

Хімічний аналіз силікатів і кераміки - Хімія

Зміст

Введення

Характерні властивості глин

Хімічний склад легкоплавких глин

Перетворення при випалюванні вогнетривких і тугоплавких глин

Мінерали вогнетривких і тугоплавких глин

Зміни, що відбуваються при нагріванні глинистих мінералів

Фазові перетворення, що відбуваються при випалюванні глин

Особливості перетворення кремнезему

Особливості утворення і розвитку муллита при випалюванні глин

Список використаної літератури

Введення

Цегла є найстародавнішим будівельним матеріалом. У Біблії є згадка про цеглу як про будівельний матеріал вже стосовно до часів розселення людей відразу після Великого Потопу, тобто на зорі свідомої історії людства. "І сказали один одному: наробимо цегли, і добре вогнем. І сталася цегла замість каменів." (Старий Заповіт. Буття. Гл. 11-3). Хоча аж до нашого часу найширше поширення мав у багатьох країнах невипалені цегла-сирець, часто з додаванням в глину різаної соломи, застосування в будівництві обпаленої цегли також сходить до глибокої старовини (споруди в Єгипті, 3-2-е тисячоліття до н.е.). Особливо важливу роль грав цегла в архітектурі Месопотамії і Стародавнього Риму, де з цегли (45x30x10) викладали складні конструкції, у тому числі арки, склепіння і т.п. Яскравим прикладом використання цегельного будівництва в Росії часів Іоанна 3 стало будівництво стін і храмів Московського Кремля, яким завідували італійські майстри. "... І цегляну піч влаштували за Андроніковим монастирем, в Калітнікове, в чому ожігаючих цегла і як робити, нашого Російського цегли вже так продолговатее і твердіше, коли його потрібно ламати, то водою розмочують. Вапно ж густо Мотика повеліли заважати, як на ранок засохне, то і ножем неможливо

расколупіть. " До 19-го століття техніка виробництва цегли залишалася примітивною і трудомісткою. Формували цегла вручну, сушили тільки влітку, обпалювали в підлогових печах-тимчасових будівлях, викладених з висушеної цегли-сирцю. У середині 19-го століття були побудовані кільцева обпалювальна піч і стрічковий прес, що зумовили переворот в техніці виробництва цегли. В цей же час з'явилися глінооброблюючі машини бігуни, вальці, глином'ялки. У наш час більше 80% всього цегли виробляють підприємства цілорічної дії, серед яких є великі механізовані заводи, продуктивністю понад 200 млн. Шт. в рік.

Історія цегли налічує вже кілька тисячоліть. Найдавніші предмети з обпаленої глини знайдені на стоянці древнекаменного віку (палеоліту) у Словаччині, вік їх складає 25 тисяч років. Термін «кераміка» позначає вироби з обпаленої глини. По-грецьки «керAMOS» - глина. Колись у древніх Афінах майстра - гончарі жили компактно в одному з районів міста. Цей район став називатися афінянами «Керамік», і з тієї пори за якими речами, виготовленими з глини та пройшли випал у вогні або багаття, закріпилася назва «кераміка». Крім горщиків, другим найважливішим продуктом гончарного ремесла був усім нам добре знайомий цегла. На Стародавньому Сході цеглу носили своєрідну форму глиняних пляшок і нагадували сучасні, всім відомі батони білого хліба.

У стародавній Русі виробництво цегли почалося в X ст., Що пов'язано з впливом візантійської культури. Найбільш масово будівельну цеглу стали застосовувати з кінця сторіччя. В результаті хрещення Русі в 988 році зі священиками з Візантії приїхали і будівельники, які привезли секрет виробництва цегли. Здавна був вироблений особливий стандарт цегли. Справа в тому, що для більш міцного зв'язку в кладці треба класти цеглу вздовж і впоперек один до одного як 1: 0, 5: 0, 25-0,3. Російський цегла другої половини XIX століття зазвичай важив близько 10 фунтів (фунт-410 грам), або порядку 4,1 кг. І мав розміри 26-27 x 12-13 x 6-7 см (приблизно 6 на 3 на 1,5 вершкове; в одному вершку 4,44см) Такі габарити має будівельну цеглу багатьох

цивільних і культових споруд Коломни. Збудованих в кінці XIX-початку XX ст

Вироблення і продаж цегли йшла тисячами й десятками тисяч штук. Головне, що рухало виробництво цегли, робило привабливим для будівельників і давало максимальний прибуток, - гарна якість цегли і максимальна дешевизна одержуваного цегли. Тому першою вимогою до будь-якого цегельного заводу була наявність глини на самому його місці, щоб не витратити гроші на її перевезення. Родовище має бути дуже велике, тому виробництво цегли вимагає великої маси матеріалу. Нарешті, родовище повинно було легко розроблятися найпростішими прийомами (вскопка лопатами). Зазвичай це неглибоко залягають глини, багаті піском, що містять залізо, калій, вапно, тому порівняно легкоплавкі і легко спекаючі при випалюванні. Можна сказати, що зовсім непридатні тільки глини з домішкою каменю-мергелю. Основна вимога до глини - її досконала однорідність. Знання про історію появи цегли, його технічно-правильного виробництва це те, без чого не буде хорошого будівельної цегли.

Характерні властивості глини

Глинами називається група поширених в природі осадових гірських порід, складених різними глинистими мінералами - водними алюмосилікатами - з шаруватою кристалічною структурою. Найважливішими глинистими мінералами є каолініт $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, монтморилоніт $Al_2O_3 \cdot 0,4 SiO_2 \cdot nH_2O$ та ін. Глинисті мінерали визначають основну особливість глини - утворювати з водою пластичне тісто, здатне в процесі висихання зберігати надану йому форму і після випалу набувати властивостей каменю.

До найважливіших властивостей глини належать пластичність, повітряна усадка і вогнева усадка, вогнетривкість і колір черепка після випалу.

Пластичністю глини називається здатність глиняного тіста під дією зовнішніх сил приймати задану форму без утворення тріщин і стійко зберігати її. Природні глини містять різні домішки, наприклад кварц, кальцит, слюди,

сполуки заліза та інші. Домішки знижують пластичність глин тим більшою мірою, чим вище їх зміст. Пластичність глин підвищується зі збільшенням кількості води в глиняному тісті, але до певної межі, понад якого глиняне тісто починає втрачати удобоформуемость (прилипає до поверхонь гліноперерабативаючих машин). Чим пластичніше глини, тим більше вони вимагають води для отримання удобоформуемого глиняного тіста.

Глинисті мінерали при змочуванні глин водою набухають внаслідок того, що поглинається ними вода розташовується між окремими верствами їх кристалічних решіток, при цьому міжплощинні відстані решіток значно збільшуються. При сушінні глин відбувається зворотний процес, що супроводжується усадкою.

Повітряної усадкою (лінійної або об'ємної) називається зменшення лінійних розмірів і об'єму зразка з глиняного тіста при висиханні. Повітряна усадка тим більше, чим вище пластичність глини.

При випалюванні глин після видалення гігроскопічної вологи і вигорання органічних домішок відбувається розкладання глинистих мінералів. Так, каолінит при температурі 500-600 ° C втрачає хімічно зв'язану воду, при цьому процес протікає з повним розпадом кристалічної решітки і утворенням аморфної суміші глинозему Al_2O_3 кремнезему SiO_2 . При подальшому нагріванні до температур 900-950 ° C виникають нові кристалічні силікати, наприклад муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, а також утвориться деяка кількість розплаву (рідкої фази) за рахунок плавлення найбільш легкоплавких мінералів, що входять до складу гартованих глиняних мас.

Чим більше у складі глин окислів-плавнів Na_2O , K_2O , MgO , CaO , Fe_2O_3 , тим нижче температура утворення рідкої фази. У процесі випалу під дією сил поверхневого натягу рідкої фази тверді частинки випалювального матеріалу зближуються і обсяг його зменшується, тобто відбувається вогнева усадка. Вогневої усадкою (лінійної або об'ємної) називається зменшення лінійних розмірів і об'єму висушених глиняних зразків в процесі випалу.

Перехід глиняних мас при випалюванні і наступному охолодженні в каменеподібний тіло обумовлений зчепленням частинок в результаті дифузних процесів, що призводять до виникнення нових кристалічних силікатів за рахунок Топохімічеськіє реакцій, і утворенням склоподібного розплаву, що зв'язує окремі більш вогнетривкі зерна в міцний монолітний черепок.

Процес ущільнення глиняних мас при випалюванні прийнято називати спеканием. Температура випалу, при якій водопоглинання обпаленого виробу становить $5^\circ / \text{о}$, приймається за початок спікання глин. Температурний інтервал між вогнетривкістю і початком спікання називається інтервалом спікання глин. Його величина залежить від складу глин: чисті каолінітові глини мають інтервал спікання більше 100°С , присутність у складі глин кальциту CaCO_3 зменшує їх інтервал спікання. При виробництві щільних керамічних виробів можна використовувати тільки глини з великим інтервалом спікання.

Вогнетривкість глин залежить від їх складу, і у чистого каолініту вона дорівнює 1780°С . За огнеупорности глини підрозділяються на вогнетривкі з огнеупорностью більш 1580°С , тугоплавкі з огнеупорностью $1350\text{-}1580^\circ \text{С}$ і легкоплавкі з огнеупорностью менш 1350°С .

Для отримання керамічних будівельних матеріалів використовують переважно легкоплавкі (цегляні) глини, що містять значну кількість кварцового піску, сполук заліза та інших плавнів.

Колір глиняного черепка після випалу залежить від складу глин, і зокрема від присутності в них оксидів заліза. З'єднання заліза забарвлюють керамічний черепок в червоний колір при випалюванні в окислювальному середовищі і в темно-коричневий або чорний - при випалюванні в відновній середовищі. Інтенсивність забарвлення підвищується зі збільшенням вмісту в глині Fe_2O_3 .

Хімічний склад легкоплавких глин

Глина складається з хімічних сполук алюмінію, кремнію, заліза, титану, кальцію, магнію, натрію, калію у вигляді оксидів, солей і ін. В глинах містяться також деяку кількість органічних речовин і вода. Содержаніє найважливіших оксидів, що входять до складу легкоплавких глин, знаходиться у таких межах (у%): кремнезему SiO_2 - 60-80; глинозему Al_2O_3 разом з окисом титану TiO_2 -5-20; окису заліза Fe_2O_3 разом з закисом заліза FeO -3-10; окису кальцію CaO -0-25; окису магнію MgO -0-3; окислів лужних металів Na_2O - K_2O -1-5.

