

На правах рукописи

КЛОЧКОВА Ирина Владимировна

РГБ ОД

30 ОКТ 2000

МУЛЛИТООБРАЗОВАНИЕ В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ И
МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

Специальность 02.00.01. – Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук



Екатеринбург 2000

Работа выполнена в лаборатории химии и физики твердого тела
Коми научного центра Уральского отделения РАН.

Научные руководители:

Доктор химических наук,
академик

**Швейкин
Геннадий Петрович
Дудкин
Борис Николаевич**

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук,
главный научный сотрудник

**Хорошавин
Лев Борисович
Красненко
Татьяна Илларионовна**

Кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Ведущая организация:

Уральский государственный
технический университет

Защита состоится 9» июня 2000 г в 14 часов на заседании
Диссертационного Совета Д. 002.04.01 в Институте химии твердого тела
УрО РАН по адресу: 620219, Екатеринбург, Первомайская, 91, конференц-
зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского
отделения Российской Академии наук.

Автореферат разослан 28 апреля 2000 г

Ученый секретарь Диссертационного Совета

ШТИН А.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сырьевая база для производства фарфоровых материалов, которые составляют значительную часть выпускаемой в стране керамики, в последние годы значительно сократилась. Новым, нетрадиционным для отечественной керамической промышленности сырьем являются аповулканинты или фарфоровые камни (ФК) - природные алюмосиликаты, крупные месторождения которых открыты на севере Урала в Республике Коми. Особенностью североуральских ФК является наличие примесей оксидов металлов первого переходного ряда, влияющих на фазовый состав, температуру обжига, структуру и свойства получаемых фарфоровых материалов.

Структура фарфора представлена кристаллической и стеклообразной фазами. В состав кристаллической фазы входит муллит $Al_6Si_2O_{13}$, который определяет прочность, термическую и химическую устойчивость материала. Распределение примесей оксидов переходных металлов между кристаллической и стеклообразной фазами в фарфоре является сложной функцией состава и условий получения материала. В работе проведено детальное изучение химического и минерального составов ФК и фазообразования в керамике на их основе; на модельных системах изучено влияние оксидов металлов первого переходного ряда на образование, состав и свойства муллита.

Работа выполнена по теме: Разработка физико-химических основ создания принципиально новой конструкционной и функциональной керамики из минерального сырья Республики Коми.

Цель и задачи работы. Основной целью работы является физико-химическое обоснование использования аповулканинтов Республики Коми для получения фарфоровой керамики, на основании результатов синтеза муллита в присутствии оксидов 3d металлов в природных и модельных системах.

Поставленная цель требует решения следующих задач:

- 1) Установить связь фазового состава и микроструктуры керамического материала на основе ФК севера Урала с химическим и минеральным составом сырья.
- 2) Изучить влияние глиноземсодержащих природных и синтетических добавок на фазовый состав, микроструктуру и свойства керамики на основе ФК севера Урала.
- 3) Установить влияние примеси оксидов переходных металлов на фазовый состав, микроструктуру и прочностные свойства муллитовой керамики состава $(3 - 0,5x) Al_2O_3 - 0,5x Me_2O_3 - 2SiO_2$, где $Me_2O_3 - Sc_2O_3, Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3$, а $x = 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6$.

Научная новизна. Впервые проведено исследование минерального и химического состава ФК севера Урала, выполнен качественный и количественный рентгенофазовый анализ керамического материала на основе ФК. Установлено, что при термообработке ФК кварц-серицитового состава образование муллита протекает самопроизвольно; при термообработке ФК кварц – полевошпатового состава муллит образуется только при введении в состав шихты добавок, стимулирующих его образование. Показана возможность регулирования соотношения кристаллических фаз в керамическом материале введением добавок в исходную шихту.

Впервые проведено изучение синтетических образцов составов $Al_6-xMe_xSi_2O_{13}$ со структурой муллита, где $Me - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe$, а $x=0,05-0,6$ и установлены границы образования гомогенных твердых растворов изоморфного замещения. Показано, что вероятность образования твердых растворов в данных системах, границы области их существования пропорциональны отношению величин ионных потенциалов ($\varphi = Z^{n+}/r_{ион}$) замещаемого и замещающего атомов металла.

Практическая значимость. Проведено комплексное изучение физико-химических характеристик нового вида сырья – ФК северного Урала, исследованы фазовый состав и свойства фарфорового материала, получаемого на их основе, а также показана возможность регулирования соотношения фаз в данном материале.

