

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

хосил бўлиши тадқиқот натижалари асосида аниқланган. Масса асосан майда доначали, зич, бир текис структурага эга.

Ключевые слова: электрокерамика, фазообразование, композиция, обжиг, температура, структура, муллит, кварц, кристобалит, стекловидная фаза.

Проведено петрографическое исследование фазовых составов опытных образцов электрокерамических композиций на основе местного сырья и глиноземсодержащего отхода. В результате исследований установлено, что в опытных образцах, обожженных при температуре 1250-1350 °С появляются кристаллические фазы, такие как муллит, кварц, кристобалит и стекловидная фаза. Основная масса имеет мелкозернистую, плотную, однородную структуру.

Key words: electroceramics, phase formation, composition, firing, temperature, structure, mullite, quartz, cristobalite, vitreous phase.

A petrographic study of the phase compositions of prototypes of electroceramic compositions based on local raw materials and alumina-containing waste was carried out. As a result of the research, it was found that in the test samples fired at a temperature of 1250-1350 °C, crystalline phases appear - mullite, quartz, cristobalite and a glassy phase. The groundmass has a fine-grained, dense, homogeneous structure.

Р.И.Абдуллаева

– д.т.н., профессор ГУП «Фан ва тараккиёт»

В.С.Туляганова

– к.т.н., с.н.с., нач. отдела ГУП «Фан ва тараккиёт»

С.С.Негматов

– д.т.н., проф., академик АН РУз, научный руководитель ГУП «Фан ва тараккиёт» ТГТУ им. Ислама Каримова

Г.Ф.Валиева

–самостоятельный соискатель ГУП «Фан ва тараккиёт»

Ш.А.Аззамова

–базовый докторант ГУП «Фан ватараккиёт»

УДК 666.3.015.4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

А.М. Эминов, И.Р. Байжанов, М.Т. Боймуродова, Д.С. Джабберганов, М.У. Насиров

Введение. Физико-технические свойства алюмосиликатной керамики согласно многочисленным исследованиям определяются его структурой и фазовым составом. Оказывая направленное - воздействие на фазовый состав и структуру, можно получить алюмосиликатную керамику с улучшенными свойствами. Формирование структуры керамики происходит в процессе высокотемпературного обжига, как результат спекания и представляет собой гетерогенную систему, состоящую из кристаллической, газовой и стекловидной фазы, заполняющую промежутки между кристаллами.

Использование новых сырьевых материалов позволяет синтезировать алюмосиликатные керамики, структура которых отличается от структуры керамики классического состава. В связи с этим исследования в области образования алюмосиликатной керамики и изучения формирования структуры, определение фазового состава занимают важное место в науке о керамике.

Основная стадия технологии керамических материалов – спекание, в конечном итоге определяющее их структуру и свойства. Этот процесс протекает по твердофазному или жидкофазному механизмам. Наиболее часто

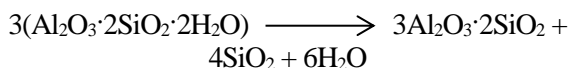
осуществляют жидкофазный синтез, при котором жидкая фаза не взаимодействует и реагирует с твердой фазой.

Большинство алюмосиликатных керамик, используемых для изготовления изделий различного технического и хозяйственного назначения, получают за счет взаимодействия образующейся при обжиге жидкой и твердых фаз.

Исходным сырьем алюмосиликатной керамики служат главным образом глинистые материалы, кварц, полевой шпат и различные минерализаторы. Изучение свойств и характера взаимодействия компонентов при высоких температурах позволяет установить физико-химические процессы, определяющие формирование структуры керамического материала.

Основной для понимания сложных физико-химических процессов при спекании алюмосиликатных материалов, в частности фарфора, являются результаты исследований, проведенных современными методами рентгенографии, инфракрасной спектроскопии, растр электронной микроскопии, нередко в сочетании с химическим анализом и рентгеновской флуоресценцией [1-3].