Кремнезем - окис кремнію SiO_2 перебувати в глинах у зв'язаному і вільному станах: пов'язаний кремнезем входить до складу глиностворюючих мінералів, вільний представлений у вигляді кварцового піску і тонких пилоподібних частинок (шлюфа). Кварцевий пісок в значно кількості засмічує глину і знижує її пластичність. Зі збільшенням кількості піску зменшуються усадка виробів і їх механічна міцність. Крім того, вироби при великому вмісті кремнезему можуть в процесі випалу збільшуватися в об'ємі за рахунок перетворень кварцу в інші модифікації (різновиди).

Глинозем Al_2O_3 перебувати в глині в зв'язковому стані, беручи участь у складі глиностворюючих мінералів і слюдянистих домішок. Він є найбільш тугоплавким оксидом. З підвищенням вмісту глинозему, як правило, підвищується пластичність глини, зростає міцність сформованих, сухих і обпалених виробів, збільшується їх вогнетривкість.

Двоокис титану TiO_2 міститься в найбільшій кількості до 1,5% і додає обпаленій виробу забарвлення зеленуватих тонів; інтенсивність залежить від співвідношення з іншими оксидами.

Окис заліза Fe_2O_3 міститься в глинах головним чином у складі домішок і надає глинам після випалу переважно червонуватий колір; при вмісті від 3% і більше при відновної середовищі окис заліза помітно знижує температуру випалу виробів, перетворюючись на закисні форми.

Окис кальцію (вапно) CaO і окис магнію (магнезія) MgO входить звичайно до складу карбонатних порід - вапняку, кальцити, доломіту і

присутній у глині у вигляді вуглекислого кальцію CaCO_3 і вуглекислого магнію MgCO_3 . Утворюється в процесі випалу виробів окис кальцію під впливом вологи повітря превращається в гідрат окису кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і, збільшуючись в обсязі, руйнує вироби. Вплив окису магнію менш значно. Окис кальцію впливає також на забарвлення одержуваних виробів і надає їм жовтий або рожевий колір. Наявність окису кальцію в тонкораспилённом стані робить сировину менш чутливим до сушіння, тобто зменшує трещинообразование.

Оксиди лужних металів (Na_2O і K_2O) є плавнями, знижують температуру випалу і надають керамічному черепку більшу міцність. Високий відсоток їх, особливо K_2O , свідчить про значному вмісті слюди і гідрослюди в глинах. Вони входять до складу глиностворюючих мінералів, але в більшості випадку присутні в домішках у вигляді розчинних солей. При сушінні виробів останні мігрують (проникають) по капілярах на їх поверхню, а після випалу спікається з черепком, утворюючи на зовнішній поверхні виробу білясті нальоти, що псує колір черепка. Оксиди лужних металів послаблюють барвник дію Fe_2O_3 і TiO_2 .

Хімічний склад глин є їх основною характеристикою і значною мірою визначає їх промислове значення.

Залежно від мінерального складу глиниста сировина підрозділяють на групи, зазначені ГОСТ 9169-75 *

Найменування груп Переважаючі мінерали (св. 50%)

Каолінітові Каолініт

Гідрослюдисті гідрослюда

Монтморилонітові Монтморилоніт

Гідрослюдисті-каолінітові гідрослюда, каолініт

Монтмориллонита-каолінітові Монтморилоніт, каолініт

Монтмориллонита-гідрослюдисті Монтморилоніт, гідрослюда

Полімінеральні

(Смешанослойные) Містять три і більше глинистих мінералу

Перетворення при випалюванні вогнетривких і тугоплавких глин

Мінерали вогнетривких і тугоплавких глин

На підставі наявних в даний час даних про будову глинистих мінералів і склад їх можна класифікувати таким чином.

Каолінітові мінерали. До цієї групи мінералів відносять каолінит, накрит і Діккі із загальною структурною формулою $Al_4(OH)_8 \cdot [Si_2O_5]$, чому відповідає теоретичний склад (%): 46,6 SiO₂, 39,48 Al₂O₃, 13,92 H₂O. Сюди відносять також галлуазит і аллофан, хоча хімічний склад їх відрізняється від приведеної формули.

Гідрослюди (иллитом). Група гідрослюд або иллитом включає мусковітові мінерали зі структурною формулою $(K, H_3O) Al_2(OH)_2 \cdot [Al Si_3 O_{10}] \cdot nH_2O$, гідробіотітові $(K, H_3O) (Mg Fe) (OH)_3 \cdot [Al Si_3 O_{10}] \cdot nH_2O$.

Група монтмориллонита. Сюди входить ряд схожих за структурою набухаючих мінералів: монтмориллонит $Al_2(OH)_2 [Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$, бейделліт $(R_2H_3O) Al_2(OH)_2 \cdot [AlSi_3O_{10}] \cdot nH_2O$, а також різновиди монтмориллоніта- нонтроніт, сапоніт, медомоніт, Гектор, клеоліт. Серед мінералів групи монтмориллоніту відомо близько двадцяти різних назв.

Група хлорита. Серед глинистих утворень Найбільш розповсюджений шамозит зі структурною формулою $Fe_5 Al(OH)_8 \cdot [AlSi_3 O_{10}] \cdot nH_2O$. Такі мінерали цієї групи, як сепіоліт, палигорськіт, - рідкісні складові частини глинистих образів. Кристалічні решітки глинистих мінералів мають складний характер. Їх структура складається двома одиницями. Одна структурна одиниця складається з двох шарів щільноупакованих атомів кисню і чи гідроксилів з катіоном алюмінію в центрі, що знаходиться на рівній відстані від шести атомів кисню або гідроксилів. Нормальна відстань між атомами кисню становить близько 2,6 А, а між гідроксильом - зазвичай 3А. Простір, доступний для атома в октаедричній координації, становить близько 0,61А. Товщина цієї структурної одиниці в структурах глинистих мінералів дорівнює 5,05А. Друга структурна одиниця утворена кремнекислородних тетраедрами. У центрі кожного тетраедра розташований атом кремнію,

однаково віддалений від чотирьох атомів кисню або гідроксильов. Кремнекислородні тетраедри згруповані таким чином, що створюють гексагональну сітку, яка нескінченно повторюється і утворює лист $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$. Тетраедри розташовані так, що всі їхні вершини звернені в одну сторону, а підстави лежать в одній і тій же площині. Відстань між атомами кисню в кремнекислородним тетраедра становить $2,55\text{Å}$, а простір, доступний для атома тетраедричних координації, - $0,55\text{Å}$. Товщина цієї структурної одиниці в структурі глинистих мінералів дорівнює $4,93\text{ Å}$.

Каолініт Хімічний склад $\text{Al}_4[\text{Si}_4, \text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Структура каолініту в загальних рисах була розроблена Паулінг. Як і всі глинисті мінерали, каолініт - шаруватий силікат, побудований з накладених один на інший шарів. Кожен структурний шар каолініта складається з двох елементарних шарів - кремнекислородного тетраедричного і алюмокисневі октаедричного, зчленованих в один шар так, що вершини октаедрів примикають до вершин тетраедрів. Каолініт характеризується правильним чергуванням шарів з періодом близько 7Å . На діаграмах дифракції рентгенівських променів присутні сильні рефлексії $7,1$ і $3,5\text{Å}$, зникаючі при температурі нагріву зразка 450°C . Експериментально встановлено, що для каолініту характерні незначні ізоморфні заміщення. Іон кремнію може частково заміщатися іоном алюмінію, рідше - іони заліза. Спостерігається також невелика ступінь заміщення алюмінію залізом або титаном. Кристалличність каолініта добре виражена в його габітус у вигляді шестикутних пластинок помітною товщини з кутом між гранями $106-140^\circ$. Описані також погано окристалізованої каолінітові мінерали. У погано окристалізованої каолініта міжплоскостне відстань кілька більше - $7,15-7,2\text{Å}$ і відповідний йому рефлекс гірше виражений у порівнянні з добре окристалізованої мінералом, що дозволяє припускати існування деякої кількості межслоєвої води між силікатними шарами. Дані дегідратації підтверджують присутність такої води. В літературі є вказівки на те, що в глинах каолініт може бути присутнім в різних модифікаціях починаючи від каолініту, в якому майже всі елементарні по осі b , до каолініту

в якому зміщені тільки окремі елементарні шари. За ступенем досконалості структури виділені три групи каолініту: досконала, строгий період С; проміжна, не зовсім строгий період С; недосконала, що не строгий період С.

Накрит і Діккі. Вони мають структурні одиниці, схожі зі структурними одиницями, якими складний каолінит. Однак від каолініту вони відрізняються способом накладення силікатних шарів. Накрит і Діккі рідко зустрічаються в глинах і практичного знання не мають. У СРСР ці мінерали були виявлені в осадових породах Карагандинського басейну і Печорського вугільного розрізу.

Галлуазіт. Цей мінерал має структурну формулу $Al_4(SiO_5)_n(OH)_{8 \cdot 4n} \cdot 4nH_2O$. Як видно за хімічним складом, галлуазіт відрізняється від каолініту великим вмістом води. Прожарений при 200-300°C галлуазіт має таке ж вміст води, як і каолінит; його називають метагаллуазітом. Межплоскостне відстань галлуазіта одно 10,1А, а метагаллуазіта-7,2А. Проміжок товщиною 2,9 А необхідний для розміщення додаткових молекул H_2O , що входять у формулу галлуазіта. При обробці галлуазіта надмірною кількістю органічних рідин шари молекул води заміщуються шарами органічних рідин, що супроводжується зміною базального міжплоскощинних відстані від 10,1 до 11А залежних від характеру органічних молекул. Це може служити важливим діагностичним ознакою, зокрема, якщо галлуазіт міститься в суміші з каолінітом. Галлуазіт складається з безладно накладених один на інший каолінітних шарів. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що галлуазіт може зустрічатися у вигляді трубчастих індивідів. Згідно з даними, зовнішній діаметр трубок галлуазіта коливається в межах 0,04 - 0,09 мкм і в середньому дорівнює 0,07 мкм. Середня товщина трубок близько 0,02 мкм. Довжина їх може досягати декількох мікрометрів. Дослідженнями галлуазіта Міхаловецького родовища (Східна Словаччина) було виявлено, що в природному вигляді він складається з частково дегідратованих кристалів трубчастої форми розміром 0,5-1 мкм і великої кількості уламків кристалів, які

втратили цю форму. Кристалічній решітці галлуазіта, так само як і каолініту, не властиві заміщення.

