НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 8, с. 923–928

УДК 666.3.04:537.868:539.2

ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА ГЛИНЫ НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТА В ПОЛЕ СВЧ

© 2020 г. И. А. Женжурист*

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, ул. Зеленая, 1, Казань, 420043 Россия

**e-mail: ir.jenjur@yandex.ru*

Поступила в редакцию 12.11.2019 г.
После доработки 01.12.2019 г.
Принята к публикации 27.12.2019 г.

Рассмотрены результаты обжига композиций из бентонитовой, огнеупорной глин и метакаолина с добавкой соли NaCl методом конвективного и микроволнового нагрева. Показаны фазовые структуры алюмосиликатов при спекании в поле СВЧ. Установлено формирование наноразмерной структуры алюмосиликата и повышенная прочность образцов, обожженных в поле СВЧ. Отмечено влияние минерального состава глины на процесс спекания алюмосиликата в поле СВЧ. Установлена повышенная активность каолинита и композиции на его основе в диапазоне температур 450–550°C при спекании в поле СВЧ, роль минерализующей соли NaCl в этом процессе.

Ключевые слова: бентонитовая, огнеупорная глины, метакаолин, NaCl, конвективный, СВЧ-обжиг

DOI: 10.31857/S0002337X20080163

ВВЕДЕНИЕ

Спекание является основной стадией термической обработки широкого класса неорганических обжиговых материалов, среди которых алюмосиликатная керамика занимает важное место. В процессе спекания формируется конечная структура материала, определяющая его эксплуатационные свойства. На формирование структуры материала также оказывают влияние параметры исходного сырья, особенности его переработки и формирования изделия, технология термической обработки. В настоящее время в технологии обжиговых материалов особое значение имеют энергетическая эффективность и экологическая безопасность нагрева. В этом отношении микроволновой нагрев выгодно отличается от конвективного, чаще всего связанного со сжиганием топлива.

Как показали исследования, на механизм протекания высокотемпературных процессов и конечные свойства материала существенно влияет скорость подъема температуры [1–3]. В результате высокоскоростного спекания под действием электрического поля может быть получен материал с микрокристаллической структурой и хорошими механическими свойствами [1–3].

В работах [4–10] микроволновую энергию использовали при термической обработке материалов.

При изучении процесса взаимодействия керамики с глиноземом в поле СВЧ [4] были отмечены образование стеклофазы в межзерновой области, хорошая диффузия и гомогенность композиции, меньшая деформация образцов по сравнению с традиционным нагревом конвекцией, повышенная прочность соединения. При обработке в поле СВЧ керамической массы, каолина, глинозема, талька [5] отмечены быстрый разогрев (30 мин) до температур 1200–1400°C и значительное сокращение времени протекания реакции (3–5 раз). Предложено вначале проводить нагрев конвекцией до достижения у компонентов шихты максимального тангенса угла диэлектрических потерь, затем спекание в поле СВЧ.

В [6] на основе анализа работ по использованию СВЧ-нагрева наряду с повышенной скоростью прохождения процессов отмечаются наибольшая эффективность применения метода для эндотермических реакций, использование электролитов, например растворов солей.

Изучение процесса упрочнения грунтов [7] микроволновым нагревом показало значительные изменения его минерального состава и структуры, существенное возрастание прочностных характеристик, водо- и морозостойкости за счет образования стекла в поровом, межфазном пространстве. Отмечена роль влажности на физико-механические характеристики термоупрочняемых грунтов.

В работах [8, 9] на примере глин и диатомита показана роль алюмооксидного и алюмонатрий-

хлорного модификатора, активации композиции в поле СВЧ на процесс спекания. Отмечены снижение температуры фазообразования, изменение структуры алюмосиликатных композиций, формирование наноразмерных включений в процессе обжига и, как следствие, повышение прочности материала.

В работе [10] изучали микроволновой синтез нанопористых материалов. Используя широкий набор аналитических методов исследования микроструктуры материала, установили отличие кристаллической структуры, полученной под действием СВЧ, от структуры, полученной традиционным обжигом. При кристаллизации сложного оксида (Gd_2O_3:Eu^{3+}) была обнаружена морфология материала, структурированная в форме нанопрутков из соединенных и рассеянных частиц.