На защиту выносятся:

- 1) Результаты изучения влияния минерального состава ФК севера Урала на фазовый состав, электрофизические и прочностные свойства керамического материала, получаемого на их основе.
- 2) Результаты исследования влияния добавок глиноземсодержащих природных или синтетических компонентов на муллитобразование в керамическом материале на основе ФК.
- 3) Результаты изучения фазового состава модельных систем $(3 - 0,5x)Al_2O_3 - 0,5xMe_2O_3 - 2SiO_2$ ($Me - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe; x - 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6$); и результаты изучения влияния оксидов Me_2O_3 на образование и свойства твердых растворов изоморфного замещения состава $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ со структурой муллита.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на Всесоюзной конференции "Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов" (Сыктывкар, 1989), X и XII республиканских молодежных конференциях (Сыктывкар, 1987; 1994), конференции "Геология и минеральные ресурсы южных районов Республики Коми" (Сыктывкар, 1996), Всероссийских конференциях "Химия твердого тела и новые материалы" (Екатеринбург, 1996) и "Физико-химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов" (Сыктывкар, 1997), VII Международной конференции "Высокотемпературная химия силикатов и оксидов" (Санкт-Петербург, 1998); конференции "Проблемы ультрадисперсного состояния" (Санкт-Петербург, 1999); международной конференции "Месторождения индустриальных минералов Фенноскандии: геология, экономика и новые подходы к переработке и использованию" (Петрозаводск, 1999).

Публикации. По теме работы опубликовано 15 работ: 2 препринта, 10 тезисов докладов, 3 статьи.

Объем и структура работы. Работа состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы и приложения. Диссертация содержит 118

страниц машинописного текста, 36 таблиц, 25 рисунков и библиографию из 145 наименований. Общий объем работы 156 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, определены цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе рассмотрены химический и минеральный состав фарфоровых камней разных месторождений, основные классификации ФК, возможности получения на их основе масс для производства фарфора, основные требования к ФК для промышленного использования. Дана краткая характеристика фарфора: сырье, состав керамических масс, структура и свойства керамики. Показано влияние исходных компонентов и условий получения на фазовый состав и основные свойства фарфора. Отмечено, что количество муллита, состав кристаллов и их морфология определяют прочность, термостойкость, электрофизические характеристики фарфоровых материалов. В обзоре литературы описаны структура, методы синтеза и свойства кристаллической фазы муллита. Проведен анализ работ по влиянию примесей, содержащихся в составе природного сырья на условия образования и свойства муллита.

Во второй главе описано получение керамики на основе ФК и методика выделения муллита из нее; синтез муллита из оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , Me_2O_3 и из порошков, полученных по золь – методу. Приведена методика проведения количественного рентгенофазового анализа, описаны методы исследования образцов - ИК-спектроскопия, электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), оптическая и электронная микроскопия, микрозондовый анализ.

В третьей главе проанализирован химический и минеральный состав двух типов ФК севера Урала Капкаивожского (К) и Сивягинского (С) (табл. 1). Химический состав ФК отвечает усредненному составу керамической массы для производства технического фарфора. Особенностью североуральских пород по сравнению с промышленно используемым

сырьем Гусевского месторождения является повышенное содержание оксидов калия, натрия, железа и титана. По содержанию основных минеральных фаз сырье Капканвожского типа можно отнести к кварц-серцитовому минеральному типу, а Сивягинский ФК – к полевошпат - кварцевому.

Таблица 1

Химический и минеральный состав фарфоровых камней ФК и добавок

Сырье	Содержание*, масс. %						Минеральный состав
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃ + FeO	CaO	K ₂ O + Na ₂ O	
фарфоровые камни							
Капканвожский К	74-76	16-17	0,3-0,4	<1	0,2-0,3	4-5	Кварц 60 Серцит 20 Глин. комп.20
Сивягинский С	76-78	11-12	-	<1	0,2-0,3	6-8	Кварц 25 Микроклин 40 Альбит 35
Гусевский	75-76	16-17	0,2	0,3	0,1-0,2	<1	Кварц 55 Каолинит 30-40 Мусковит 15
добавки							
Белая глина	53,00	>33	<1,50	<1,00	< 1,10	≤4	Каолинит 63 Гидрослода 20 Кварц 17
Боксит	10	69	3-4	1,5	0,1	≤1	Бемит 90 Каолинит Рутил
Муллит синтетический	28,0	72,0	-	-	-	-	Муллит