Слюди (гідрослюди). Гідроліз слюд, безперервно відбувається в ґрунтах і глинах, призводить до утворення різних гідрослюд. У зв'язку з широким розповсюдженням слюдоподібних мінералів було запропоновано назвати зти глинисті мінерали иллитом. Ця назва пропонували не для будь-якого певного мінералу, а як загальний термін для позначення глинистого мінералу, що належить групі слюд. Структурна одиниця слюди являє собою поєднання двох зовнішніх тетраедричних кремнекислородних шарів і одного октаедричного, укладеного між ними. Вершини тетраедрів зовнішніх кремнекислородних шарів цієї структурної одиниці повернені до центру її і пов'язані з октаедричним шаром в елементарний шар шляхом відповідного заміщення гідроокислов атомами водню. У слюдах деяка частина атомів кремнію завжди заміщена алюмінієм, в результаті чого виникає негативний заряд, який врівноважується іонами калію, що розташовуються між елементарними шарами в гексагональних пустотах поверхні кисневого шару. Сусідні шари накладаються один на інший таким чином, що іон калію відстоїть на рівній відстані від 12 атомів кисню по шести в кожному шарі. Межплоскостное відстань слюд становить приблизно 10А.

В результаті гідролізу слюда поступово переходить в гідрослюда, яка, вивітрюючись, перетворюється в кінцевому рахунку в каолінит або монтмориллонит. Внаслідок цих перетворень утворюється ряд гідрослюд: гидромуськовіт, гідропарагоніт, вермикуліт, глоуконіт і гідробіотіт. Гідрослюди за своїми структурними та фізико-хімічними властивостями як шаруваті силікати з триповерхових шарів займають проміжне положення між слюдами і монтмориллонитом. Важливим фактором, що визначає це проміжне становище, є вміст у них калію і води. Катіони калію розташовуються між силікатними шарами. За існуючими уявленнями, від їх кількості залежить міцність зчеплення шарів, яка є більшою у слюд і найменшою у монтмориллонитов. Надмірне в порівнянні з необхідною структурною схемою

гидрослюд кількість H_2O , згідно, представлено іонами оксонія H_3O^+ , який за своїм розташуванням і ролі аналогічні катионам калію. Уявлення про структуру гидрослюд носять загальний характер, що пов'язано з їх високою мінливістю.

Монтморилонітові мінерали. Хімічний склад. Непостійний; значною мірою залежить від змінного вмісту води. Приблизний склад: оксид магнезії (MgO) 4-9%, окис алюмінію (Al_2O_3) 11-22%, окис заліза (Fe_2O_3) 5% і більше, вода (H_2O) 12-24%; крім того, в мінералі присутній окис калію (K_2O), окис натрію (Na_2O) і окис кальцію (CaO) (до 3,5%). Хімічна формула $m \{Mg_3 [Si_4O_{10}] \cdot [OH]_2\} \cdot p \{(Al, Fe?)_2 [Si_4O_{10}] \cdot [OH]_2\} \cdot nH_2O$. Серед мінералів належачи- щих до групи монтморилоніту, відомо багато різновидів. Деякі дослідники застосовують для позначення всієї групи мінералів, що мають структуру монтмориллоніта і відповідають по складу його загальній формулі, термін «монтмориллоноід». Цей термін згодом використовували також інші дослідники. Найбільш важливі представники цієї групи - монтморилоніт, бейделліт і нонтроніт. Згідно з уявленнями, структура монтмориллоніта складається двома шарами тетраедричних кремнекислородних шарами, розділеними в центрі октаедричних алюмокисневі шаром. Всі вершини тетраедрів повернені в одному напрямку до центру шару. Тетраедричних і октаедричні листи пов'язані так, що вершини тетраедрів кожного кремнекислородного шару і один з гідроксильних шарів октаедричного листа утворюють загальний шар. Спільними для тетраедричного і октаедричного шарів є атоми кисню замість гідроокислов. Ці шари нескінченні в напрямках а і б і накладаються один на інший в напрямку с. У міжшарових проміжках монтмориллонітов міститься непостійне кількість води. Цим обумовлений нестрогий період повторюваності шарів, близьке до 14А. Заміщення обмінних іонів, термічна обробка і насичення багатоатомних спиртами змінюють період повторюваності шарів від 10 до 28,4 А.

Серед мінералів монтмориллонітової групи особливе місце займає бейделліт. Бейделліту свойственномаксимальное изоморфное заміщення

кремнію тетраедричних шарів алюмінієм. На підставі результатів рентгенівських досліджень вважають, що бейделліт складається з двоверхових каолінітних і триверхових монтмориллонітових шарів, пов'язаних між собою. Нонтроніт за складом змінюється від железосодержащего монтмориллоніта до мінералу, в якому Fe²⁺ є переважаючим компонентом в октаедричній позиції кристалічної решітки.

У Монтмориллоніт алюміній гідраргілітового шару може заміщати Fe²⁺, Cr³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Li, в результаті чого утворюється ряд різновидів монтмориллоніта.

Смешаннослойние мінерали. Багато глини складені декількома глинистими мінералами, утворюючи суміші, які можуть мати різну природу. Така суміш може складатися з окремих глинистих мінералів без будь-якої переважної геометричній орієнтування частинок по відношенню один до одного. Інший тип суміші - тісна переслаивание шаруватих глинистих мінералів, причому окремі шари мають товщину одного або декількох шарів. Виникнення цих змішано - шарових структур викликано схожістю елементарних шарів різних глинистих мінералів, причому кожен елементарний шар складається з листів кремнекислородних тетраедрів і щільно упакованих октаедричних листів, побудованих з атомів кисню і гідроксильних груп. Тому можливе існування змішано - шарових структур настільки ж стабільних, як і структур, складених шарами одного типу.

Виділяють три можливих типи смешаннослойних структур: впорядковані шари різної природи, наприклад А і В, перешаровуються за певним законом. При найбільш простому законі спостерігається переслаивание типу АВ АВ АВ ...; невпорядковані - перешаровуються компоненти розташовуються безладно; з відокремленням перешаровуються пакетів, кожен з яких в свою чергу може бути смешаннослойной структурою.

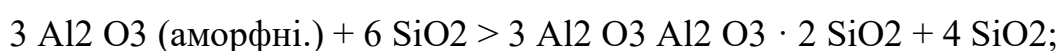
У літературі описаний упорядоченний смешаннослойний вермикуліт - пірофіліт, хлорит-вермикуліт, хлорит-монтмориллоніт і ряд інших.

Зміни, що відбуваються при нагріванні глинистих мінералів

Каолініт. На кривій нагрівання каолініту є чотири термічних ефекту: один ендотермічний при 450-600 °С і три екзотермічних при 900-950, 1150-1300, і 1210-1320 °С. У деяких породах зустрічається каолинит з максимумом ендотермічного ефекту близько 700°С - результат сумарного впливу досконалості структури кристалів і стопкообразності їх зростків. На кривих нагрівання деяких вітчизняних вогнетривких глин максимум ендотермічного ефекту спостерігається при 600-660°С. Ендотермічний ефект обумовлений дегідратацією каолініту. З цього питання існує повна згода дослідників. Однак про продукти дегідратації каолініту існують різні думки. Ряд авторів вважає, що при зневодненні каолинит розпадається на оксиди. За даними, після дегідратації утворюється Метакаолін, в якому збережені зв'язки між алюмінієм і кремнієм. Дослідження показують, що збереження зв'язків між алюмінієм, кремнієм і киснем після дегідратації цілком можливо. Це доводиться тим, що після втрати води глинисті мінерали здатні знову гідратованих. У роботі показано, що Метакаолін зберігає правильну структуру в двох вимірах а і b, але втрачає правильне розташування шарів в третьому вимірі. Таким чином, шарувата структура каолініту в Метакаолін зберігається, хоча і в дещо видозміненій формі. Електронно - мікроскопічні дослідження показують, що після зневоднення зберігаються деяка ступінь кристалічності і що Метакаолін пов'язаний структурної наступністю з вихідним матеріалом. Ще В. І. Вернадський встановив, що при дегідратації глиниста речовина перетворюється на ангідрид без розпадання на вільні оксиди. Він же вказував і на ту обставину, що каолинит після дегідратації набуває щільність суміші вільних оксидів (3,08 г / см). З кристаллохімічної точки зору неможливо уявити собі, що в процесі зневоднення складної шаруватої структури відбувався повний розпад на вільні оксиди, тим більше що в цій структурі ще зберігаються сліди води і при більш високих температурах. Таким чином, більшість дослідників вважає Метакаолін проміжною фазою при переході в процесі нагрівання каолініту в муліт. Однак через складність дослідження цю фазу представляють різному. Вважають, що в Метакаолін атоми алюмінію

мають четвертну координацію до кисню і переходять в шестерную після нагрівання до 1024°C. Метакаолін має видиму аморфну структуру, але загальний контур кристалічної будови зберігається. Для метакаолініта характерно, що дегідратація не супроводжується підвищенням сорбційної здатності. Згідно з дослідженням, сітка кремнекислородних тетраєдрів решітки каолініту залишається в Метакаолін в значній мірі незмінною, її спотворене, яка спостерігається в решітці каолініту, зберігається і може при дегідратації збільшуватися. При нагріванні каолінита вище 700°C спостерігається перший екзотермічний ефект з максимумом приблизно при 925°C. В відміну від ендотермічного екзотермічний ефект лежить в досить вузькому інтервалі температур - 900 - 950°C. З приводу причини першого екзотермічного ефекту думки суперечливі. Вважають, що при температурі зазначеного екзотермічного ефекту утворюється ? - Al₂O₃. видвігається точка зору, згідно з якою в серії перетворень каолініт - мулліт відбувається освіта не шпінелі ? - Al₂O₃, а шпінелі алюмосилікатного складу Al₄Si₃O₁₂. Ця точка зору знайшла визнання і підтвердження. Однак гіпотеза освіти алюмосилікатної шпінелі зустрічає заперечення. У Метакаолін у зв'язку з наявністю-ем залишкової води в алюмогідратних комплексах відбувається затримка освіти мулліта з - за кристалізації ? - Al₂ O₃ та відділення аморфного SiO₂. Алюмосилікатна шпінель, мабуть, не утворюється.

