в масс.%) используемых сырьевых компонентов [1-4]

Содержание оксидов	Кара-Киче	Кок - Мойнок	Чоко-Булак	Согуты	Ново - Райская	Глуховецкий
SiO <sub>2</sub>	64	52,7	48	54,57-55,67	50	48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,6	29,55	30	13,53-22,42	33	38,5
TiO	0,11	0,3	0,67	-	0,9	0,7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,76	1,45	1,35	10,09-13,37	0,8	0,6
CaO	0,74	0,8	0,6	0,81-5,89	1	0,5
MgO	0,66	0,79	0,7	0,72-0,92	0,6	-
SO <sub>3</sub>	0,07	-	-	0,47-0,75	-	-
Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	2,6	-	-	-	2,7	0,15
ППП	9,5	8,4	-	8,42-9,52	11	12

#### *Изучение фазового состава исследуемых глин*

Методом рентгенофазового анализа (РФА) определялся фазовый состав используемого сырья (глин различных месторождений) и изменение его в процессе термической обработки.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3М. Дифрактограммы снимались в излучении железа; скорость перемещения щели детектора составляла 1° в минуту для качественного, и 0,5° в минуту - для количественного анализов. Диапазон регистрируемых интенсивностей – 0...2000 импульсов/с.

На рис. 1 приведены дифрактограммы тугоплавких и огнеупорных глин всех основных месторождений северо-кыргызского региона – Чоко-Булак (Тонский район, пробы 1997-2007гг.), Кок-Мойнок (Джумгалский район, пробы 1999 и 2008гг.), Кара-Киче (Джумгалский район, карьер Беш-Сары-1, 2003 г. и Беш-Сары-2, 2008 г.), Согуты (Тонский район, 2006 г.).

Расшифровка дифрактограмм показывает, что во всех глинах присутствуют две основные кристаллические фазы – каолинит Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> и кварц SiO<sub>2</sub>. Все эти глины являются каолинитовыми, возможные примеси гидрослюдов методом РФА не выявлены (концентрации их не превышают 3%).

В основе кристаллической структуры каолинита лежат бесконечные слои из кремнекислородных тетраэдров. Эти слои соединены между собой слабыми связями, что обуславливает весьма совершенную спайность каолинита и возможность различного наложения одного слоя на другой, что, в свою очередь, ведет к некоторому изменению симметрии всей кристаллической решетки. Кристаллическая структура состоит из двухслойных пакетов, содержащих один кислородный тетраэдрический слой состава [Si<sub>2n</sub>O<sub>5n</sub>]<sub>2n</sub> и один алюмокислородно-гидроксильный октаэдрический слой состава [Al<sub>2n</sub>(OH)<sub>4n</sub>]<sub>2n</sub>. Оба слоя объединяются в пакет с помощью общих кислородов кремнекислородного слоя [5].

Каолинит кристаллизуется в моноклинной сингонии. Блеск отдельных чешуек перламутровый, а в больших скоплениях – матовый. Твёрдость по шкале Мооса – 2,5-3, плотность – 2,58-2,63 г/см<sup>3</sup>, жирный на ощупь [6].

Дифрактограммы импортируемого сырья - Глуховецкого каолина, огнеупорной глины Аркалык и высокопластичной огнеупорной Ново-райской глины, снятые в тех же условиях, представлены на рис. 2. Из сопоставления рис. 1 и рис. 2 следует, что наименьшее количество свободного кварца содержит обогащенный Глуховецкий каолин.