*- п.п.п. -составляют не более 6-8%

Изучение фазообразования в природных ФК в интервале температур 1000-1350⁰С показало, что при обжиге ФК К типа образуются две кристаллические фазы - кварц (30-40%) и муллит (12-15%), соотношение кристаллической части и стеклфазы составляет 50/50. В обожженных образцах ФК С типа образуется только одна кристаллическая фаза – α-кварц (30-50 %) и стеклофаза (50-70%). (Рис. 1). Образование муллита связано с содержанием в исходном сырье Капканвожского типа

каолининовой составляющей, которая при 1000-1100^oC разлагается с образованием первичного муллита, кристаллы которого способны к дальнейшему росту.

Методами количественного РФА и оптической микроскопии было изучено влияние исходного состава и условий получения на фазообразование в ФК обоих типов и смесях на их основе. Количество кристаллических фаз, образующихся при обжиге смесей, содержащих оба вида ФК, зависит от их соотношения и условий получения – температуры и времени (Рис. 1 и 2). Количество муллита в образцах, состоящих из смеси ФК пропорционально содержанию ФК К типа. С ростом температуры обжига количество муллита возрастает, а количество кристаллического кварца уменьшается, что вызвано его растворением и увеличением количества стеклофазы.

Образцы на основе ФК К типа обладают микроструктурой, характерной для фарфора: равномерно распределенные в стеклофазе относительно крупные оплавленные кристаллы кварца, мелкие игольчатые кристаллы муллита и единичные поры округлой формы. Материал, полученный в результате обжига ФК С типа, характеризуется следующей микроструктурой – крупные оплавленные кристаллы кварца и округлые единичные поры, равномерно распределены в стеклофазе.

Керамика, полученная на основе ФК, имеет удовлетворительные электрофизические свойства, характерную для фарфора прочность и окраску, которая вызвана повышенным содержанием оксидов железа и титана (табл. 2).

Содержание муллита в керамике на основе ФК К типа можно увеличить введением глиноземсодержащих природных и синтетических добавок. Использование природных добавок - белой каолининовой глины и тиманского маложелезистого боксита (табл. 1), содержание которых изменялось от 20 до 50 масс%, показало, что количество образующегося муллита увеличивается пропорционально количеству вводимой добавки (Рис. 3). Микроструктура образцов с природными добавками подобна микроструктуре исходного ФК.



Рис. 1. Изменение содержания кристаллических фаз в керамике в зависимости от соотношения ФК К и С типов в исходной смеси.

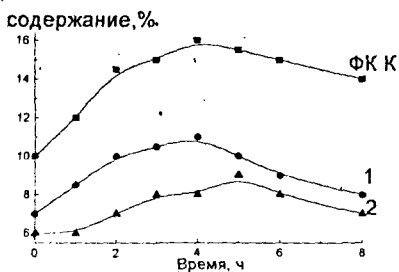


Рис. 2. Изменение содержания муллита в зависимости от времени обжига ($T = 1200^{\circ}\text{C}$) в образцах составов: 1 - 75 масс% ФК К + 25 масс% ФК С; 2 - 50 масс% ФК К + 50 масс% ФК С.

Введение синтетического порошка муллита (1- 10 масс%), полученного по золь-гель технологии с использованием солей и органических производных алюминия и кремния, приводит к образованию 30 масс % муллита. На основании данных количественного определения содержания муллита установлено, что синтетическая добавка значительно активизирует процесс образования кристаллической фазы муллита, выступая в качестве «затравки», вызывающей образование дополнительных центров кристаллизации муллита. Введение в ФК синтетической добавки приводит к изменению формы кристаллов муллита: вместо игольчатых образуются кристаллы изометричной формы.

Методом микронзондового анализа определен химический состав муллита, образующегося в ФК - кроме оксида алюминия и кремния, обнаружено небольшое количество железа и титана, которые, вероятно, замещают алюминий в решетке муллита. Повышенное содержание оксидов железа и титана в исследуемом сырье приводит к их распределению между стеклофазой и муллитом.