В период конвективного нагрева (800–1000°C) в основном завершен этап разложения основных минеральных составляющих композиции, появляется жидкая фаза [5]. Однако обнаружено [8, 9], что обработка сырьевой композиции полем СВЧ перед конвективным нагревом влияет на формирование конечной структуры материала. Преобразования, возникающие в тонкой фракции сырьевой композиции при активации ее в поле СВЧ, оказывают влияние на весь последующий процессе формирования структуры материала. Особенности конечной структуры материала отражаются на его эксплуатационных характеристиках.

Исследования алюмосиликатов показали, что в случае предварительной микроволновой активации сырьевой композиции у материала в процессе конвективного нагрева формируется наноразмерная фазовая структура [8, 9]. В глинистых композициях этому способствует присутствие хлоридов щелочных металлов, которые ускоряют перестройку решетки алюмосиликатов в процессе ее дегидратации и увеличивают долю мелких кристаллов при спекании. Это приводит к увеличению прочности материала [11–13].

Для понимания процессов, проходящих при нагреве и спекании алюмосиликатов, представляется особенно важным изучение особенностей формирования структуры материала под действием электромагнитного поля.

Целью настоящей работы было изучение процесса обжига алюмосиликатов различного минерального состава при конвективном и микроволновом нагревах; определение фазового состава и структуры образцов, обожженных в поле СВЧ; сравнение прочности образцов при конвективном и микроволновом способах нагрева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были выбраны: Нурлатский бентонит (60% монтмориллонита, 5% слюды) с содержанием основных оксидов (мас. %): 56.4SiO_2, 20.0Al_2O_3, 8.1Fe_2O_3, 4.4CaO + MgO, 2.0K_2O + Na_2O; Нижне-Увельская огнеупорная глина (60.0% каолинита, 5.0% слюды) с содержанием основных оксидов (мас. %): 58.0SiO_2, 30.2Al_2O_3, 4.3Fe_2O_3, 1.2CaO + MgO, 0.9K_2O + Na_2O; метакаолин ВМК-47 (92% аморфного каолина, 3% слюды). В качестве минерализатора – NaCl (ГОСТ 51574-2000).

Для термообработки образцов использовали муфельную печь ПВК-1,4 – 17 и СВЧ-печь марки Samsung M 1711 NR при выходной мощности излучения 800 Вт на рабочей частоте 2.45 ГГц. Работу сопровождает интенсивное магнитное поле, создаваемое током промышленной частоты 50 Гц, протекающим в системе электропитания печи. Для предотвращения тепловых потерь в камере печи установлен муфель из муллито-кремнеземистых плит, в который помещали образцы для обжига. Температуру контролировали термопарой с защищенным от излучения покрытием. Спай термопары был установлен в непосредственной близости от образцов. В муфельной и СВЧ-печах с помещенными в них образцами выдерживали максимальную скорость подъема температуры: в муфельной печи 4–4.5 ч, в СВЧ – 30 мин. Термообработку проводили до температур 950 и 1050°C с выдержкой при максимальной температуре в муфельной печи 30 мин, в СВЧ – 5 мин.

В выбранных для исследования глинах активной составляющей являются монтмориллонит (метастабильная равнополярная слоистая кристаллическая структура) и метакаолинит – аморфная структура, образующаяся при разложении каолинита (разнополярная слоистая кристаллическая структура) в процессе нагревания в диапазоне температур 500–600°C. Для сравнения реакционой активности дегидратированного алюмосиликата с глинами в поле СВЧ был выбран метакаолин.

Учитывая роль минерализатора при спекании алюмосиликатов [9, 11–13], готовили модифицированные NaCl композиции. Для этого предварительно подготовленные компоненты шихты, размолотые и просеянные через сито с диаметром отверстий 1 мм, усредняли в шаровой мельнице в течение 0.5 ч. Композиции увлажняли раствором соли в дистиллированной воде до пластичного теста и формовали образцы размером 30 × 30 × 60 мм. Каждый образец разрезали лезвием на два образца размером 30 × 30 × 30 мм, которые сушили до постоянной массы. Одни образцы ставили в муфельную печь, другие такого же состава – в печь СВЧ.