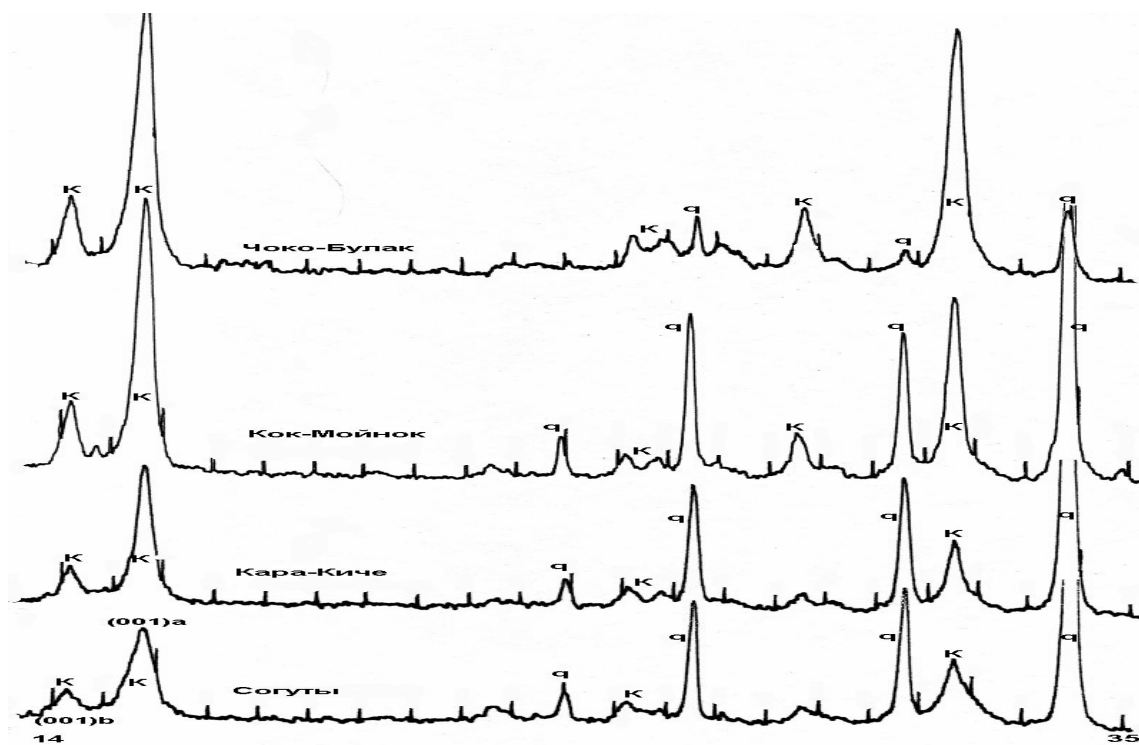


Рис. 1. Участки дифрактограмм (в интервале углов  $2\theta$  14...35°) глин КР.  
 К – линии каолинита, q- кварца; (001)а и (001)б – отражения  $FeK_{\alpha}K_{\beta}$  – излучений от семейства плоскостей (001) каолинита.