Фазовый состав и физико-химические свойства образцов керамики

Свойства	Образец на основе ФК	
	Капканвожского	Сивягинского
Фазовый состав, масс. %	К - 30 - 40, М - 10 - 15 С/ф. - 55 - 60	К - 30 - 50, С/ф - 50 - 70
T, температура спекания, °C	1180 - 1250	1140 - 1200
Интервал спекания, °C	70	60
$\rho_{\text{каж}}$, плотность каж., г/см ³	2,35 - 2,40	2,30 - 2,35
Водопоглощение, %	0,1-3,0	0,1-7,0
Прочность на изгиб, МПа	70 - 90	50 - 70
E, диэлектр. Прониц. при 20°C	7 - 8	7 - 8
$\text{tg } \delta$, I КГц · 10 ⁻² , тангенс диэлектрич. потерь при 20 °C	1,0 - 2,0	1,0 - 4,0
I _{пр.} , эл. прочность, кВ · мм 50 Гц	29	30

С/Ф - стеклофаза, К - кварц, М - муллит

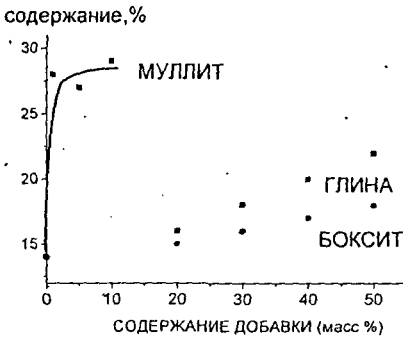


Рис.3. Изменение содержания муллита (масс %) в керамике на основе ФК К типа в зависимости от количества добавки глины, боксита и синтетического порошка муллита, полученного по золь-гель методу.

В главе 4 рассмотрено влияние оксидов металлов первого переходного ряда на образование и свойства муллита. Особенностью структуры муллита является наличие атомов Al, различающихся по координации атомов кислорода: одна часть атомов Al находится в октаэдрической координации, другая – в тетраэдрической. По кристаллохимическим условиям изоморфизма возможно образование твердых растворов состава $Al_6 \cdot xMe_xSi_2O_{13}$ со структурой муллита в результате изовалентного замещения атомов алюминия атомами переходного металла в октаэдрической координации.

Образование муллита в присутствие оксидов 3d элементов, изучено на модельных системах $(3 - 0,5x) Al_2O_3 - 0,5x Me_2O_3 - 2SiO_2$, где Me- Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, а x - 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,6. Рассмотрено два случая – 1) Me_2O_3 изоструктурен $\alpha - Al_2O_3$ ($Ti_2O_3, V_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3$), 2) Me_2O_3 неизоструктурен $\alpha - Al_2O_3$ (Sc_2O_3, Mn_2O_3). Образование твердых растворов муллита $Al_6 \cdot xMe_xSi_2O_{13}$, установлено на основании результатов фазового и химического анализа и определения параметров решетки муллита. В качестве образца сравнения использован муллит состава $Al_6Si_2O_{13}$, синтезированный из оксидов $\alpha - Al_2O_3$ и SiO_2 , взятых в стехиометрическом соотношении, относительно параметров его элементарной ячейки и определялись изменения, вызванные введением оксида переходного металла.

Фазовый состав синтезированных образцов представлен в табл. 3. Однофазные образцы по данным РФА в изученном интервале концентраций получены с оксидами ванадия, хрома и железа. В образцах, содержащих оксиды скандия, титана и марганца кроме муллита присутствуют фазы: силикат скандия $Sc_2Si_2O_7$ (в случае Sc_2O_3); все исходные оксиды, в том числе Ti_2O_3 (в случае Ti_2O_3); корунд и следовые количества SiO_2 (в случае Mn_2O_3).

Для однофазных образцов были определены параметры элементарной ячейки a, b и c. Закономерное увеличение всех параметров элементарной ячейки муллита с ростом концентрации оксида переходного металла установлено для ванадия, хрома и железа (рис. 4), что свидетельствует об образовании твердых растворов.

Фазовый состав образцов, полученных в системах
(3 - 0,5x) Al₂O₃-0,5x Me₂O₃- 2SiO₂ (по данным РФА)