Полученные результаты и их обсуждение. Один из кристаллообразующих компонентов в структуре многих керамических материалов – каолинит, при термической обработке, претерпевающей сложные структурно-фазовые превращения. При обжиге каолинита происходит его дегидратация в области 550-650 °С, конечными продуктами являются муллит и кристобалит. Уравнение реакции разложения каолинита:



не отражает всей сложности происходящих процессов [2].

С помощью рентгеновского метода обнаружены аморфизированный каолинит при нагревании, и затем шпинель, выявлена ориентация их кристаллов. Более поздние исследования подтвердили и дополнили предложенную схему образования муллита из каолина.

Согласно [4], разложения каолинита при нагревании сопровождается разрывом связей Al – O – OH, изменением связей Si – O – Al, появлением Al^{+3} в четверной координации, на что указывает полоса в области 750 см^{-1} при 500-550 °С. Разрушению октаэдрической координации Al^{+3} отвечают кривые радиального распределения электронной плотности, построенные по данным высокотемпературного рентгеновского анализа (на них отсутствует максимум с расстоянием 0,194 нм, соответствующий связи Al–O). Одновременно наблюдалось увеличение длины связи Si – O.

В настоящее время по вопросу образования и структурного состояния каолинита существует единство взглядов. Однако дискуссионными остаются представления о степени аморфизации обезвоженного продукта с разделением на оксиды SiO_2 и Al_2O_3 , о составе образующейся шпинели (является ли она алюмосиликатной или чисто глиноземистой), о причине возникновения первого экзотермического эффекта.

По данным ИК спектроскопии и рентгенофазового анализа, большая часть кремнезема, выделяющегося при образовании муллита в процессе обжига каолинита, находится в аморфном состоянии. При повышении температуры до 1200 °С он кристаллизуется, причем сначала образуется смешанно-слоистая тридимит-кристобалитовая фаза, которая при повышении температуры стремится к упорядочению структуры по типу кристобалита. В интервале температур 1400-1500 °С аморфный кремнезем быстро растворяется [5].

Значительное влияние на высокотемпературные реакции каолинита оказывают примеси. В образцы каолинита с

упорядоченной и неупорядоченной структурами вводили CaO и K_2O в виде нитратов, перемешивали с помощью вибрмельницы в присутствии глиноземистых шаров и изопропилового спирта, затем сушили при 110 °С 24 часа. Первый экзотермический пик на кривых ДТА (20-1500 °С, скорость 10 град/мин) соответствует появлению центров кристаллизации, второй – при 1275 °С – является результатом быстрого роста кристаллов муллита за счет растворения – осаждения, способствующих образованию аморфной фазы, богатой SiO_2 . Третий экзотермический пик при 1460 °С отвечает кристаллизации и росту кристаллов кристобалита [6].

При введении добавок K_2O твердофазные реакции протекают по границам зерен метакристобалита с образованием соединения, реагирующего с аморфной фазой, и выделением модифицированного расплава. При этом процессе, соответствующем второму экзотермическому пику, в аморфную фазу, богатую SiO_2 , переходит K_2O , ускоряющий рост кристаллов муллита в случае более низкой температуры. И наконец, большое количество K_2O ускоряет кристаллизацию и рост кристаллов кристобалита, что в свою очередь обуславливает появление третьего экзотермического пика, сливающегося со вторым пиком. Муллитизация каолинита зависит от степени миграции различных катионов в кристаллическую решетку [7].

Установлено влияние силы связи между катионом и кислородом на образование муллита. Выход муллита увеличивается при обжиге в газовой среде – азоте, водороде, в вакууме или в водяных парах (по сравнению с обжигом на воздухе). Исследовано влияние природы примесей в каолинах различных месторождений на перекристаллизацию первичного муллита во вторичный и на спекаемость этих каолинов [8]. Из исходных каолинов прессовали образцы и обжигали их в электрической печи при 1200, 1300, 1400 °С. Более длительный обжиг в туннельной печи и восстановительная атмосфера в ней обусловили полное спекание образцов и образование в них жидкой фазы в большом количестве. С помощью электронно-микроскопического анализа показано, что в процессе обжига каолинит превращается в первичный муллит. Вторичный муллит в виде игл кристаллизуется из стекловидной фазы при охлаждении. В исключительно чистых каолинах образование вторичного муллита не наблюдается.