У роботах відкидають можливість утворення ? - Al₂ O₃, тому кристалізація ? - Al₂ O₃ відбувається в значному інтервалі температур, і настільки великий тепловий ефект не може бути викликаний утворенням метастабільної фази при температурах, близьких до верхньої температурі її стійкості. Відповідно до точки зору, екзотермічність викликається перебудовою катіонів алюмінію з четвертого координації в шестерную і є проявом надлишкової вільної енергії нестійкою структури Метакаолін-та. Перший екзотермічний ефект зв'язується також з утворенням мулліта або силліманіта за схемами:





Однак утворення муллита і силліманита мало ймовірно, тому тривалі дифузійні процеси типу кристалізації і мінералоутворення не можуть викликати швидкого тепловиділення. Теплота освіти муллита з метакаолініта в 30 разів і більше перевищує теплоту екзотермічного ефекту. Теплота утворення силліманита в 7 разів перевищує теплоту цього ефекту. Слідом за першим екзотермічним ефектом на термограмме каолініта спостерігається другий при 1150 - 1300°C і третій при 1210 - 1320°C ефекти. Другий екзотермічний ефект більшість дослідників пов'язують з утворенням муллита. У каолініте, нагрітому до 1050°C, виявляється кристобалит. Більш чітко він виявляється в каолініте, обпаленому при 1200 - 1400°C. Третій екзотермічний ефект обумовлений завершенням кристалізації муллита і кристобалита. Висловлено припущення про те, що третій екзотермічний ефект обумовлений кристалізацією кристобалита з аморфного кремнезему - продукту розпаду каолініту.

Гідрослюди. Втрата гідроокислов в гідрослюда починається приблизно при 400°C і може тривати до 900°C і вище. Згідно з дослідженнями, структура діоктаедрічного иллітом не руйнується по крайній-ій мере до 850°C. Вивчені иллітом характеризувалися Мусковитовий типом кристалізації. Повідомляється про збереження іллітоподібної структури вище температури втрати гідроксильної води. У одом із зразків структура зберігалася до 1000°C. Структура иллітом руйнується вище 700°C. При нагріванні вище 850°C з'являється нова фаза - шпінель. При 1200°C шпінель исчезает і з'являються відображення муллита. За даними, при нагріванні мусковіта до 1000°C розвиваються гамма- глинозем і шпінель. При 1200°C присутній ? - $\text{Al}_2 \text{O}_3$ і з'являється ? - $\text{Al}_2 \text{O}_3$. Вище 1400°C існують тільки ? - $\text{Al}_2 \text{O}_3$ і скло. При нагріванні флогопита при 1000°C розвивається шпінель, яка зберігається як єдина кристалічна фаза до 1550°C. При нагріванні біотита до 1100°C утворюються багата залізом магнезійних шпінель, лейцит і муллит. За

даними, в біоті після нагрівання до 1200°C утворюються лейцит, γ -Fe₂O₃ і шпінель. У цій же роботі вказується, що октаедричні шар решітки иллитом, що несе глинозем, магній і залізо, бере участь в утворенні шпінелі, а лугу і кремнезем тетраедричних шарів дають аморфне скло.

Монтморилонітові мінерали. Вперше спеціальні термічні дослідження монтмориллонита були проведені Лешательє. Їм встановлені три термічних ефекту при 150, 770 і 950°C. Підтверджено, що на кривій нагрівання монтмориллонитов є три зупинки при температурах 50-137, 613-649, 832-970°C. Перша ендормеческая зупинка пояснюється виділенням адсорбційної води, друга відповідає звільненню конституційної води, третя - руйнування решітки та аморфізації монтмориллонита. При температурах вище другого ендотермічної зупинки відбувається поступова кристалізація новоутворень. При термічному дослідженні бентонітових глин Азербайджану також встановлено наявність трьох ендотермічних зупинок на кривих нагрівання. Експериментально показано, що в інтервалі температур 100-200°C монтмориллоніти втрачають межслоєвою воду, в результаті чого виникає «стисла» структура. При подальшому нагріванні мінерал починає втрачати конституційну воду. Температура, при якій це відбувається, залежить від характеру мінералу і дорівнює 400-500°C для нонт-Роніт, 500-700°C для монтмориллонитов - бейделлітов і 700-900°C для гекторіта. Структура безводних монтмориллонитов зберігається до температур 800-900°C. При нагріванні монтмориллонитов вище 900°C утворюються різноманітні кристалічні фази, які можуть існувати принаймні до 1300°C. Розвиваються високотемпературні фази різні для різних монтмориллонитов, що пояснюється коливанням хімічного складу і характеру структур в межах цієї групи. Згідно з даними, при випалюванні монтмориллонитов, багатих залізом і містять як обмінного катіона калію, високотемпературні кристалічні фази розвиваються слабо. На підставі вивчення складу високотемпературних фаз виділяють два типи діоктаедричеській монтмориллонитов. Для першого характерне утворення в області високих температур фази кварцу, який потім при температурі 1000°C

переходить в кристобалит. Для другого типова поява в області температур 1150-1250°C фази муллита. В залежності від індивідуальних особливостей зразків мінералів монтмориллонитовій групи при їх випалюванні можуть кристалізуватися кордиерит, енстатит, периклаз і можливо анортит. При вивченні високотемпературних перетворень бінтонітових глин Російської Федерації показано, що при обжигу більшості їх утворюється шпинель $MgAl_2O_4$. В деяких зразках бентонітів, нагрітих до температури 1050°C, виділяється кристобалит. При нагріванні до 1200°C освіту кристобалита відзначається у більшості бентонітів. На освіту високотемпературних фаз при випалюванні бентонітів істотний вплив робить обмінний комплекс. Експериментально показано, що найбагатший набір високотемпературних фаз дають монтмориллоніти Mg- форми. Однак ще більше значення при цьому мають особливості кристалічної структури монтмориллонитов. Наприклад, зразки гумбрин незалежно від складу обмінного комплексу не дали муллита. Типові для нього фази кварцу і кристобалита з'являються незалежно від катіонної форми. Це узгоджується з даними про Монтмориллоніт першого типу. До другого типу ближче аксангель. Згідно, цього типу глин не властиво освіту фази кварцу. Дійсно, у всіх вивчених катіонних формах аксангеля ця фаза була відсутня. Характерно, що тільки в аксангеле немає кордиерита, що також типова для зазначеного типу. Реакції і процеси, що протікають в глинах при нагріванні і призводять до утворення високотемпературних фаз, залежить насамперед від мікроструктури частинок. Характер взаємної впорядкованості алюмосилікатних шарів і наявність в їх структурі певних дефектів, що виникають ще до початку утворення високотемпературних фаз (700-800°C), зумовлюють перебіг реакції в твердій фазі і утворення того чи іншого високотемпературного силікату.

Фазові перетворення, що відбуваються при випалюванні глин

Найголовніші властивості керамічних матеріалів (міцність, щільність, термостійкість, проникність, кислотостійкість і деякі інші) в значній мірі обумовлені їх фазовим складом. Крім того, на властивості керамічних виробів

впливають характер фазових перетворень, послідовність освіти кристалічних фаз, а також джерела їх утворення. При виробництві керамічних виробів мономінеральні глини застосовуються рідко. Але і в мономінеральних глинах завжди містяться домішки, які впливають на хід фазових перетворень при випалюванні. Застосовувані в керамічному виробництві глини найчастіше складені декількома глинистими мінералами. Характер суміші цих мінералів, а також їх співвідношення впливають на хід фазових перетворень, природу кристалічних фаз і властивості керамічних виробів. Тому дослідження фізико - хімічних процесів, що відбуваються при випалюванні вогнетривких і тугоплавких глин різного мінералогічного складу, дозволить встановити необхідні умови при складанні керамічних мас, а також вибрати режими випалу, що забезпечують отримання керамічних виробів із заданими властивостями. У ранніх вітчизняних роботах, присвячених фазовим перетворенням, що відбуваються при випалюванні глин, вивчали головним чином питання мулітоутворення причому питання освіти та розвитку інших фаз не розглядали. Крім того, дослідники розглядали. Крім того, досліджували в основному глини українських родовищ. У роботі були вивчені також каолінітові глини Боровіческо -Любитінського родовища. У цих роботах показано, що утворення муллита при випалюванні глин відбувається різно і знаходиться в залежності від їх мінералогічного складу. Наприклад, вихід муллита при випалюванні в одних і тих же умовах більше у каолінітові глин, ніж у каолінітом - гідролудисті. При дослідженні процесу мулітизації каолінітові глин встановлено, що ступінь мулітизації цих матеріалів зменшується з підвищенням вмісту в них окислів - домішок. Інші кристалічні фази в спієкс не визначається. У роботі наведені результати дослідження фазового складу обпалених при різних температурах каолінітові глин. Зразки обпалювали протягом 20 ч. Від 800 до 1350°C з інтервалом 50°C. Показано, що в інтервалі 950-1350°C утворюється муліт. При випалюванні всіх досліджених глин утворюється також кристобалит. Однак температура освіти його у різних глин різна. Автор вказує, що на температуру освіти кристал-вої