Система	Условия синтеза	x	Фазовый состав	
			основная фаза	дополнительные фазы
3Al ₂ O ₃ - 2SiO ₂	1600-1700°C; 4-6 ч; на воздухе	-	Муллит	-
(3 - 0,5x) Al ₂ O ₃ -0,5x Sc ₂ O ₃ - 2SiO ₂	1450-1700°C; 1-6 ч; на воздухе	≤0,1	Муллит*	-
		0,2 - 0,6		Sc ₂ Si ₂ O ₇
(3 - 0,5x) Al ₂ O ₃ - 0,5xTi ₂ O ₃ -2SiO ₂	1400-1500°C; 1-6 ч; вакуум	≤0,1	Муллит*	-
		0,1 - 0,6		Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Ti ₂ O ₃
(3 - 0,5x) Al ₂ O ₃ - 0,5x V ₂ O ₅ - 2SiO ₂	1400-1500°C; 1-6 ч; вакуум	0,0 - 0,6	Муллит*	-
(3 - 0,5x) Al ₂ O ₃ - 0,5x Cr ₂ O ₃ - 2SiO ₂	1350-1600°C; 4-10 ч; на воздухе	0,0 - 0,6	Муллит*	-
(3 - 0,5x) Al ₂ O ₃ - 0,5x Mn ₂ O ₃ - 2SiO ₂	1200-1500°C; 1-6ч; вакуум	0,0 - 0,6	Муллит*	Al ₂ O ₃ , SiO ₂
(3 - 0,5x) Al ₂ O ₃ - 0,5x Fe ₂ O ₃ - 2SiO ₂	1350-1500°C; 4-10 ч; на воздухе	0,0 - 0,6	Муллит*	-

Муллит* - твердый раствор Al_{6-x}Me_xSi₂O₁₃ со структурой муллита.

Исследование образцов методом электронной микроскопии показало, что гомогенность во всем изученном интервале концентраций наблюдается только в системе (3-0,5x)Al₂O₃- 0,5x Cr₂O₃- 2SiO₂. В системах (3 - 0,5x)Al₂O₃ - 0,5xV₂O₅ - 2SiO₂ и Al₂O₃- 0,5x Fe₂O₃ - 2SiO₂ однофазные образцы получены при x<0,6, при x = 0,6 наблюдаются локальные микрообласти, содержащие оксиды V₂O₅ и Fe₂O₃.

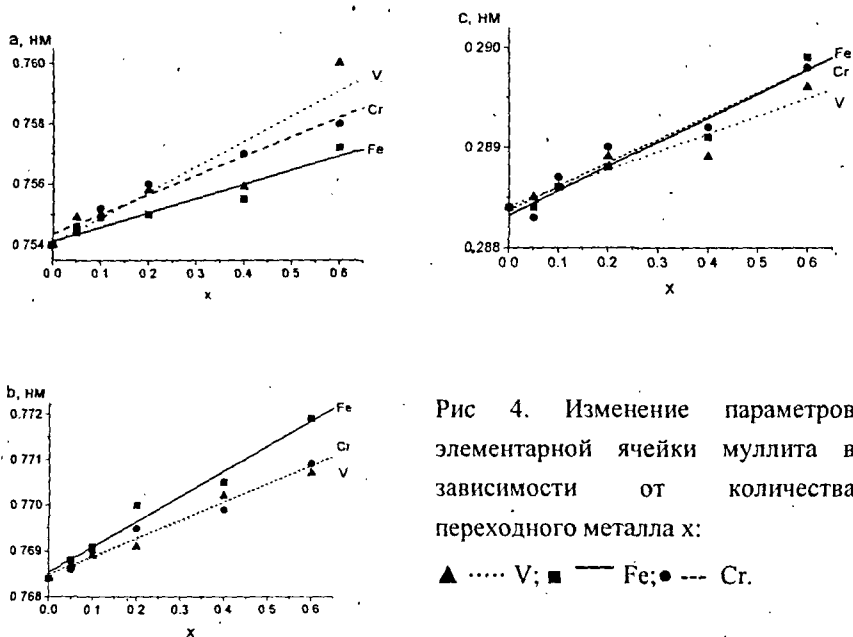


Рис 4. Изменение параметров элементарной ячейки муллита в зависимости от количества переходного металла x:

▲ V; ■ — Fe; ● --- Cr.

Методом микрозондового анализа был определен химический состав твердых растворов (табл. 4.). На основании полученных результатов можно сделать вывод об образовании твердых растворов состава $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ во всех изученных модельных системах.

Валентное и координационное состояние переходного металла в синтезированных твердых растворах установлено на основании изучения спектров ЭПР и магнитной восприимчивости (табл.4, рис. 5). Спектры ЭПР сняты при температуре 78 и 293 К, измерение величин магнитной восприимчивости выполнено по методу Фарадея в интервале температур 295-1000 К. Полученные для твердых растворов с ванадием, хромом и железом результаты доказывают, что переходные металлы находятся в состоянии Me^{3+} . Спектр образца, содержащего оксид V_2O_3 , не записан, что косвенно подтверждает трехвалентное состояние атома ванадия. В образцах с добавкой Mn_2O_3 обнаружены обменносвязанные пары ионов $Mn^{2+}-Mn^{4+}$ как результат диспропорционирования Mn^{3+} .