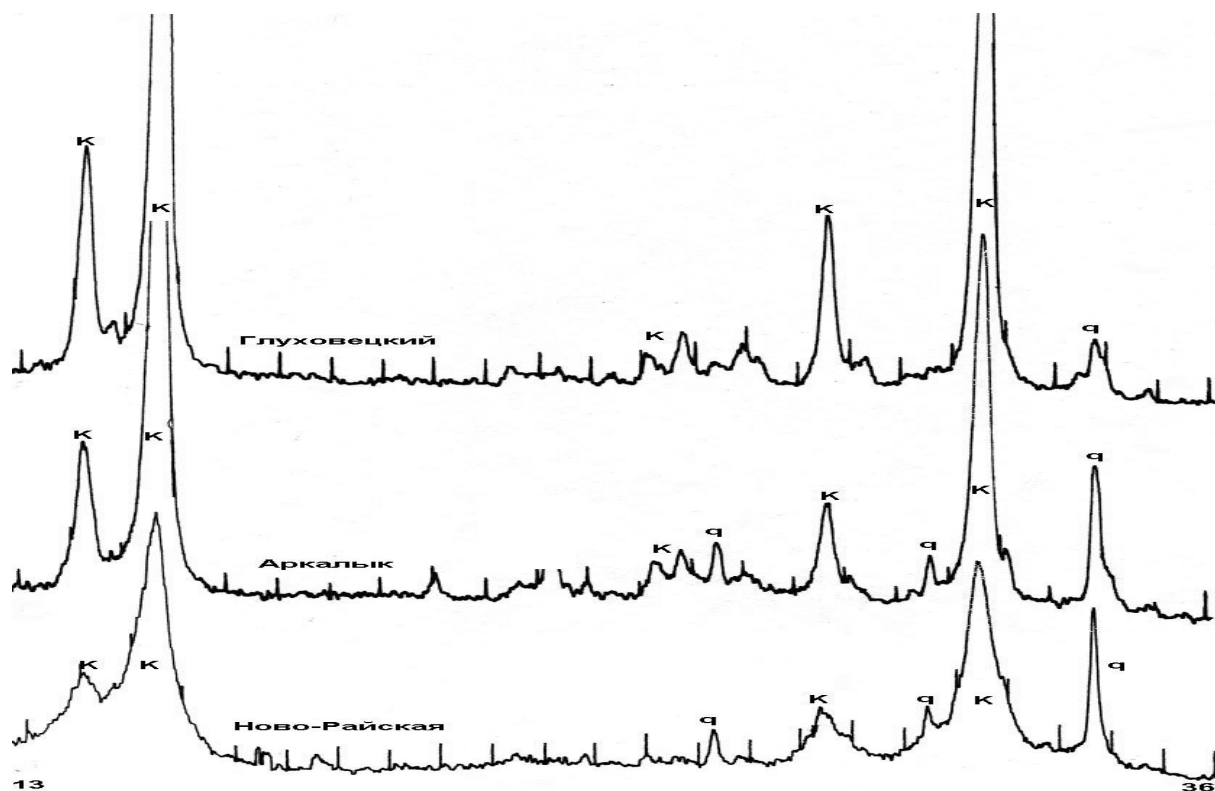


Рис. 2. Участки дифрактограмм (в интервале углов  $2\theta$  13...36°) импортируемых глин. К – линии каолинита, q- кварца.

Соотношения интенсивностей линий каолинита и кварца на диаграммах рис. 1 различны для всех глин, что свидетельствует о разном содержании в них этих минералов. Качественное сравнение интенсивностей линий позволяет по содержанию каолинита

расположить местные глины в следующий ряд (по уменьшению концентрации каолинита): Чоко-Булак> Кок-Мойнок>Кара-Кече>Согуты. Так как оксид алюминия содержится только в каолините, то для первых трех типов глин такой порядок согласуется с их химическим составом (содержание  $Al_2O_3$  – 32- 35; 27-29; 20-25 и 13,53-22,42% соответственно) [1, 3 - 4].

Из теории РФА известно [7 -8], что при уменьшении размеров кристаллов до  $10^{-4}$ -  $10^{-5}$  см наблюдаются изменения интенсивности отдельных линий на дифрактограмме; при величине кристаллов  $10^{-5}$ -  $10^{-7}$  см изменяется ширина линий, при дальнейшем уменьшении размеров частиц снижается интенсивность всех линий и увеличивается интенсивность диффузного фона. Размеры кристаллитов обычно определяют по первым дифракционным линиям (с малыми углами  $\theta$ ).

Визуальное сравнение линий  $(001)_\beta$  и  $(001)_\alpha$  каолинита ( $2\theta = 14,2^\circ$  и  $15,6^\circ$  соответственно) на рис. 1 и рис. 2 свидетельствует о весьма заметных вариациях их ширины. Наиболее широкие линии наблюдаются в Ново-Райской глине, у которой даже плохо разделяются  $\alpha$ - и  $\beta$ - линии.

Приближенно, за меру ширины линий может быть принята их ширина на половине высоты пика [9]. Такие характеристики для первых линий каолинита и кварца приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Ширины линий (в мм) на половине высоты пиков  $(001)_\alpha$  каолинита и  $(100)_\alpha$  кварца

Глина	Ширина линий <b>b</b> , мм		Размер кристаллов <b>D</b> каолинита, нм	Индекс кристалличности
	Каолинит	Кварц		
Кара-Киче	3,8	2,2	21	0,67
Кок-Мойнок-1	3,8	2,1	21	0,82
Кок-Мойнок-2	3,7	2,2	22	0,56
Согуты	5,3	2	12	0,67
Чоко-Булак	4,2	2,3	18	0,73
Ново-Райская	8	2	7	0,45
Аркалык	3,9	2,2	19	0,79
Глуховецкий	3,2	2,2	32	1,46

Как видно из приведенных в таблице 3 данных, ширина линий кварца небольшая, и мало изменяется от образца к образцу, тогда как ширина линий каолинита варьирует в широких пределах. Используя формулу Селякова [9], можно оценить размер **D** частиц каолинита:

$$D = (K*\lambda) / (\beta*\cos\theta),$$

где **K** примерно равно 1,  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения,  $\theta$  угол дифракции и  $\beta$  – истинная ширина линии.