фаз впливають домішки, а також фізичний стан, яке властиво метакаолінітам, що утворюється з різних вихідних каолінітові мінералів. Дійсно, порівняння хімічно-ського і мінералогічного складу глин з фазовим, показує, що в добре окристалізованій глинах з порівняно високим вмістом лужних оксидів кристобалит утворюється при температурі 1150°C. В таких же глинах з малим вмістом лужних оксидів кристобалит утворюється при температурі 1050°C. При цій же температурі утворився кристобалит при випалюванні вогнетривкої глини типу фарклей з погано окристалізованої каолінітом. Ступінь упорядкованості вихідного каолініту впливає також на кількість утворюється муллита. З глинистого мінералу з високоупорядоченою структурою утворюючи-ться більше муллита, ніж з мінералу з неупорядкованою структурою. При дослідженні 25 каолінітові глин з різними кристалічною структурою і змістом домішок встановлено, що в глинах з добре вираженою кристалічною структурою муллит утворюється при більш низькій температурі. Реакція утворення муллита розтягнута в часі. У слабо окристалізованої глинах відбувається швидке утворення муллита при 1200-1250°C. Кристобалит утворюється при температурі 1300°C. Утримуючи-ня лугів у глинах значно знижує кількість кристобалита в обпеченому матеріалі, а при содер-жанії R2 Про вище певної межі кристобалит не утворюється взагалі. Особливості дії R2 Про вище певної межі кристобалит не утворюється взагалі. Особливості дії R2 O на образова-ванні кристобалита при випалюванні каолінітові глин розглядаються в роботі. Вказується, що Na₂O і K₂O перешкоджають виділенню крістобаліта при випалюванні глини. Передбачається, що вони з кремнеземом утворюють скло. У літературі є вказівки, що навіть дуже невелика кількість домішок може сильно впливати на інтенсивність екзотермічної реакції, що протікає при температурі 975°C. Магній, фтор, свинець, кальцій і фосфор, коли вони присутні в слідах, сприяють розвитку кристобалита, в той час як луку уповільнюють цей процес або взагалі йому перешкоджають. У роботі вказується, що при нагріванні Новоселицького каолинита муллит і кристобалит утворюється при

температурі 1210°C. Інтенсивна кристалізація кристобалита відзначається при 1250°C. В глинах зі змішаним мінеральним складом, що містить різні глинисті мінерали, фазові перетворення змінюються відповідно до кількісних співвідношенням складають їх мінералів. Показано, що для сумішей просьяновского каоліну і годин - Ярьскою глини в міру збільшення вмісту останньої знижується температура ендотермічного піку і зменшується його значення. Перший екзотермічний ефект виникає при температурі, характерною для каолініту, але значення його закономірно зменшується. Такі ж спостереження характерні для другого екзотермічного ефекту. Ця обставина має впливати також на характер розвитку високотемпературних фаз.

Рентгенівським методом досліджували керамічні матеріали, отримані з штучних сумішей, що містять різну кількість каолініту і мусковіту або иллитом. При вмісті в масі 0-30% слюди зміст муллита досягає 40%. При подальшому збільшенні кількості слюди або иллитом в масі вміст муллита починає падати. При випалюванні каоліну без добавок кристалізується кристобалит. У міру збільшення в масі слюди або иллитом зміст кристобалита падає, а кількість склофази зростає: при 45% слюди зміст її досягає 55%. При незначному вмісті слюди спостерігається присутність шпінельної фази кубічної сингонії. Дослідження фазових перетворень, що відбуваються при випалюванні п'яти глин, що містять від 5 до 75% иллитом або хлорита, показали, що при 950°C викристаллізовується фаза, за структурою схожа з γ - Al_2O_3 . зміст цієї фази в обпаленому продукті пропорційно вмісту каолініту у вихідній глині. В глинах, що містять невелику кількість иллитом, муллит утворюється при 1000°C. У цих же глинах з високим вмістом каолініту при температурах 1150-1200°C кристалізується кристобалит. У обпалених зразках, що містять 75% иллитом і хлориту, кристобалита не виявлено. Відзначається також, що зі збільшенням вмісту иллитом у вихідних глинах кількість муллита і кристобалита в обпалених зменшується. Зниження вмісту кристобалита або його відсутність автор пояснює гальмуючим дією прослойного катіонів иллитом. Залежність освіти високотемпературних

кристалічних фаз від мінералогічного складу глин відзначається в роботі. Автор вказує, що освіта кристобалита відбувається в основному з кремнезему глинистих мінералів. Рентгенівські дослідження обпалених зразків глин різного складу показали, що в каолінітові глинах при 920°C утворюється фаза шпінельної типу, при 1050°C - муллит і кристобалит. У іллітової глині муллит утворився при 1050°C. Кристобалит в обпалених зразках відсутня. Наголошується, що при випалюванні іллітової глини шпінельної фази не утворюється.

У роботі на рентгенівській установці з високотемпературної приставкою були виконані дослідження глин різного мінералогічного складу вітчизняних родовищ. При випалюванні просяновського каоліну значна кількість муллита з'являється при температурі 1200°C, при 1300°C з'являється кристобалит. При 1400°C їх кількість зменшується за рахунок часткового розчинення в склі. Після охолодження до кімнатної температури кількість кристалічної фази збільшується. При добавці 10% альбіта освіту кристобалита також спостерігається при 1300°C, але в меншій кількості, а при 1400°C і після охолодження він не виявляється. На терморентгенограммах глин, що містять гідрослюда, кристалізація кристобалита не відзначається. При нагріванні гумбрин, що містить крім монтморілло-ніта тонкодисперсний кристобалит, починаючи з температури 1000°C кількість кристобалита збільшується і вміст його в порівнянні з каолінітової глинами різко підвищується. При додаванні 10-20% гумбо-рина в каолінітом - гідрослюдисті глину також спостерігається поява в ній кристобалита.

Як видно з короткого огляду, питання фазових перетворень, що відбуваються при випалюванні глин, присвячено багато робіт, з яких випливає, що розвиток високотемпературних кристалічних фаз при випалюванні глин залежить від їх мінералогічного складу та складу домішок, що містяться в глинах. Тим часом до останнього часу залишалися недостатньо вивченими питання, пов'язані з вплив рідкої фази, що утворюється при випалюванні глин, її складу і будови, з впливом окремих оксидів, а також питання кількісного

співвідношення глинистих мінералів, що містяться в глинах, на освіту та розвиток високотемпературних фаз. Як зазначалося вище, були детально вивчені фазові перетворення каолінів і глин українських родовищ. Розвиток же керамічної промисловості зажадало використан-ня маловивчених глин, родовища яких розташовані в районах Уралу, Сибіру, Середньої Азії, що відрізняються за хіміко-мінералогічному складу від української сировини. У зв'язку з цим були проведені систематичні дослідження, основні результати яких викладені нижче.

При проведенні досліджень освіту і розвиток високотемпературних кристалічних фаз визна-ляли рентгенографічески. Для цього з пластичного тіста кожної глини формували зразки циліндри, які висушували і обпалювали в електричній сілітовій печі при температурі 1000-1300°C з інтервалом 50°C. Швидкість нагріву в печі становила 5 С / хв, регулювали її спеціальним пристроєм. При кінцевій температурі робили витримку протягом 20 хв. Після кожного нагрівання зразки піддавали рентгенівському дослідженню на установці УРС-50И з Cu - анодом і Ni - фільтром. При зйомці рентгенограм підтримували строго постійний режим роботи установки.

Каолінітові глини. У обпалених зразках просяновського каоліну значна кількість муллита рентгенографічески виявляється тільки при температурі 1200°C. При підвищенні температури до 1250°C кількість муллита зростає. При цій же температурі утворюється кристобалит, зміст якого при підвищенні температури збільшується. Дослідження зміни просяновського каоліну показали кристалізацію кристобалита при 1300°C. Однак автори цієї роботи нагрівали зразки з інтервалом 100 °C і при температурі 1250°C не знімали рентгенограм. При випалюванні Кам'янської каолінитовій глини освіту муллита рентгенографічески відзначається при температурі 1150°C. При цій же температурі кристалізується кристобалит. При підвищенні температури випалу зміст муллита і кристобалита зростає. У обпалених зразках седінської глини кристобалит рентгенографічески відзначається тільки при температурі 1300°C. Кристалізація муллита відбувається при температурі 1150°C. З

підвищенням температурисодержаніє муллита в обпалених зразках збільшується. При випалюванні каолинітової глини Мугоджарських родовища муллит і кристобалит утворюються при температурі 1150°C. При випалюванні Горностаївської глини муллит утворюється при температурі 1100°C. Крім того, в обпалених при температурах 1050 - 1250°C зразках з Горностаївської глини кристалізується гематит. При температурі 1300°C він зникає. У обпалених зразках каолинітової глини родовища Устя - Бринкіно муллит утворюється при температурі 1100°C. Кількість його з підвищенням температури значно збільшується. При випалюванні глини родовища Устя - Бринкіно в інтервалі температур 1000- 1300°C кристобалита не утворюється взагалі. Від інших каолінітові глини родовища Устя - Бринкіно відрізняється більш високим вмістом лугів, які присутні в ній у вигляді польового шпату. Присутність лугів у каолінітові глинах виключає утворення кристобалита, що відповідає літературним даним, наведеним вище. Таким чином, рентгенографічні дослідження показують, що при випалюванні малощелочних каолінітові глини в них утворюється муллит і кристобаліт. У мащелочних каолінітові глинах з високим вмістом Fe₂O₃ утворюється гематит. Температура освіти муллита і кристобалита для різних глини різні і зумовлена природою містяться в них домішок. У каолінітові глинах, що містять значну кількість лугів (> 1,5%), кристобалита в інтервалі температур 1000-1300°C не утворюється.

Каолініто- гідрослюдисті глини. Для каолінітом-гідрослюдисті глини, що містять більше 30% кварцу і 25% гідрослюди, характерне утворення кристобалита при температурі випалу вище 1250°C. При цьому зміст кристобалита в зразках при однакових умови випалу залежить від ставлення кварц / гідрослюда. Кристобалит в даних глинах, як правило, не утворюється при значеннях цього відношення менше 1,7. При випалюванні каолінітом-гідрослюдисті глини з вмістом кварцу нижче 30%, а гідрослюд 18-20% і вище кристобалита не утворюється. При випалюванні глини зазначеного мінералогічного складу освіти муллита відзначається при порівняно низьких

температурах -1000-1050°C. У зразках Нікіфоровський глини, обпалених при 1100-1250°C, відзначається кристалізація гематиту. При температурі вище 1250 °C гематит зникає. При випалюванні інших каолінітом-гідрослюди глини гематит не утворюється, хоча в деяких з них міститься більше 3% Fe₂O₃.