Состав твердых растворов и данные магнитной восприимчивости

Образец	x	Результаты измерения магнитной восприимчивости	
		μ , мБ	Состояние Me
$Al_{6-x} Sc_x Si_2 O_{13}$	0,1	-	-
$Al_{6-x} Ti_x Si_2 O_{13}$	0,1	0,75	Ti^{3+}
$Al_{6-x} V_x Si_2 O_{13}$	<0,6	2,27	V^{3+}
$Al_{6-x} Cr_x Si_2 O_{13}$	0,6	3,76	Cr^{3+}
$Al_{6-x} Mn_x Si_2 O_{13}$	0,1	5,18	$Mn^{3+} - Mn^{2+}$
$Al_{6-x} Fe_x Si_2 O_{13}$	<0,6	4,75	Fe^{3+}

Координационное положение атомов Me^{3+} в твердых растворах $Al_{6-x} Me_x Si_2 O_{13}$ определено на основе сопоставительного анализа ИК спектров. По литературным данным максимумы поглощения в области до 700 см^{-1} - свидетельствует о тетраэдрическом окружении алюминия, а в области $615-670$ и 590 см^{-1} - об октаэдрической координации. Характеристические полосы поглощения ИК излучения образцами муллита в коротковолновой области не претерпевают изменений. В длинноволновой области спектра муллита, содержащего оксиды переходных металлов, наблюдается сдвиг полос поглощения отвечающих валентным колебаниям $\nu[(Al, Me)-O]$ в длинноволновую область, как результат замещения атомов алюминия в октаэдрических позициях в решетке муллита на атомы переходных металлов. Полученные результаты подтверждают, что в твердых растворах переходный металл замещает шестикоординированный алюминий.

Таким образом, при образовании твердых растворов $Al_{6-x} Me_x Si_2 O_{13}$ наблюдается изовалентное замещение атомов алюминия, находящихся в октаэдрических позициях решетки муллита, на атом металла первого переходного ряда в состоянии Me^{3+} . Степень замещения определяется близостью геометрических размеров Al и Me, изовалентностью их состояний, одинаковым структурным типом оксидов Al_2O_3 и Me_2O_3 .

В качестве критерия оценки растворимости Me_2O_3 в муллите с образованием гомогенных твердых растворов состава $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$, позволяющего интерпретировать полученный результат, удобно использовать величину ионного потенциала катиона (ИПК) металла ($\varphi = z^n/r_{\text{ион}}$; где z – заряд иона, r – ионный радиус). Величина ИПК хорошо коррелирует с энергией связи $Me-O$ в кристаллических решетках соединений. Сопоставляя величины ИПК атомов переходных элементов, в состоянии Me^{3+} (рис. 5), с величиной ИПК атома алюминия можно отметить хорошую корреляцию величины растворимости Me_2O_3 в муллите с величинами ИПК металлов.

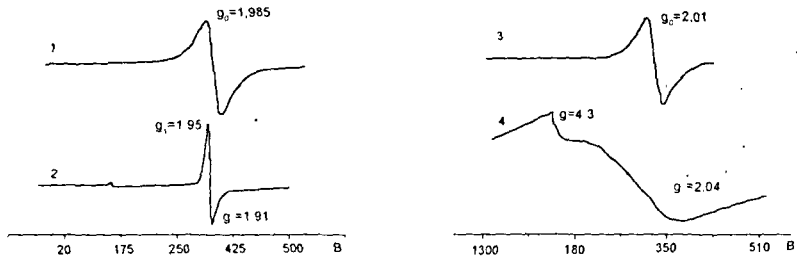


Рис. 5. Спектры ЭПР твердых растворов состава: 1) $Al_{6-x}Cr_xSi_2O_{13}$; 2) $Al_{6-x}Ti_xSi_2O_{13}$, 3) $Al_{6-x}Mn_xSi_2O_{13}$; 4) $Al_{6-x}Fe_xSi_2O_{13}$.