Весьма приближенно за аппаратную ширину линии можно принять минимальную ширину линии кварца, размер частиц которого много выше, чем каолинита, а истинной шириной линий считать разность ширин линий каолинита и кварца. Оценочные размеры частиц (в направлении нормали к плоскости  $(001)$ ) каолинита в таком приближении приведены в таблице 3. Для Глуховецкого каолина расчетные толщины пластинок каолинита по порядку величины близки к отмечаемым в литературе размерам – 0,1-3,0 мкм при толщине от 0,05 до 2 мкм [10].

У глин частицы каолинита мельче, и кристаллическая структура их менее совершенна, вследствие чего глины более пластичны, нежели каолины. Из данных таблице 3 видно, что у наиболее пластичной Ново-Райской глины размер частиц минимален, тогда как по этому критерию глины Кара-Киче, Кок-Мойнок, Чоко-Булак

ближе к каолинам, чем к глинам и пластичность их низкая. Наиболее пластичная и дисперсная из местных глин - глина Согуты.

Физико-химические и технологические свойства глин определяются не только их минеральным составом, но и степенью кристалличности глинообразующих минералов. Для характеристики упорядоченности кристаллической структуры Хинкли предложил индекс кристалличности каолинита, равный отношению суммы высот пиков (-1-1-1) (А) и (-1-1 0) (В) к общей высоте этой группы линий  $A_c$

Рассчитанные таким образом индексы кристалличности исследуемых глин приведены в таблице 3. Для Глуховецкого каолина этот индекс 1,46, близок к имеющимся в литературе данным -1,5 [10]. У огнеупорных глин – Аркалык, Чоко-Булак индексы кристалличности в пределах 0,73-0,8, близок к этим значениям и индекс глины Кок-Мойнок-1 (0,82), которая по данным [10] так же относится к огнеупорным. Тугоплавкие глины – Кара-Киче, Кок-Мойнок-2 и Согуты имеют заметно меньшую кристалличность (0,56-0,67), наименьшее значение этого параметра у Ново-Райской глины.

#### *Изучение фазового состава исследуемых глин при обжиге*

Основные свойства керамического материала в значительной степени обусловлены характером фазовых превращений, происходящих при обжиге материала, а также их структурой и фазовым составом.

Согласно имеющимся в литературе данным [10-12], при обжиге каолинит дегитратирует, и через ряд промежуточных метастабильных фаз превращается в муллит и кристобалит. На термограммах природных каолинитов имеется один интенсивный эндотермический эффект в интервале 500-800°C, обусловленный затратой тепловой энергии на дегидратацию каолинита. Чем более неупорядочена структура каолинита, тем ближе к 550°C минимум эндоэффекта, при котором удаляется 75% конституционной воды, остаток ее удаляется при более высоких температурах. Каолинит при этом превращается в метакаолин, который, при дальнейшем росте температуры превращается в другие промежуточные фазы, относительно которых до сих пор нет единого мнения среди исследователей, что, возможно обусловлено наличием примесей ( $K_2O$ ,  $FeO$ ,  $MgO$  др.), решительно влияющих на кинетику образования новых фаз.

Как общепризнанная, предлагается следующая схема превращений каолинита:

1.  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$  (каолинит)  $\rightarrow 450^\circ C \rightarrow Al_2Si_2O_7$  (метакаолин) +  $2H_2O$ ;
2.  $2(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$  (метакаолин)  $\rightarrow 925^\circ C \rightarrow 2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  (кремниевая шпинель) +  $SiO_2$ ;
3.  $2Al_2O_3 \cdot 3SiO_2$  (кремниевая шпинель)  $\rightarrow 1100^\circ C \rightarrow 2(Al_2O_3 \cdot SiO_2)$  (псевдомуллит) +  $SiO_2$ ;
4.  $2(Al_2O_3 \cdot SiO_2)$  (псевдомуллит)  $\rightarrow 1400^\circ C \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (муллит) +  $SiO_2$ ;

По нашим данным муллит начинает выделяться при температуре 950°C, псевдомуллит и кристобалит не выявлены.

Для уточнения температуры дегидратации каолинита проведен обжиг глин Чоко-Булак и Ново-Райской, примерно одинаковых по содержанию оксида алюминия, следовательно, и каолинита. Сравнение дифрактограмм глин до и после обжига показывает, что обжиг при 600°C приводит к полному исчезновению, даже самых ярких (001) и (002), линий каолинита в обоих образцах. Появляются линии новой фазы (X - неидентифицированная), большая ширина которых (по сравнению с линиями кварца q) свидетельствует о высокой дисперсности кристаллов этой фазы.