Каолінітові глини з домішкою монтмориллоніта і гідрослюд. Фазові перетворення, що відбуваються при випалюванні цієї групи, носять складний характер і визначаються, по - видимому, ставленням глинистих мінералів і вмістом домішок. При випалюванні глини з порівняно високим вмістом гідрослюд (спасская, Новоолександрівської, Искринская) утворення муллита на рентгенограмах відзначається при температурі 1100 °C. З підвищенням температури вміст муллита збільшується. При випалюванні цих глини відзначається кристалізація кристобаліта при температурі 1250°C у вельми незначній кількості. При збільшенні температури випалу з 1250 до 1300°C кристобаліт на рентгенограмах зникає. При випалюванні глини з вмістом гідрослюд менше 15% (Обської, берлінської, Вороновський та ін.) Інтенсивна кристалізація муллита відзначається при температурі 1150°C. З підвищенням температури вміст муллита в обпалених зразках збільшується. Кристобаліт в обпалених зразках з цих глини рентгенографічески відзначається при температурах 1150-1200°C, зі збільшенням температури випалу зміст кристобаліта збільшується.

Каолінітом-монтмориллонітові глини. При випалюванні каолінітом-монтмориллонітових глини в інтервалі температур 1000-1300°C завжди утворюється кристобаліт. Освіта кристобаліта рентгенографічески відзначається при різних температурах. Температура освіти кристобаліта залежить від співвідношення каолініту і монтмориллоніта, а також від природи і кількості домішок. Мулліт при випалюванні цих глини утворюється при температурах 1000-1150°C. Температура освіти муллита, також як і кристобаліта, залежить від співвідношення каолініту і монтмориллоніта і вмісту домішок. При випалюванні каолінітом-монтмориллонітових глини з високим вмістом монтмориллоніту при температурах 1280-1300 °C

відзначається незначна кристалізація кордиерита. У цих же глинах при температурах 1100-1210°C утворюється шпінель, яка при температурі 1300°C руйнується. При випалюванні каолінітом-монтморилоніт-тових глин родовища Червона Яруга (проба 1), ділікаурской, кумакской (проба 1 і 2) утворюється гематит. У обпалених в інтервалі 1000-1300°C зразках кумакской (проба 4), ніжнеувельської і Володимирівської глин кристалізація гематиту не відзначається. При випалюванні цих глин містяться в них Fe₂O₃ переходить в скло, про що докладно сказано в цій главі.

Суміші глин різного мінералогічного складу. Вище показано, що одним з факторів, що впливають на природу кристалічних фаз, що утворюють при випалюванні глин, є їх мінералогічний склад. Природа ж кристалічних фаз, робить істотний вплив на властивості виробів. Отже, змінюючи мінералогічний склад мас шляхом змішування різних глин, можна впливати на фазові перетворення та властивості виробів.

У зв'язку з цим були досліджені фазові перетворення, що відбуваються при випалюванні сумішей глин різного мінералогічного складу. При проведенні досліджень в просяновській каолін, каолінітові глини Каменського і Горностаївського родовища, каолінітом - монтморилонітові глини родовища Червона Яруга (проба 1), Ділікаурского і Кумакского (проба 1) додавали 20 і 40% каолініту - гідрослюдиної глини Федорівського родовища. Глини примушували шлікерного способом. З приготованих сумішей формували зразки, які обпалювали, а потім досліджували за методикою, описаною вище. Встановлено, що добавка 20% Федоровською каолінітом-гідрослюдиної глини в просяновській каолін і Каменських глину знижує температуру освіти муллита на 50°C. Крystalобалит в цьому випадку утворюється тільки при температурі 1300°C. Добавка 40% цієї глини знижує температуру освіти муллита на 100 °C. При цьому в інтервалі температур 1000-1300°C крystalобалит не утворюється. Добавка 20 і 40% Федоровської глини в Горностаївському каолінітовій глину знижує температуру освіти муллита приблизно на 50°C. При добавці Федоровською глини в Горностаївському

глину кристалізація кристобалита не виключається, однак зміст його в обпалених зразках значно зменшується, а температура початку кристалізації незначно підвищується.

Добавка 20 і 40% Федоровської каолінітом-монтморилонітові Красноярузького і ділікаурскую глини, що містять 40 - 45% монтмориллонита, не усуває кристалізацію кристобалита, хоча зміст його в обпалених зразках значно зменшується. Добавка ж 40% зазначеної глини в кумакскую (проба 1) каолінітом-монтмориллонітову глину, в якій міститься 15-17% монтмориллонита, повністю виключає кристалізацію кристобалита в інтервалі температур 1000-1300°C. При 20% -ної добавці Федоровської глини спостерігається незначне утворення кристобалита. В обох випадках температура освіти муллита знижується.

Особливості перетворення кремнезему

Кремнезем у вільному вигляді та у вигляді різноманітних сполук завжди міститься в керамічних масах. Як відомо, при нагріванні кремнезем зазнає ряд поліморфних перетворень, що грають важливу роль у формуванні структури керамічних виробів, яка обумовлює їх міцнісні та інші характеристики. У зв'язку з цим необхідно розглянути характер перетворень, що відбуваються при нагріванні чистого кремнезему і керамічних мас. Нижче наведена діаграма перетворень кремнезему по Феннер:

?- кварц широко поширений в природі і природі й докладно вивчений. Властивості інших модифікацій кварцу, а також міжгрупові перетворення кварц - трідимит - кристобалит, кварц - кристобалит і низькотемпературні перетворення всередині структурних груп (кварцу, трідіміта і кристобалита) описані в інших роботах. Поруч досліджень встановлено, що практично перетворення кремнезему не відбуваються за схемою Феннера. Першою сходинкою перетворення кварцу завжди є не трідимит, а кристобалит. Утворився в стабільній області трідіміта кристобалит відрізняється від ?- кристобалита відсутністю оптичної анізотропії. Він був названий Белянкіна «метакристобалітом». Залежно від температури утворення метакристобаліт

може бути під внешнебесструктурной формі при температурі 1000-1250°C і луската формі при температурі 1250-1450°C. Швидкість освіти кристобалита як проміжний фази значно більше, ніж швидкість подальшого перетворення метастабільного кристобалита в тридимит. Мікроскопічні дослідження показали, що перетворення кварцу в кристобалит йде з поверхні зерен, а у великих зерен (2 - 3 мм) також по тріщинах, що утворюється при термічній обробці, причому фронт утворення нової фази кристобалита точно копіює форму кварцового зерна.

У літературі є різні дані про температуру перетворення α - кварцу в кристобалит. Вказується, що інтенсивне перетворення кварцу в кристобалит починається при температурі 1000°C і тривалих витримках, воно посилюється при 1250-1450°C. У роботі наведені відомості про те, що температура перетворення кварцу в кристобалит лежить між 1050-1100°C. α - кварц перетворюється в кристобалит в інтервалі температур 1050-1100°C. Рівноважна температура перетворення кварцу в кристобалит 1025 ± 25 °C. Температура перетворення залежить також від вихідного кремнезему, вона дуже низька (до 900°C) у кремнекислоті і більш висока (до 1200°C) у гірського кришталю. В глинах завжди в тій або іншій кількості міститься кварц, а в деяких різновидах глин - аморфний кремнезем. Крім того, при випалюванні глин в результаті муллітизації глинистих мінералів утворюється аморфний кремнезем.

Наведені в цій главі дані показали, що при випалюванні малощелочних каолінітові, каоліну-то-гідрослюдисті глин, що містять більше 30% кварцу і менше 25% гідрослюди, каолінітові глин з домішкою монтмориллонита і гідрослюд, а також каолітніто-монтморіллонітових глин утворюється кристобалит. При випалюванні ж лужних каолінітові глин, що містять кварцу менше 30%, і каолінітом-гідрослюдисті, що містять гідрослюд 18% і більше, кристобалит не утворюється. Температура освіти кристобалита обумовлена мінералогічним складом глин і вмістом домішок. При випалюванні малощелочних каолінітові, каолінітом-монтморіллонітових, а також деяких

каолінітові глини з домішкою монтмориллоніта і гідролюд кристоболіт кристалізується в основному за рахунок кремнезему, що утворився в результаті процесу мулітизації. Кварц, що міститься в цих глинах, також часткових перетворюється на кристобалит, але при порівняно більш високих температурах і в найбільшій кількості. При випалюванні каолінітом - гідролюдисті глини з вмістом кварцу менше 30% кварц частково розчиняється в розплаві, а нерозчинившихся зберігається без змін. Утворився в результаті мулітизації аморфний кремнезем частково вступає у взаємодію, утворюючи муліт. Надмірна аморфний кремнезем, який не набув у взаємодію з Al_2O_3 , розчиняється в розплаві, багатому лугами. Кварц, що міститься в цих глинах, при випалюванні в інтервалі 1000-1300°C в кристобалит чи не перетворюється. При випалюванні каолінітом-гідролюдисті глини з високим вмістом кварцу надлишковий аморфний кремнезем також розчиняється в розплаві, а кварц, що міститься в глині, частково перетворюється на кристобалит при температурах випалу вище 1200°C.

Аналіз рентгенограм, підтверджує, що при випалюванні малощелочних каолінітові, а також каолінітом - монтмориллонітових і деяких каолінітові глини з домішкою монтмориллоніта і гідролюд кристалізація кристобалита відбувається в основному з аморфного кремнезему, що утворився в результаті руйнування кристалічної решітки глинистих мінералів, а так як при збільшенні рефлексу 4, 07А з підвищенням температури не відбувається значного зменшення рефлексу 3, 34 А, тобто кварц в кристобалит не переходить.

Для виявлення механізму утворення кристобалита при випалюванні глини різного хіміко мінералогічес-кого складу і розробки способів спрямованого регулювання цього процесу була проведена робота результати якої викладаються нижче. При проведенні дослідження зразки з глини різного хіміко - мінералогічного складу обпалювали в інтервалі 1000-1300°C через 50°C. На обпалених зразках визначали вміст фаз.

З таблиці 5 видно, що при випалюванні Горностаївської каолинітової глини в інтервалі 1100 -1250°C вміст кварцу зменшується з 20 до 14%, а вміст кристобалита збільшується від 0 до 32%.

Рентгенографічно показано, що навіть при відносно великих швидкостях випалу глини при температурі 1200°C і вище йде розчинення кварцу в утворився розплав. Інтенсивність розчинення залежить від хіміко - мінералогічного складу глини. Однак якщо навіть прийняти, що 6% кварцу перетворюється на кристобалит, то все одно очевидно, що основна кількість кристобалита утворюється в результаті кристалізації аморфного кремнезему.