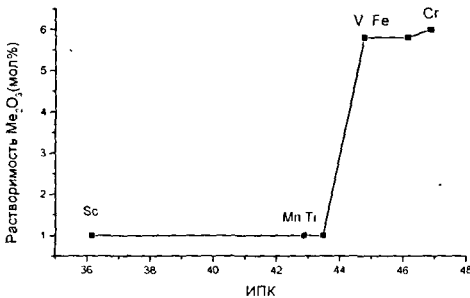


Рис. 5. Зависимость растворимости Me_2O_3 (мол.%) в муллите от величины ионного потенциала Me^{3+} .

Изучение микроструктуры синтетического муллита и муллита с добавками оксидов переходных металлов показало, что присутствие оксидов приводит к увеличению размеров кристаллитов и пор. Микроструктурная структура со средним размером кристаллитов 5-10 мкм наблюдается в твердых растворах муллита с оксидами скандия, ванадия и хрома. Введение оксида железа приводит к образованию крупных элементов микроструктуры: размеры кристаллитов в среднем около 20 мкм и более, наблюдается большое количество крупных пор.

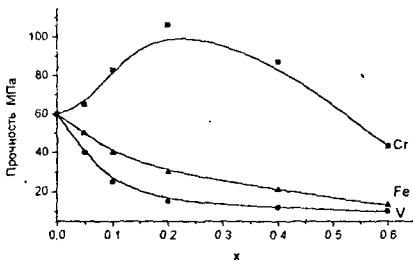


Рис.6. Зависимость прочности на изгиб твердых растворов $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ от x для хрома, ванадия и железа ($1500^{\circ}C$)

Изучение влияния оксидов Me_2O_3 на прочность и спекаемость образцов муллита в системах $(3-0,5x)Al_2O_3-0,5xMe_2O_3-2SiO_2$ показало, что образование гомогенных твердых растворов $Al_{6-x}Cr_xSi_2O_{13}$ и $Al_{6-x}Sc_xSi_2O_{13}$ приводит к увеличению механической прочности муллитовой керамики (рис. 6). Вместе с тем присутствие оксидов Ti_2O_3 , V_2O_5 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 в любом количестве отрицательно сказывается на спекаемости муллита и значительно снижает его прочность.

Выводы

1. Впервые изучен минеральный и химический состав аповулканитов Республики Коми и трансформация фазового состава данного сырья в процессе термообработки, которая приводит к получению фарфорового материала, показан способ регулирования фазового состава получаемого материала путем введения добавок природного и синтетического происхождения.

2. Установлено, что существенное влияние на физико-химические свойства фарфорового материала оказывают примеси оксидов переходных металлов, которые способны изоморфно растворяться в кристаллической фазе муллита, в значительной мере определяющей прочность материала.

3. Впервые целенаправленно проведен твердофазный синтез образцов состава $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ (где Me - Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, а $x = 0,05 - 0,6$) со структурой муллита, выступающих в качестве модельных систем, что позволило установить области существования образующихся твердых растворов данного состава и изучить особенности микроструктуры и прочность керамических образцов твердых растворов.

4. Установлено, что области существования твердых растворов состава $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ со структурой муллита для оксидов Me_2O_3 различны. Гомогенные твердые растворы состава $Al_{6-x}Cr_xSi_2O_{13}$ образуются во всем изученном интервале концентраций. Твердые растворы составов $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ (Me - V, Fe) при высокой концентрации переходного металла ($x=0,6$) характеризуются появлением микрообластей неоднородного состава, образование областей повышенного содержания оксидов ванадия и железа не фиксируются методом рентгенофазового анализа, но проявляются при исследовании методом электронной сканирующей микроскопии. Области существования твердых растворов $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ для Sc, Ti, Mn ограничены значением индекса при металле $\leq 0,1$.

5. Показано, что твердые растворы состава $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ со структурой муллита образуются при изоморфно-изовалентном замещении алюминия, занимающего октаэдрические позиции в решетке муллита, переходным металлом Me^{3+} , о чем свидетельствуют результаты изучения спектров ЭПР, ИК спектров и измерения магнитной восприимчивости.

6. Установлено, что размеры элементов микроструктуры керамических образцов твердых растворов $Al_{6-x}Me_xSi_2O_{13}$ определяются свойствами замещающего атома переходного металла, минимальные структурные элементы характерны для твердых растворов, содержащих скандий и хром, максимальные структурные элементы образуются в твердых растворах, содержащих марганец и железо. Образование гомогенной

микроструктуры способствует повышению прочностных свойств твердых растворов.