Полученные композиции исследовали на оборудовании Томского материаловедческого центра коллективного пользования, входящего в состав Томского регионального центра коллективного пользования НУ ТГУ. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 в CuK_α-излучения (база PDF 4+, программа полно-

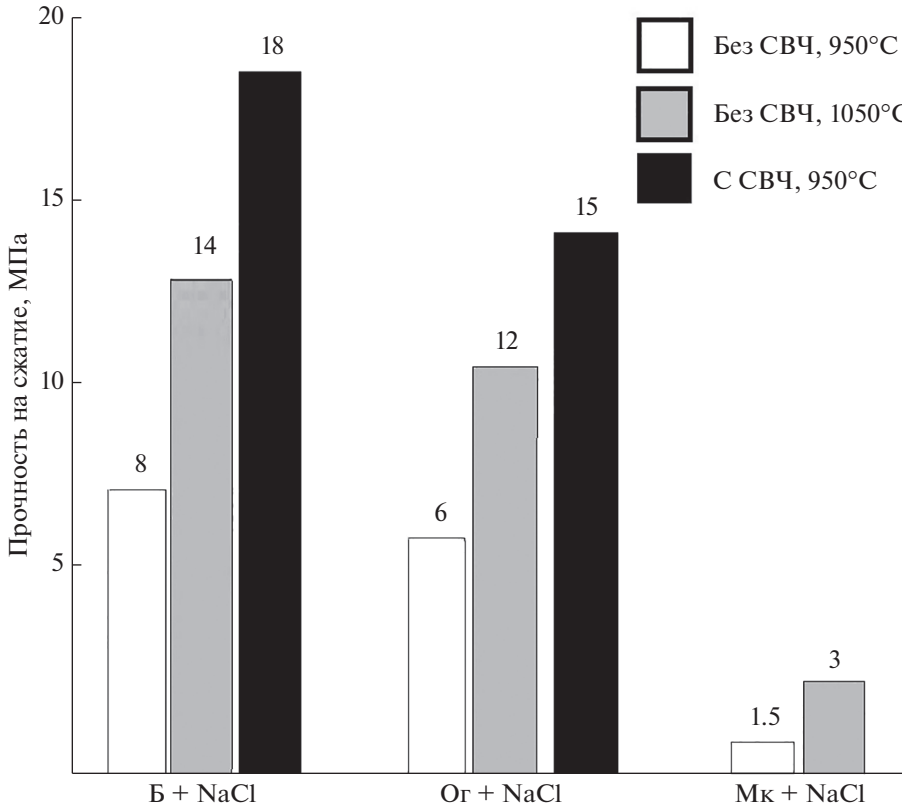

Рис. 1. Прочность на сжатие обожженных образцов, отформованных из пластичных масс на основе бентонитовой глины (Б), огнеупорной глины (Ог), микрокремнезема (Мк).

профильного анализа POWDERCELL 2,4), термический анализ – на приборе синхронного ТГ-ДТА/ДК-анализатора (квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C), съемку изломов образцов – на системе с электронным и сфокусированным ионным пучком (Quanta 200 3D).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытания образцов на прочность приведены на рис. 1. Видно, что образцы, изготовленные из модифицированных NaCl глиняных композиций и обожженные в микроволновой печи, показали более высокую прочность по сравнению с образцами, обожженными в муфельной печи. Образцы на основе метакаолина показали самую низкую прочность, а обожженные в микроволновой печи имели на поверхности большие трещины, поэтому не испытывались на прочность.

Для понимания роли солевого минерализатора при спекании в качестве модельной системы были опробованы составы без NaCl. Образцы на основе бентонитовой глины обжигались без разрушения. Образцы на основе каолиновых глин (огнеупорной Нижне-Увельской глины и метакаолина) разрушились при нагреве, а в микроволновой печи взрывались при достижении температуры 450–500°С.

Для контроля процессов, происходящих в композициях при нагревании, составы на основе бентонитовой и огнеупорной глин с NaCl были исследованы с помощью синхронного термического анализа. Экспериментальные кривые приведены на совмещенном графике (рис. 2).

Видно, что для композиции из бентонитовой глины наблюдается расплывчатый, низкоэнергетический эндотермический эффект с плавной потерей массы выше 450°С, связанный с разрушением кристаллической решетки глинистых минералов и солевых включений, с началом образования стеклофазы, без активного химического взаимодействия и как следствие без разрушения образцов.

Для композиции из огнеупорной глины в этом же диапазоне температур наблюдается большой эндотермический эффект, который сопровождается поглощением значительного количества энергии и большой потерей массы. Этот процесс связан с разрушением кристалличеких решеток каолинита, гидрослюды и солей, переходом каолинита в метакаолин, с началом образования высокотемпературных фаз, которое завершается четким экзотермическим эффектом при 962.7°С. Эти процессы для не-