Рентгенометрические данные для метакаолина, кремниевой шпинели, и псевдомуллита в литературе отсутствуют, всвязи, с чем идентифицировать продукты распада каолинита не удалось.

Интенсивность линий X-фазы на диаграмме Ново-Райской глины много выше, чем на диаграмме Чоко-Булак, что обусловлено, вероятно, более высокой дефектностью решетки каолинита в Ново-Райской глине. В спектре глины Чоко-Булак линии X-фазы на

0,2° смещены в сторону больших значений **2θ** и имеют несколько иное соотношение интенсивностей.

По данным РФА основными кристаллическими фазами в глине Кара-Киче являются каолинит, кварц и содержится до 40% свободного кварца. При нагревании уменьшение концентрации кристаллического кварца, связано вследствие растворения его в жидкой фазе, который начинается при температуре 850°C, а после обжига при 1150°C содержание кварца снижается в 4-5 раз по сравнению с концентрацией его в массе. Переход низкотемпературной модификации кварца (β-кварц) в высокотемпературную (α - кварц) в данной системе, видимо, полностью обратим, т.к. линий других модификаций кварца (кристобалит, тридимит) на дифрактограммах образцов керамики после обжига не обнаружено.

Таким образом, установлено, что все анализируемое глинистое сырье является полиминеральным с доминированием каолинита. Физико-химические и технологические свойства глинистого сырья определяются не только содержанием и минеральным типом глинистой составляющей, но и степенью совершенства структуры глинообразующих минералов. Сравнение данных РФА по дисперсности частиц каолинита и индексу кристалличности Хинкли большинство местных глин ближе к каолинам, чем к пластичным глинам. Выявлена перспективность опробования в керамике глин месторождений Чоко-Булак и Кок-Мойнок, имеющих более высокое содержание каолинита, чем глина Кара-Кече.

Термообработка глин до температуры 600°C приводит к деструкции кристаллической решетки каолинита с образованием промежуточных фаз. Выявлено некоторые различия в температурной трансформации промежуточных фаз в интервале температур 600-950°C. Уточнены температура начала выделения в исследуемых глинах основной кристаллической фазы – муллита, температурные зависимости растворения кварца в расплаве аморфной фазы. Полученные результаты позволяют прогнозировать состав кристаллических фаз керамик и уточнять режимы их термической обработки.

### Список литературы

1. Минеральные ресурсы неметаллических полезных ископаемых Кыргызской Республики [Текст] // Справочник. – Бишкек: 1995. – 394 с.
2. Глины и каолин [Текст]. – М.: 1962. – 96 с.
3. Шатемиров К.Ш. Влияние солей на коллоидно-химические свойства лессов, глин и изделий на их основе [Текст] / К.Ш.Шатемиров. – Фрунзе: Илим, 1967. – 247 с.
4. Боркочев Б.М. Составы и свойства электрокерамики на основе местного сырья [Текст] / Б.М. Боркочев, А.М. Жердев // Вестник ОшГУ. – Ош: 2007, №2. - с.139-142.
5. Пащенко А.А. Физическая химия силикатов [Текст] / Под ред. А.А. Пащенко // А.А. Пащенко А.А. Мясников и др. – М.: Высшая школа. – 1986. – 368 с.
6. Горбачев Б.Ф. Минеральное сырье. Каолин [Текст]: Справочник // Б.Ф. Горбачев, Н.С. Чуприна – М.: Геоинформмарк, 1998. - 40 с.
7. Горелик С.С. Рентгенографический и электронно-микроскопический анализ [Текст] / С.С.Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.
8. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия [Текст] Я.С. Уманский и др. - М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
9. Качанов Н.Н. Рентгеноструктурный анализ (поликристаллов) [Текст] / Н.Н. Качанов, Л.И. Миркин. – М.: Машгиз, 1960. – 216 с.
10. Августинник А.И. Керамика [Текст] / А.И.Августинник. - Л.: Стройиздат, 1975. - 592 с.
11. Зальманг Г. Физико-химические основы керамики [Текст] / Г.Зальманг. – М: Госстройиздат, 1959. – 396 с.
12. Кингери У.Д. Введение в керамику [Текст] - М.: Стройиздат, 1967.- 498 с.