На образование муллита при обжиге глины значительно влияют минерализаторы – H_3BO_3 , MnO_2 , CaCl_2 , NaCl и RbCl [9]. По эффективности воздействия на выход муллита они располагаются

следующим образом: $\text{MnO}_2 > \text{H}_3\text{BO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{RbCl}$.

Минерализаторы значительно изменяют ход процесса, иногда вплоть до образования различных фаз – шпинели или муллита. Так, CaO способствует кристаллизации муллита, тогда как в присутствии MoO образуется шпинель [10].

Действие минерализаторов зависит от природы вводимого соединения: фториды щелочных элементов уменьшают выход муллита, сульфаты и хлориды этих элементов – увеличивают [11].

Добавки фторида и карбоната лития снижают температуру кристаллизации муллита до 550 °С. Аналогично действие фторида алюминия, введение которого в количестве 10 масс. % способствует образованию муллита уже при 660 °С. Интенсификация образования муллита в присутствии AlF_3 объясняется тем, что при 300 – 600 °С минерализатор взаимодействует с каолинитом, в результате SiO_2 выводится из керамики в виде соединения $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_3 (\text{OAlF}_2)_4$ и равновесие смещается в сторону кристаллизации муллита [12].

Влияние TiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O и K_2O , обычно присутствующих в виде примесей в каолините, на образование муллита рассмотрено в работе [13]. Муллит игольчатой формы кристаллизуется в результате вплавления SiO_2 из каолинита, при этом ряд природных примесей задерживается в его кристаллах. По мнению авторов, Fe_2O_3 – единственная добавка, которая образует с муллитом твердый раствор.

Выход муллита при 1000 °С возрастает при введении добавок [14]. Так, количество муллита, определенное с помощью рентгеновского анализа, в образцах, содержащих 20 мол.% добавок и прокаленных при 1000 °С в течение 90 суток, составляло из чистого каолина 8,7; с добавкой Li_2O – 16,5; LiF – 19,7; MgF_2 – 20,7 MgO – 22,5; CuF_2 – 27,7; CuO – 29,3 мол.%. Кинетические кривые образования муллита описываются уравнением Таммана:

$\alpha = A + B \lg t$, где α – выход муллита, мол.%; t – время, ч; A и B – константы. Значения A возрастают в порядке перечисления названных добавок от 5,1 до 20,8; константа B для каолина без добавок равна 1,5, для остальных образцов – в пределах 3 – 3,6. По достижении некоторого времени t , выход муллита останавливается на стабильном значении α_c .

Введение CaO также увеличивает выход муллита, но при этом температура второго пика сдвигается в сторону более высоких температур. При приближении к термодинамическому равновесию аморфная фаза в первичных зернах

аморфизированного каолинита обогащается вводимыми оксидами. Соответственно кристобалит, образующийся внутри первичных каолинитовых зерен, переходит в расплав. Увеличение количества добавок ускоряет растворение кристобалита. Если количество добавок, температура и продолжительность реакции достаточны, весь кристобалит растворяется, и конечный равновесный состав содержит только муллит и жидкую фазу, которая при охлаждении затвердевает в стекловидную фазу с возможным осаждением вторичного муллита. Степень превращений каолинита в муллит при обжиге каолина определена методом случайного баланса [15], с помощью которого оценено влияние 28 факторов, включающих 26 добавок минерализаторов. Найдено, что степень превращения возрастает с увеличением температуры обжига, времени выдержки, содержания добавок MgO , Cr_2O_3 , K_2CO_3 уменьшается с увеличением концентрации добавок CaF_2 , Na_2SiF_6 . Использованный метод позволил выделить два парных взаимодействия, влияющих на степень превращения, а именно (MgSO_4 с B_2O_3) и (MnO с P_2O_5).