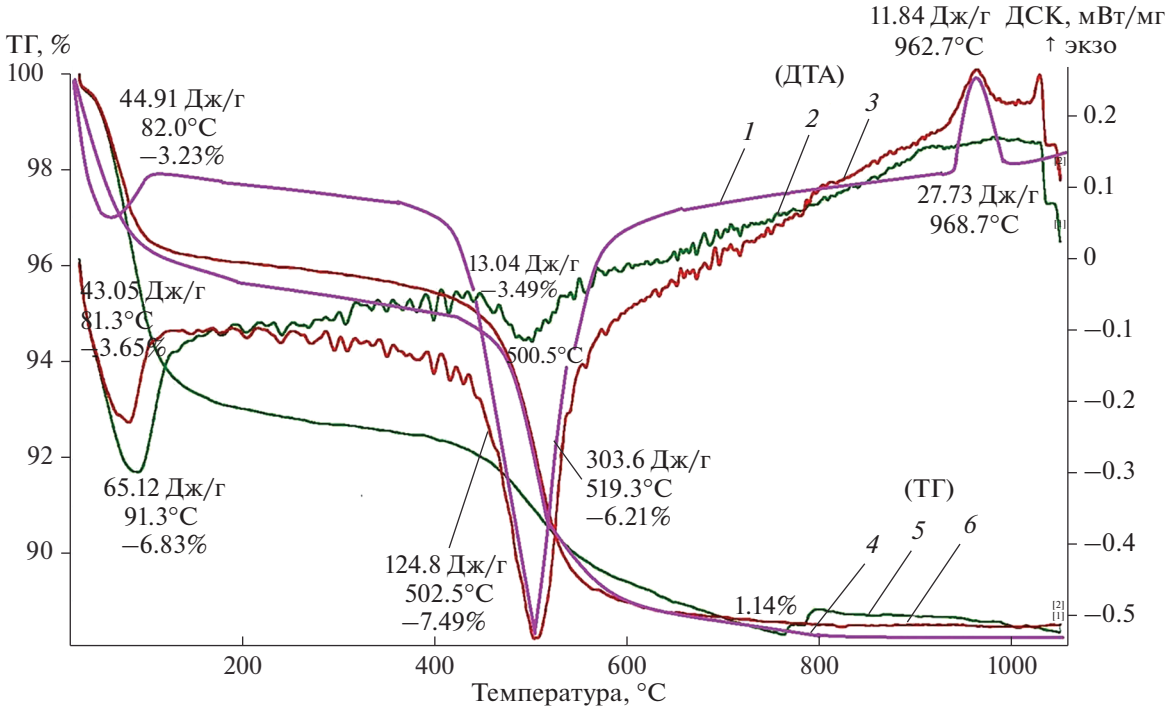

Рис. 2. Результаты термического анализа (ДТА (*1–3*), ТГ (*4–6*) композиций на основе: огнеупорной глины (*1*, *4*), бентонитовой глины и NaCl (*2*, *5*), огнеупорной глины и NaCl (*3*, *6*).

модифицированной огнеупорной глины проходят при более высоких температурах (519.3 и 968.7°C), чем для модифицированной (502.5 и 962.7°C), и со значительно бóльшим поглощением энергии (303.6 против 124.8 Дж/г). Вероятно, это приводит к разрушению образцов из немодифицированной NaCl огнеупорной глины и метакаолина. Разрушения образцов из модифицированной огнеупорной глины не происходит, однако на образцах из менакаолина обнаружены большие трещины и отколы. Прочность образцов из метакаолина, обожженных в муфельной печи, на порядок ниже прочности образцов из огнеупорной глины (рис. 1). Это может быть связано с активностью NaCl в присутствии паров H_2O, которая выделяется при разложении кристаллов каолинита огнеупорной глины, активирует межфазные химические процессы и отсутствует в метакаолине [14].

Принимая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотном электромагнитном поле [15], можно объяснить особенность спекания композиции на основе глин в присутствии минерализующей соли NaCl. В процессе увлажнения алюмосиликатной композиции рас-

Таблица 1. Фазовый состав обожженных в СВЧ-печи образцов

Состав	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, мас. %	Размер кристаллитов, нм
Бентонитовая глина + NaCl	SiO_2	1.6	>100
	$NaAlSi_3O_8$	22.6	35.53
	$Na_{7.5}(Al_{7.2}Si_{8.8}O_{32})$	37.4	30.33
	Al_2SiO_5	38.5	22.40
	Следы фаз $NaAlO_2$, $MgSiO_3$, Na_2SiO_3		
Огнеупорная глина + NaCl	Al_2O_3	19.5	6.39
	SiO_2	63.4	63.28
	Al_2SiO_5	17.1	3.63