7. Показано, что для предварительной оценки взаимной растворимости компонентов с образованием твердых растворов изоморфного замещения, можно использовать величины ИПК (ионного потенциала катиона) замещающего и замещаемого атомов, близость значений данных величин указывает на существование заметной взаимной растворимости компонентов.

Список опубликованных работ по теме диссертации

1. Голдин Б.А., Дудкин Б.Н., Жилов В.А., Клочкова И.В., Севбо О.А., Тихонов Н.А. Физико – химические характеристики процесса спекания керамики на основе природных алюмосиликатов. Препринт. КНЦ УрО АН СССР. – 1988. вып. 183. – 20 с.
2. Голдин Б.А., Дудкин Б.Н., Клочкова И.В./ Тез. докл. Всесоюз. конференции “Физико-химические основы переработки бедного природного сырья и отходов промышленности при получении жаростойких материалов”. – Сыктывкар, 1989. - С. 96.
3. И.В.Клочкова, Б.Н.Дудкин, Б.А.Голдин “Изучение процессов мулитообразования в керамике на основе природных алюмосиликатов”/ в сб. “Керамические материалы на основе титан- и алюминийсодержащего сырья Республики Коми”, 1994, с.42-48.
4. Голдин Б.А., Гришин Д.Н., Клочкова И.В., Котов Л. И., Секушин Н.А., Тихонов Н.А. Керамика на основе анальцимсодержащих пород/ Препринт Коми НЦ УрО РАН – 1994. - Вып. 108. - 10 с.
5. Голдин Б.А., Дудкин Б.Н., Клочкова И.В., Бугаева А.Ю. Возможность применения каолинитовых глин Пузлинского месторождения в бумажном производстве./ Тез. докл. конференции “Геология и минеральные ресурсы южных районов Республики Коми”. – Сыктывкар, 1996. – С.105.
6. Голдин Б.А., Дудкин Б.Н., Клочкова И.В., Бугаева А.Ю. Промышленное использование юрских полиминеральных глин Жешартского месторождения./ Тез. докл. конференции “Геология и минеральные ресурсы южных районов Республики Коми”. – Сыктывкар, 1996. – С.106.
7. Дудкин Б.Н., Клочкова И.В., Голдин Б.А. Влияние природных и синтетических добавок на микроструктуру и свойства фарфоровой керамики на основе аповулканитов./ Тез докл. Всероссийской конференции “Физико – химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов”. – Сыктывкар, 1997. – С. 19.

8. Секушин Н.А., Клочкова И.В. Прочность и акустические свойства фарфора. /Тез докл. Всероссийской конференции “Физико – химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов”. – Сыктывкар, 1997. – С. 44.
9. Голдин Б.А., Дудкин Б.Н., Клочкова И.В. Аповулканыты Республики Коми - новое фарфоровое сырье // Стекло и керамика. 1999. - № 1. – с.7-9.
10. Дудкин Б. Н., Клочкова И. В., Голдин Б. А. Влияние природных и синтетических добавок на микроструктуру и свойства керамического материала из аповулканыты/ Докл. Всероссийской конференции “Физико – химические проблемы создания керамики специального и общего назначения на основе синтетических и природных материалов”. – Сыктывкар, 1998. – С. 171-179.
11. Дудкин Б.Н., Клочкова И.В., Голдин Б.А. Влияние примесей оксидов 3 d-элементов на структуру и свойства муллита.// Тез. докл.VII Межд. конфер. “Высокотемпературная химия силикатов и оксидов” – Санкт – Петербург, 1998. – С.193.
12. Клочкова И.В. Фазообразование в природных алюмосиликатах// Тезисы 12 Коми республиканской молодежной научной конференции. – Сыктывкар, 1994. – С. 42.
13. Жилов В. А., Клочкова И.В., Севбо О.А. Возможность получения керамики на основе липаритов севера Урала. Тезисы докладов X республиканской молодежной конференции. – Сыктывкар, 1987. – с.45.
14. Бугаева А.Ю., Голдин Б.А., Дудкин Б.Н., Клочкова И.В. Влияние дисперсности исходных компонентов на рост кристаллов муллита в фарфоре. Тезисы конф. “Проблемы ультрадисперсного состояния” – Санкт – Петербург, 1999.
15. Goldin B. A., Dudkin B. N., Klochkova I.V. Perspective Porcelain raw materials of Komi Republic.// Industrial minerals: deposits & new developments in Fennoscandia. - Петрозаводск – 1999.- с. 128.