Исследован [16] также механизм образования муллита в низкокачественном каолине (агальматолите), содержащем 15,1 серицита, 19,6 каолинита, 38,5 кварца и 26,0 масс.% пиррофиллита с добавкой 5,2 масс.% минерализатора LiF . Таблетки, спрессованные из порошка агальматолита с размером частиц менее 2 мкм, обжигали при 700 – 1200 °С в течение 90 суток. Установлена зависимость между количеством муллита и продолжительностью обжига. С помощью метода ДТА и рентгеновской дифракции показано, что реакция кристаллизации муллита в агальматолите с добавкой минерализатора при низких температурах происходит через стадию образования Al – Si – шпинелевиной фазы.

Заключение. Анализ результатов исследований позволил высказать следующие положения, имеющие практическое значение для производства фарфора; замедление процесса образования первичного муллита из каолинита приводит к кристаллизации в основном вторичного муллита, что понижает температуру спекания материала, но одновременно увеличивает вероятность его пережога. Для повышения содержания муллита в алюмосиликатной керамике большое значение имеет наличие его зародышей в исходном сырье, в связи с этим положительный эффект достигается введением в шихту фарфорового боя и обожженного каолина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Будников П.П., Геворкян Х.О. Обжиг фарфора. М.: Стройиздат. 1972. 111с.
2. Viswabaskaran F., Granam D., Balasubramanian M. Mullitisation behaviour of south Indian clays. *Ceramic International*, v.28, № 5, 2002, p. 557-564.
3. Эминов А.М., Кадырова З.Р., Эминов А.З., Эминов А.Ф., Байжанов И.Р. Исследование кинетики синтеза и особенности твердофазного образования муллита. Журн. «Новые огнеупоры». Москва, 2021, № 7, с. 16-21.
4. Мороз И.Х. Термические преобразования каолинита. Научн.техн.сб. Электротехнические материалы. 1983. № 7, с.13-16.
5. Мороз И.Х., Валеев Х.С. Изучение структурно-фазовых изменений, происходящих при вторичном обжиге каолинита, методами ИК-спектроскопии и рентгенографии. Журнал прикладной спектроскопии. 1976. Т.25. № 2. с.281-288.
6. Johnson S.M., Pask J.A., Moge J.S. Influence of impurities on high temperature reactions of kaolinite. *Amer. Ceram. Soc.* 1982. v. 65. № 1. P.31-35.
7. Павлов В.Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики. М.: Стройиздат. 1977. 240 с.
8. Schuller K.H. Kristallisation von Sekundermullite beim Brennen von Kaolin unterchiedliche hereinheit. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 1978. V.55. № 2. S. 52 – 55.
9. Chakravorty, A. K. Kaolinite-mullite reaction series: the development and significance of a binary aluminosilicate phase / A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh // *J. Am. Ceram. Soc.* - 1991. - Vol. 74, № 6. - P. 1401-1406.
10. Bulens M., Delmon B. The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers. *Clay and clay minerals*. 1977. V. 25. № 4. P.271-277.
11. Chandhuri S.P. Induced mullitization of kaolinite. *Trans. Brit. Ceram. Soc.* 1977. V. 76. № 5. P. 113 – 120.
12. Jocz B.P. The role of mineralizers in some processes of silicate chemistry. *Interceram*. 1980. V. 29. № 3. P. 392 – 397.
13. Johnson S.M., Pask J.A. Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and $Al_2O_3 - SiO_2$ mixtures. *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1982. V.61. № 8. P.838 – 842.
14. Oyamoda R., Sumi K. Mullitization of north Korean kaolin at 1000 °C. *Yogyokyo Kaishi. J. Ceram. Soc. Jap.* 1982. V.90. № 1044. P. 481 – 484.
15. Гипельман Е.Я., Попов А.Д., Касарькова В.Г. Определение муллитобразования добавок методом случайного баланса. Л., 1981. 29 с. – Деп. В ВИНТИ. 9.11.81. № 5159 – 81.
16. Oyamoda R. Образование муллита в агальмотолите с добавкой LiF. *Yogyokyo Kaishi. J. Ceram. Soc. Jap.* 1981. V.89. № 1027. P. 156 – 159.