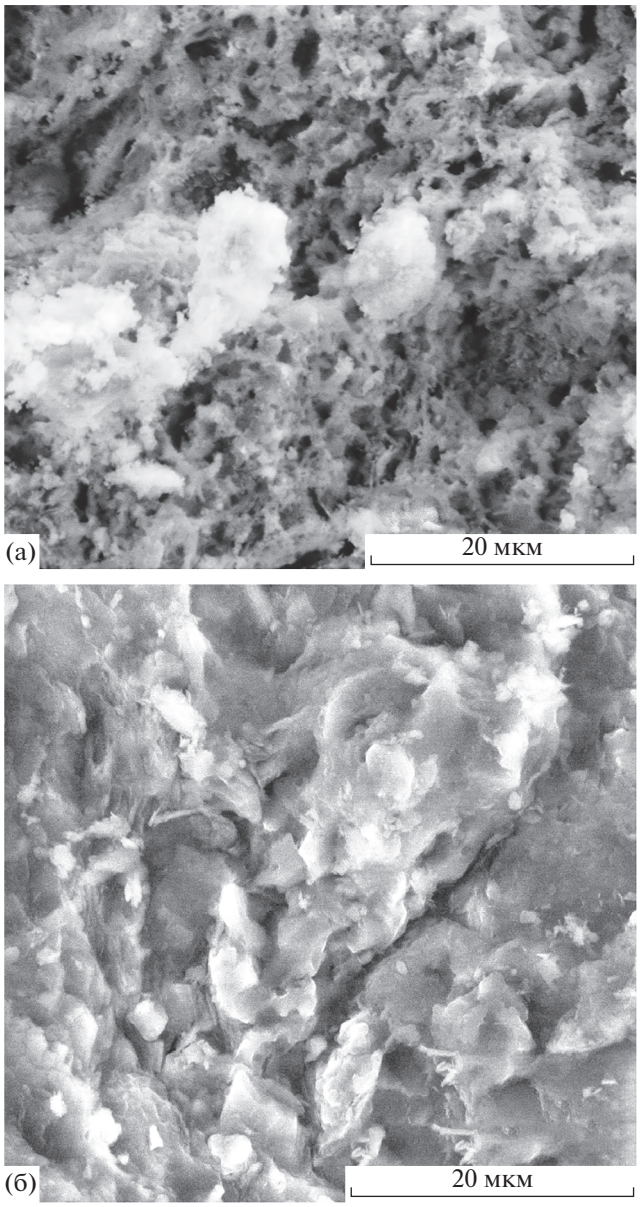

Рис. 3. Структура изломов образцов, обожженных в поле СВЧ, на основе бентонитовой глины и NaCl (а), огнеупорной глины и NaCl (б).

твором NaCl, который концентрируется в пространстве между зернами, за счет высоких диэлектрических потерь выделяется энергия и образуется жидкая фаза [14]. Термодиффузионный процесс реализует быстрое спекание всего объема материала [15]. Присутствие NaCl стимулирует образование жидкой фазы и межфазные взаимодействия. Это препятствует разрушению образцов из огнеупорной глины и приводит к качественному спеканию композиции. Для композиции из метакаолина эффективное спекание не обнаружено, вероятнее всего, из-за отсутствия кристаллизационной воды, которая выделяется в процессе термообработки каолинита при разрушении его кристаллической структуры в диапазоне температур 450–600°C [16] и которая необходима для образования новых фаз в присутствии NaCl [14].

Подобные процессы должны проходить и в образцах из бентонитовой глины. Поскольку преобразования в бентонитовой глине с повышением температуры проходят менее активно, так как равнополярный слоистый монтмориллонит менее активный, чем разнополярный каолинит, образцы из бентонитовой глины не разрушаются при быстром нагреве.

Рентгенофазовый анализ образцов, обожженных в поле СВЧ, показал наличие наноразмерной фазовой структуры материала (табл. 1), что объясняет высокую прочность образцов, обожженных в микроволновой печи. В композиции на основе бентонитовой глины обнаружено до 40% стеклофазы, обеспечивающей повышенную прочность образцов.