При випалюванні берлінської глини, що містить гідрослюда, монтморилоніт і смешаннослойніе освіти, кількість кварцу в інтервалі температур 1100-1250°C зменшується на 8%, а кількість кристобалита збільшується від 0 до 14%. З цього видно, що основна кількість кристобалита при випалюванні берлінської глини кристалізуватися з аморфного кремнезему, що утворився в результаті руйнування кристалічної решітки глинистих мінералів. При випалюванні каолінітом-монтмориллонітової глини родовища Червона Яруга вже при температурі 1100°C утворюється 41% кристобалита. Зміст же кварцу зменшується з 38% в необпаленої глини до 22% після випалу при 1100°C, т. Е. На 16%. Отже, основна кількість кристобалита утворилося з аморфного кремнезему. При випалюванні Федоровської каолінітом - гідрослюдистої глини в інтервалі температур 1100-1250°C вміст кварцу зменшується з 11 до 7%, при цьому кристобалит не утворюється, отже, 4% кварцу переходять в розплав.

При збільшенні вмісту кварцу і зменшенні вмісту гідрослюди, т. Е. При збільшенні відносини кварц / гідрослюда в гідрослюдисті глинах, з'являються умови утворення кристобалита. В результаті рентгенографічних досліджень великого числа каолінітом-гідрослюдисті глини встановлено, що чим більше значення відношення кварц / гідрослюда в цих глинах, тим більше ймовірність утворення кристобалита. Однак при випалюванні цих глини кристобалит утворюється при температурі 1200°C і вище.

Фазовий склад кремнезему в обпалених глинах, а також температура освіти кристобалита залежать від їх хіміко-мінералогічного складу. Температура же освіти кристобалита визначається в основному складом домішок, що містяться в глинах (табл. 6).

Згідно з даними табл. 6, температура освіти кристобалита при випалюванні каолінітові глин підвищується зі зменшенням вмісту Fe_2O_3 . Однак в глинах седінської і родовища Устя - Бринкіно міститься Fe_2O_3 більше, ніж у просяновском каолиниті, а температура освіти кристобалита вище, ніж у просяновского каоліну. При випалюванні глини родовища Устя - Бринкіно в інтервалі температур 1000-1300°C кристобалит не утворюється взагалі. Це протиріччя усувається, якщо врахувати, що в глинах седінської і родовища Устя - Бринкіно міститься відповідно 0,84 і 1,72% лугів, тобто значно більше, ніж в інших каолінітові глинах. Саме зважаючи підвищеного вмісту лугів при випалюванні зазначених каолінітові глин не утворюється кристобалит.

Для каолінітові глин з вмістом гідрослюд і монтмориллонита також наголошується певна залежність температури освіти кристобалита від змісту лугів. Наприклад, в глинах родовища Червона Яруга (проба 2) і кумакской вогнетривкої лугів міститься відповідно 0,92 і 0,96%. Кристобалит в них утворюється при температурі випалу 1150°C. При збільшенні вмісту лугів температура освіти кристобалита підвищується до 1300°C.

У табл. 7 наведені результати визначення температури утворення кристобалита при випалюванні каолініто- монтморіллонітових глин з різним вмістом Fe_2O_3 і R_2O .

З табл.7 випливає, що між температурою освіти кристобалита при випалюванні каолінітом - монтморіллонітових глин і вмістом монтмориллонита і Al_2O_3 є певний зв'язок. Чим більше монтмориллонита і менше Al_2O_3 , тим нижче температура освіти кристобалита.

Каолінітом - гідрослюдисті глини характеризуються порівняно високим вмістом R_2O та інших окислів - плавнів. В процесі нагрівання цих глин вже при відносно низьких температурах утворюється рідка фаза за рахунок

найбільш легкоплавких евтектичних сумішей. При цьому більш складні суміші дають більш легкоплавкі евтектики. Наприклад, як трьохкомпонентна система $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ дає евтектики вже при температурі 725°C . Подвійна система $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ утворює евтектику при температурі 723°C . K_2O також утворює ряд евтектики, починаючи з 742°C .

Продукти розпаду глинистих мінералів знаходяться в тонкодисперсному стані і володіють великою питомою поверхнею дотику з лужною рідкою фазою. Лужної силікатний розплав має гарну смачиваючу здатність щодо кремнезему, аморфний кремнезем - хорошою розчинність. Все це обумовлює інтенсивне розчинення в розплаві аморфного кремнезема, що виділився в результаті мулітизації. Отже, аморфний кремнезем, що виділяється після мулітизації при випалюванні каолінітом - гідрослюдисті глини, не може перетворюватися на кристобалит, так як він розчиняється в лужному розчині. У розплав залучається не тільки SiO_2 а й Al_2O_3 . За даними, в рідкій фазі, що міститься в вогнетривів з годинника - Ярської глини і положної каоліну, обпалених при температурі 1420°C , міститься $11,2\%$ Al_2O_3 і 80% SiO_2 .

При випалюванні каолінітом - гідрослюдисті глини утворюється велика кількість лужно - силікатного розплаву, в який втягується Al_2O_3 . У присутності такого розплаву міститься в цих глинах кварц чи не перетворюється в кристобалит. З цієї причини не утворюється при випалюванні щелочесодержащих каолінітові глини. Al_2O_3 затримує расстекловивання кварцового скла в кристобалит.

При випалюванні малощелочних каолінітові глини рідка фаза утворюється при більш високих температурах, ніж при випалюванні каолінітом - гідрослюдисті і лужних каолінітові глини. Так як в цих глинах міститься мало плавнів і особливо мало лугів, то і склофази утворюється в незначній кількості. Аморфний кремнезем, що виділився в результаті мулітизації, не може весь розчинитися в незначній кількості розплаву, а тому він перетворюється в кристобалит. У кристобалит частково перетворюється також кварц, що міститься в цих глинах.

Каолінітом - монтморилонітові відрізняються високим вміст оксидів заліза, порівняно високим вмістом CaO і MgO і незначним вмістом лугів. При випалюванні таких глин в утворився розплав мало втягується Al₂O₃. Оксиди CaO, MgO і Fe₂O₃, що містяться в каолініто- монтморилонітових глинах, сприяють утворенню кристобалита при випалюванні. Те, що Al₂O₃ затримує перетворення кремнезему в кристобалит, видно з табл.7. При збільшенні вмісту Al₂O₃ в глині температура освіти кристобалита підвищується. При випалюванні каолінітом - монтморилло-нітових глин аморфний кремнезем, що утворився в результаті муллітизації, перетворюється на кристоба-літ.

Таким чином, з досліджень випливає, що перетворення кремнезему, що міститься в глинах, можна направлено регулювати зміною складу розплаву, що утворюється при випалюванні, шляхом введення щелочесодержащих добавок. В результаті досліджень встановлено закономірності перетворення SiO₂, що міститься в глинах, залежно від їх хіміко - мінералогічного складу. Ці закономірності дозволили намітити шляхи спрямованого регулювання перетворень кремнезему шляхом певного зміни складу маси і склофази, що утворюється при випалюванні керамічних виробів.

Особливості утворення і розвитку муллита при випалюванні глин

При випалюванні глин, а також керамічних виробів з глиняних мас завжди утворюється муллит. Склад муллита з'явився предметом численних досліджень. Грунтуючись на результатах цих досліджень, можна сказати, що муллит має склад, що коливається від 3 Al₂ O₃ · 2 SiO₂ до 2 Al₂ O₃ · SiO₂. Склад муллита вивчали переважно на зразках, одержуваних з розплаву або з чистих оксидів при високих температурах. Роботи з дослідження складу муллита, синтезованого при випалюванні глин і керамічних мас, обмежені. Вернадський і Земятченській виділили муллит з порцеляни і знайшли, що співвідношення глинозему і кремнезему в ньому одно 3: 2. Важним є також питання про кристалічній структурі муллита. За даними, іони алюмінію в мулла розпадаються на дві групи, причому одна з них входить в грати з координаційним числом 6, а інша - з координаційним числом 4. У роботі

муллит розглядається як неупорядкована фаза алюмосилікат, що займає проміжне положення між впорядкованими фазами силіманіта і андалузиту. Це визначається неупорядкованим розподілом атомів кремнію й алюмінію в тетраедричній координації і заміщенням частини кремнію алюмінієм компенсуючим недолік валентності, який виникає у зв'язку з відсутністю атомів кисню в деяких позиціях кристалічної решітки.

Муллит здатний утворювати тверді розчини з різними оксидами. Хімічний склад муллита, що виникає при випалюванні вогнетривких глин і каолінів, в тому числі з добавкою Fe_2O_3 і TiO_2 , різний, що пов'язано з освітою твердих розчинів заміщення. Зміст Fe_2O_3 в мулла при 1400°C становить 6,5%. При цьому Fe^{2+} заміщається Al^{3+} , а Ti заміщається Si . Придільний зміст Fe_2O_3 в мулла в твердому розчині досягає 10% при 1300°C . Впровадження в твердий розчин окису заліза призводить до незвичайної для муллита кристалізації у формі ізометричних зерен і короткопризматическіє кристалів замість найтонших голочок і подовжено - призматическіє кристалів; при цьому збільшується міжплоскостне відстань. За даними, в глинистих матеріалах муллит утворюється при нагріванні в результаті екзотермічної реакції, що протікає в інтервалі $1150\text{-}1300^\circ\text{C}$. Плавні, що містяться в глинах, а також спеціально введені добавки, знижують температуру освіти муллита.

При випалюванні каолінітові глини з домішкою монтмориллоніта і гідролуод, освіта муллита відзначається в основному при температурі 1150°C . При випалюванні новоолександрівської глини зазначеного мінералогічного складу муллит утворюється при 1100°C (див. Табл. 4). У цій глині міститься значно більше монтмориллоніта, ніж в інших глинах такого ж мінералогічного складу. Мабуть, це і обумовлює зниження температури освіти муллита.

Для каолінітом-монтмориллонітових глини спостерігається залежність температури освіти муллита від ставлення каолінит / монтмориллоніт. При зменшенні вмісту монтмориллоніту в глині температура освіти муллита збільшується. З таблиці 4 випливає, що температура освіти муллита при

випалюванні каолінових глин лежить в межах 1100-1200°C і залежить від кількості і природи містяться в ній домішок. Домішки- плавні також впливають на температуру освіти муллита при випалюванні каолінітом-гідролудисті глин.