Калит сўзлар: каолинит, дала шпати, кварц, минерализатор, бирламчи муллит, иккиламчи муллит, синтерлаш ҳарорати, куйдирилган каолин.

Мақолада турли минерализаторлар қўшилган алюмосиликатли керамика таркибида муллит кристаллари ҳосил бўлишини ўрганиш натижалари келтирилган.

Каолинитдан муллит ҳосил бўлиш жараёни секинлаштириш бирламчи муллитни иккиламчи муллитга қайта кристалланишига олиб келиши, бунинг натижасида материалнинг пишиш ҳароратини пасайиши аниқланди.

Ключевые слова: каолинит, полевой шпат, кварц, минерализатор, первичный муллит, вторичный муллит, температура спекания, обожженный каолин.

В статье приведены результаты исследования образования кристаллов муллита в структуре алюмосиликатной керамики с добавкой различных минерализаторов.

Установлено, что замедление процесса образования муллита из каолинита приводит к перекристаллизации первичного муллита до вторичного муллита, что понижает температуру спекания материала.

Keywords: kaolinite, feldspar, quartz, mineralizer, primary mullite, secondary mullite, sintering temperature, burnt kaolin.

The article presents the results of a study of the formation of mullite crystals in the structure of aluminosilicate ceramics with the addition of various mineralizers.

It was found that slowing down the process of formation of mullite from kaolinite leads to recrystallization of primary mullite to secondary mullite, which lowers the sintering temperature of the material.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокomпозитов

Р.И. Абдуллаева, В.С. Туляганова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, Г.Ф. Валиева, Ш.А. Аззамова. Петрографическое исследование фазового состава опытных образцов электрокерамических композиций.....	3
А.М. Эминов, И.Р. Байжанов, М.Т. Боймуродова, Д.С. Джабберганов, М.У. Насиров. Физико-химические процессы образования алюмосиликатной керамики.....	8
Д.Й. Хакимова, М.Э. Икрамова, Н.С. Абед, С.С. Негматов, А.Н. Бозоров. Исследование физико-химических свойств марганецсодержащих руд.....	12
Н.Б. Кадырова, А.А. Абдурахимов, Р.Ж. Эшметов, Д.С. Сагдуллаева, М.И. Карабаева. Изучение коллоидно-химических свойств полученных моющих средств.....	14
И.Б. Хакимов, З.Р. Обидов, А.Н. Тураев. Окисление сплава Zn22Al, легированного хромом.....	17
Б.К. Шайкулов, Ф.Н. Нуркулов, А.Т. Джалилов. Акрил ва азот саклаган органик мономерлар асосида олинган сополимерларни физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ этиш.....	21
С.Н. Асатов, А. Шодиев, Т. Халимжонов. Особенности условий восстановления трехокси молибдена водородом.....	24
Д.З. Эшметова, А.Н. Бобокулов, А.У. Эркакеев, М.С. Джандуллаева. Изучение некоторых физико-химических свойств системы Et ₂ NH-H ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	27
С.Т. Содиков. Геохимические особенности Жамской площади.....	30
О.Х. Расулов, А.А. Маматалиев, Ш.С. Намазов, Ф.А. Ибатов. Модифицированная известково-аммиачная селитра с добавкой сульфата аммония и реологические свойства её расплавов.....	36
Н.Т. Рахматуллаева, Ш.А. Муминжонов, А.Ш. Гиясов, С.М. Турабджанов, Л.С. Рахимва. Избирательное экстракционное извлечение меди (II) и комплексообразование её с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в органической фазе.....	40
К.К. Кадирбекова. Экспериментальные исследования фазового, химического состава и свойств покрытий на основе Zr-Nb.....	44
Н.У. Пулатова, О.С. Максумова. Таркибида турли функционал гурухлар тутган гетероциклик бирикмалар асосида сополимерлар синтези.....	47
У.А. Сафаев, П.Х. Расулева, З.Т. Карабаева, З.М. Агзамова. Новые возможности извлечения йода из пластовых вод с использованием ионогенных сорбентов.....	50
Х.А. Адинаев, З.Р. Қодирова. PbO-R ₂ O ₃ -SiO ₂ системаси асосида рангли шиша синтези ва физик-кимёвий хоссалари.....	53
С.К. Юсупов, Ф.М. Юсупов, Н. Ёдгаров, Г.А. Байматова, С.У. Халилов. Синтез новых вспенивателей для извлечения драгметаллов из углей.....	56