Микроструктура обожженных образцов была исследована с помощью электронного микроскопа (рис. 3). В композиции на основе бентонитовой глины видны равномерно распределенные по объему образца хлопьевидные образования алюмосиликата Al_2SiO_5, который у огнеупорной глины сформирован в виде мелких включений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено следующее:

– возможно спекание в поле СВЧ алюмосиликатов из природных глин различного минерального состава;

– процесс спекания при конвективном и СВЧ-нагреве зависит от минерального состава композиции;

– на процесс спекания оказывает влияние присутствие в шихте компонента, усиливающего межфазные взаимодействия, в данном случае полярной соли NaCl;

– в огнеупорной глине присутствие соли NaCl понижает температуру и снижает энергетическую составляющую фазового перехода при спекании;

– в присутствие соли NaCl при спекании в поле СВЧ формируется наноразмерная кристаллическая фазовая структура материала;

– при спекании в поле СВЧ в бентонитовой глине в присутствии соли NaCl на фоне наноразмерной кристаллической структуры формируется натрийалюмосиликатная стеклофаза;

– прочность образцов при микроволновом нагреве по сравнению с конвективным нагревом значительно выше.

Изучение спекания и процессов, связанных с закономерностями формирования структуры материала в поле СВЧ, необходимо для разработки энергосберегающей и экологической технологии получения обжигового материала. Исследования в этом направлении позволят получить материалы с улучшенными характеристиками и использовать для получения высокопрочной керамики широко распространенное, часто низкосортное глинистое сырье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jaehun Cho, Qiang Li, Han Wang, Zhe Fan, Jin Li, Sichuang Xue, Vikrant, Haiyan Wang, Troy B., Amiya K., R. Edwin García, Xinghang Zhang.* High Temperature Deformability of Ductile Flash-Sintered Ceramics via in-Situ Compression // Nature Communications. 2018. N. 9. P. 1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-018-04333-2
2. *Mattia Biesuz.* Flash Sintering of Alumina-Based Ceramics. Trento: University of Trento, Departament of Industrial Engineering, 2017. 179 p.
3. *Dancer C.E.J.* Flash Sintering of Ceramic Materials // Mater. Res. Express. 2016. V. 3. № 10. P. 102001. https://doi.org/10.1088/2053-1591/3/10/102001
4. *Binner J.G.P., Fernie J.A., Whitaker P.A., Cross T.E.* The Effect of Composition on the Microwave Bonding of Alumina Ceramics // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 3017–3029.
5. *Рогов И.И., Плетнев П.М.* Интенсификация физико-химических процессов получения керамических материалов действием электрического поля высокой частоты // Вестн. СГУПСа. 2012. Вып. 28. С. 227–231.
6. *Болотов В.А., Черноусов Ю.Д., Удалов Е.И., Танашев Ю.Ю., Пармон В.Н.* Особенности проведения высокотемпературных химических реакций под действием сверхвысокочастотного поля // Вестн. НГУ. Сер. Физика. 2009. Т. 4. Вып. 2. С. 78–83.
7. *Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю.* Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия. 2003. 220 с.
8. *Женжурист И.А.* Влияние микроволновой энергии на фазовые преобразования алюмосиликатов и свойства материалов на их основе // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 9. С. 924–928. https://doi.org/10.1134/S0002337X1809018X
9. *Женжурист И.А.* Влияние поля СВЧ на структуру и свойства силикатов с алюмонатрийхлорным модификатором // Стекло и керамика. 2016. № 11. С. 35–38.
10. *Tompsett G.A., Conner W.C., Yngvesson K.S.* Microwave Synthesis of Nanoporous Materials // Chem. Phys. Chem. 2006. V. 7. P. 296–319. https://doi.org/10.1002/cphc.200500449
11. *Классен В.К., Ермоленко Е.П., Новоселов А.Г.* Взаимодействие в системах карбонат кальция–щелочные хлориды // Техника и технология силикатов. 2009. № 4. С. 7–16.
12. *Ермоленко Е.П., Классен В.К., Новоселов А.Г.* Влияние KCl и NaCl на процессы клинкеробразования и качество цемента // Инновационные материалы и технологии: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2011. Ч. 3. С. 17–22.
13. *Куртукова Л.В., Сомин В.А., Комарова Л.Ф.* Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных активаторов // Ползуновский вестн. 2013. № 1. С. 287–289.
14. *Аппен А.А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 351 с.
15. *Аненков Ю.М., Ивашутенко А.С.* Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях // Изв. ТПУ. 2005. Т. 308. № 7. С. 30–35.
16. *Щербаков А.А., Клепиков М.С., Солодкий Н.Ф., Сериков А.А., Рукавишников В.В., Жестков В.М., Белевитин В.А.* Физико-химические исследования кондиционных и некондиционных глин Нижнеувельского месторождения Челябинской области // Башкирский хим. журн. 2011. Т. 18. № 4. С. 236–239.