Так як муллит - це з'єднання, що повідомляє ряд цінних властивостей керамічних виробів, представляло інтерес вивчити кінетику утворення муллита при випалюванні глин різного хіміко-мінералогічного складу. У зв'язку з цим і були виконані спеціальні дослідження з визначення кількісного вмісту фаз в матеріалі, обпаленому при різних температурах.

Кількість шуканих фаз в досліджених керамічних матеріалах визначали методів зовнішнього стандарту. Цей метод був обраний по тому, що є найбільш експресним з усіх існуючих методів кількісного рентгенофазового аналізу при збереженні точності, близької методу внутрішнього стандарту.

Для і-го компонента в багатоконпонентної суміші інтенсивність відбиття визначається виразом:

Підсумовування виробляють за всіма компонентами суміші.

Для зразка, що складається тільки з чистого мінералу і (100% і-ї фази), інтенсивність отраження виражається наступною формулою:

Комбінуючи написані вище рівняння, отримаємо

З останньої формули видно, що, визначивши відношення коефіцієнтів поглинання для досліджуваного зразка і для чистої певної фази, можна знайти зміст цієї фази по відносній інтенсивності.

Масові коефіцієнти поглинання визначених фаз були обчислені по їх хімічним формулам: кристобалита і кварцу $\mu^* = 34,9 \text{ см}^2 / \text{г}$, муллита $\mu^* = 33 \text{ см}^2 / \text{г}$. Середній масовий коефіцієнт поглинання досліджуваного зразка розраховували за відомим валовому хімічному складу зразка. В якості зовнішнього стандарту використовували: кварц, представлений гірським кришталем; кристобалит, отриманий прожарюванням кварцу протягом 6 год при 1600°C; муллит, синтезований із суміші SiO_2 і Al_2O_3 (при невеликому

надлишку SiO₂ понад стехіометрії), обпалений при 1750°C протягом 8 ч. Після випалу суміші муллит відмивали від скла 10% -ної холодної HF.

Інтенсивність дифракційного відбиття вимірювали по висоті піку в максимумі за вирахуванням рівня фону. Досліджувані зразки подрібнювали до проходження через сито з сіткою № 0063 (10 000 відп. / См?). Кількісні визначення виробляли на дифрактометрі УРС - 50IM, обладнаному приставкою ГП-4, що дозволяє обертати зразок близько нормалі до його площини. Рентгенограми знімали на Cu K α - випромінювань-ванні з Ni - фільтром при напрузі на трубці 30 кВ і струмі 11 мА з використанням лічильника Гейгера МСТР-4.

З рис. 6, на якому показані результати досліджень, слід, що освіта муллита відбувається у дві стадії. Перша - різкий скачок на протязі 50 -100°C, друга - повільне збільшення кількості муллита при підвищенні температури. Перша стадія у каолінітові глини закінчується при 1200-1250°C, у каолініто-гідрослюдисті і каолініту - монтморілонітових - при 1100-1150°C.

Кількісний вихід муллита різний і обумовлений хіміко-мінералогічним складом глини. Найбільший вихід муллита спостерігається при випалюванні каолінітові глини, а також каолінітові з незначною домішкою гідрослюди, монтморілоніту і смешаннослойних утворень. Криві 1 -4 показують, що інтенсивне утворення муллита при випалюванні цих глини спостерігається в інтервалі 1100 - 1250°C. При подальшому підвищенні температури зміст муллита збільшується повільно і супроводжується зростанням кристалів.

При випалюванні каолініто-гідрослюдисті і каолініто-монтморілонітових глини (криві 5 - 10) на рис. 6) муллітообразование відбувається в основному в інтервалі температур 1000 -1100°C. У цих глини на відміну від каолінітові утворюється дрібнокристалічний муллит. Результати досліджень узгоджуються з численними даними по дослідженню муллітизації глини.

У обпалюють каолините при 950°C з'являється муллітоподобная фаза, що характеризується диффузністю ліній на рентгенограмах і невизначеністю

складу. Освіта муллита з шпінелі йде так само, як і шпінелі з метакаолініта, тобто шляхом виділення з неї частини кремнезему. В інтервалі температур 1100-1300°C мулітові фаза поступово перетворюється на муллит, склад якого при температурі вище 1300°C наближається до $3 \text{ Al}_2 \text{ O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$. Дослідженнями було експериментально підтверджено, що при випалюванні каолінітові глини структурно неупорядкований муллит виникає при 950°C і змінюється при підвищенні температури, набуваючи все більш упорядковану решітку, постійний склад і голчастий габітус. У дослідженнях малощелочних каолінітові, а також каолінітові глинах з незначною домішкою гідрослюду і монтмориллоніта процес утворення муллита йде подібно описаному.

При випалюванні каолінітом-гідрослюди́стї глини освіти муллита з упорядкованою ґратами відбувається при випалюванні малощелочних каолінітові глини. З рис. 6 випливає, що при випалюванні каолінітом-гідрослюди́стї глини синтез муллита протікає так само, як при випалюванні каолінітові глини однак з тією суттєвою різницею, що інтервал швидкого збільшення вмісту муллита зміщується в область більш низьких температур на 50 -100°C. У першому періоді утворюється структурно недосконалий муллит, а в другому відбувається вдосконалення його кристалічної решітки. При випалюванні до 1300°C інтервал температур другого періоду у каолінітом-гідрослюди́стї і каолінітом-монтморіллонітових глини становить 100-150°C, а у каолінітові - близько 50°C.

Муллит з найбільш досконалою структурою утворюється при випалюванні каолінітом-гідрослюди́стї глини до 1300°C. Виділився при руйнуванні решітки гідрослюду, що міститься в цих глинах, R_2O при відносно низьких температурах утворює щелочесілікатний розплав, в якому розчиняється Al_2O_3 . В результаті структурними елементами розплаву є алюмокисневі групи. У групах Si - O - Al алюміній знаходиться в четвертній координації, а в групах Al - O - Al в шестерній. Із зазначених груп будується кристалічна решітка муллита. Наявність розплаву такої будови зумовлює утворення муллита з більш досконалою структурою.

При випалюванні малощелочних каолінітові глин внаслідок незначного вмісту в них плавнів рідкої фази утворюється мало, тому рентгенографічески освіту муллита відзначається при більш високих температурах, ніж в каолинит-гідрослюдних (див. Рис. 6), причому він має недосконалу структуру. При підвищенні температури структура муллита, що утворився при випалюванні малощелочних каолінітові глин, вдосконалюється.

При випалюванні каолінітові глин, що містять близько 2% R_2O , рідка фаза утворюється за таким же механізмом, що і при випалюванні каолінітом-гідрослюдисті глин. Структурними елементами утворилася рідкої фази є $Si - O - Si$, $Si - O - Al$ і $Al - O - Al$. Тому при термічній обробці таких глин освіту муллита і вдосконалення його структури відбувається при більш низьких температурах, ніж при випалюванні малощелочних каолінітові глин.

Список використаної літератури

1. Кашкаєв І. С., Шейнман Е. Ш. / Виробництво глиняної цегли / Вид. - «Вища школа» М - 1970р.

2. Павлов В. Ф. / Фізико - хімічні основи випалу виробів будівельної кераміки / Изд. - Стройиздат М-1977

3. Савельєв В.Г., Федоров Н.Ф. / Фізична хімія силікатів і інших тугоплавких сполук / М., 1988

Моделі задачі просторового обертання

Моделі задачі просторового обертання Розглянемо дві різні фізично можливі ситуації, пов'язані з обертанням навколо якоїсь фіксованої точки - центру. У даному розділі ми, не прагнучи до надмірної суворості викладу, обмежимося фізичними аналогіями і підходом до аналізу криволінійного руху, запозиченим

Мікроемульсії для очищення від масел і забруднень іншої природи

Реферат з хімії на тему: "Мікроемульсії для очищення від масел і забруднень іншої природи" 2009 Складний склад миючих композицій Видалення забруднень з поверхні тканин, т. Е. Миючий дію, є складним процесом, що

включає взаємодію між ПАР, забрудненням і поверхнею тканини. Успішне вирішення

Методи екстракції в дослідженні рівноваг

Реферат на тему: Методи екстракції в дослідженні рівноваг Виконала студентка 5го курсу Кекало Катерина Мінськ Зміст: Екстракція3 1. Розподіл ліганда6 2. Розподіл комплексів металів6 3. Синергізм9 4. Конкуруючі реакції10 Список літератури 11

Методи відділення та виділення слідів елементів

Методи відділення та виділення слідів елементів Мало хто з вживаних в колориметрії реактивів володіють достатньою вибірковістю для визначення елемента безпосередньо в присутності супутніх елементів, коли співвідношення між ними і визначеним елементом несприятливі, як це має місце при аналізі

Ентропія органічних речовин при нормальних і підвищених тисках

Прогнозування ентропій органічних сполук при підвищеній температурі При прогнозуванні ентропій органічних речовин, що знаходяться при тиску 1 атм і температурі, що відрізняється від 298 К, використовуються: * Значенієвещества, обчислене будь-яким з адитивних методів або взяте з довідників;

Елементи s-блоку періодичної системи

Хімічні властивості та біологічна роль ЕЛЕМЕНТІВ S-БЛОКУ До s-елементів відносяться дві групи Періодичної системи: ІА і ІІА. До групи ІА входять 8 елементів: літій, калій, натрій, рубідій, цезій, францій, водень, гелій. До групи ІІА входять 6 елементів: берилій, магній, кальцій, стронцій, барій,

Електрохімічні методи аналізу та їх сучасне апаратурне оформлення: огляд

WEB-сайтів фірм-продавців хіміко-аналітичного обладнання

«Електрохімічні методи аналізу та їх сучасне апаратурне оформлення: огляд

WEB-сайтів фірм-продавців хіміко-аналітичного обладнання» Зміст Введення

Глава 1. Класифікація електрохімічних методів 1.1 Вольтамперометрія 1.2

Кондуктометрія 1.3 Потенціометрія 1.4 амперометрія 1.5 Кулонометрія 1.6