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

С.С. Негматов, Ш.В. Рахимов, К.М. Иноятгов, Н.О. Умирова, К.С. Негматова, Н.С. Абед, С.К. Имомназаров, Ё.С. Раджабов, М.А. Абдуразаков, Т.У. Улмасов, З.У. Махаммаджанов, Ш.А. Бозорбоев, С.У. Султонов. Влияние природы, вида и содержания органоминеральных наполнителей на адгезионную прочность при формировании покрытий.....	59
К.С. Негматова, Ш.В. Рахимов, Н.С. Абед, Н.О. Умирова, Т.У. Улмасов, К.М. Иноятгов, З.У. Махаммаджанов, Ё.С. Раджабов, М.А. Абдуразаков, С.К. Имомназаров, С.У. Султонов, Ш.А. Бозорбоев. Влияние вида, морфологии твердой поверхности субстрата -металлической подложки на адгезионную прочность полимерных покрытий.....	64
Дж.С. Файзуллаев, К.С. Негматова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова. Влияние ванадия на механические и эксплуатационные свойства свариваемой арматурной стали класса А500С.....	68
С.С. Негматов, Н.С. Абед, С.К. Имомназаров, Ш.А. Аликобилов, Н.О. Умирова, М.Б. Мухитдинов, Ш.В. Рахимов, Т.О. Камолов, Ё.С. Раджабов, Т.У. Улмасов. Исследование влияния содержания различных наполнителей на износостойкость и другие физико-механические свойства композиционных эпоксидных полимерных материалов.....	72
С.С. Негматов, Т.О. Камолов, Ф.М. Наврузов. Исследование релаксационных и резонансных максимумов взаимопроникающих систем (впс) на основе эпоксициановых полимеров и полиуретановых эластомеров.....	77
Н.Х. Бозорова, Ж.Х. Асомов, М.А. Иброхимов, Э.Р. Тураев. Обработка полипропилена различными наполнителями и улучшение его физико-механических свойств.....	80
Г.Э. Эшдавлатова, М.Р. Амонов. Физико-механические и колористические свойства набивных тканей загущенными полимерными композициями.....	83
С.С. Негматов, Н.С. Абед, М.Э. Икрамова, А.Х. Аликулова. Нефт махсулотларининг зичлигини аниқловчи воситаларни калибрлашда фойдаланиладиган суоқликларнинг стандарт намуналарини яратиш.....	86

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

С.С. Негматов, Д.К.Холмуродова, Д.Ш. Киямова, Н.С. Абед. Кўмир брикетларининг шаклланиш жараёнини ўрганиш.....	89
Х. Ахмедов, Ж.М. Бекпулатов, М.М. Якубов, Ш.Н. Асиров, Ш.Ш. Пардаев. Исследование и разработка флотационной схемы обогащения руд месторождения кокпатас.....	91
Ф.А. Хамдамова, О.С. Максумова. Акриламид ва марганич асосида олинган бирикманинг мономерини кристал ва молекуляр тузулиши.....	94
J.B. Sunnatov, N.K. Qarshiyev, Sh.M. Munosibov, X.R. Xaydaraliyev, M.M. Yakubov. Kobalt- nikelli keklarni qayta ishlashning zamonaviy texnologiyalarini tadqiq qilish.....	96