

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ И СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ВОЛЛАСТОНИТА

Г. Г. Исламова, Д. В. Вассерман

ФГУП «ЦНИИГеолнеруд», г. Казань, atsic@geolnerud.net

В последние десятилетия на мировом рынке минерального сырья наблюдается повышенный интерес к волластониту, обусловленный постоянно растущим потреблением данного минерала, обладающего рядом уникальных свойств. Так, например, добавление волластонита снижает температуру обжига керамики, повышает ее прочность, уменьшает усадку при сушке и обжиге, а также уменьшает температуру образования стеклофазы. Природный волластонит используют также в качестве наполнителя полимеров. Кроме того, волластонитовое сырье не оказывает отрицательного воздействия на здоровье человека, является заменителем таких веществ, как асбест и волокнистый тальк и имеет относительно невысокую стоимость.

В связи с возрастающей потребностью в волластоните необходим постоянный поиск новых источников сырья. Известно, что в настоящее время наряду с разработкой месторождений волластонита ведутся исследования и существуют производства синтетического волластонита. Отмечается, что обогащение волластонитовых руд с целью получения волластонитового концентрата, как правило, требует значительных затрат, связанных со специальными усилиями по удалению или снижению содержания нежелательных примесей [Азаров, 1995].

Целью данной работы явилось исследование возможности получения синтетического волластонита путем спекания шихт на основе молотого мрамора (микрокальцита) и опоки, а также диагностика образующихся при синтезе фаз.

Были составлены шихты с различным соотношением выбранных компонентов. Для исследования фазовых и структурных превращений в процессе термического синтеза волластонита использованы методы термического анализа: термогравиметрический (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), которые проводились на синхронном термоанализаторе STA 409 PC (фирма Netzsch, Германия). Нагрев образцов осуществлялся в динамическом режиме в интервале температур от 25 до 1200 °С со скоростью нагрева 5 К/мин в воздушной среде.

На рисунке 1 представлены термические кривые (ТГ-ДСК), отображающие процесс обжига исходной шихты. На кривой ТГ в области температур 25–200 °С наблюдается первый эндотермический эффект, который обусловлен удалением физически связанной воды и дегидратацией минеральных составляющих (микрокальцита и опоки).

В интервале 700–900 °С регистрируется эндотермическое превращение, отвечающее интенсивному процессу диссоциации кальцита. На кривой ДСК в интервале температур 880–970 °С, с максимумом 910 °С, наблюдается экзотермический эффект, характерный для новообразующейся фазы β-волластонита. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается второй экзотермический эффект с максимумом при 1146 °С, который может быть отнесен к процессу образования высокотемпературного α-волластонита.

Таким образом, результаты исследований термического поведения шихт на основе выбранных компонентов микрокальцита и опоки, свидетельствуют об образовании новых фаз при температурах 800–900 °С и 1200 °С.

Для изучения технологических процессов спекания шихт был предложен постадийный обжиг при температурах 850, 1000 и 1200 °С, соответствующих различным стадиям процесса и получены продукты обжига.

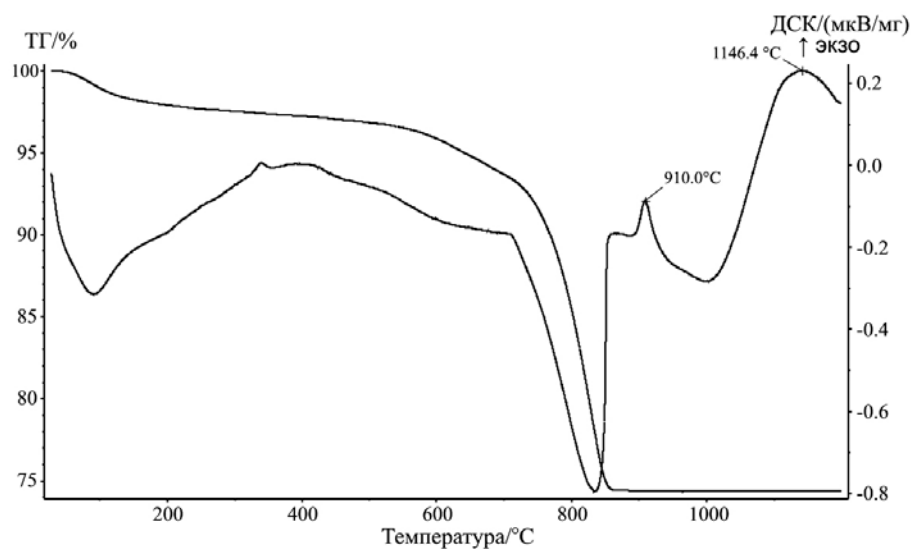


Рис. 1. Термоаналитические кривые (ТГ, ДСК) процесса получения синтетического волластонита из микрокальцита и опоки.

Фазовый состав, полученных при обжиге продуктов, изучался методами рентгенографического анализа и методом ИК-Фурье спектроскопии.

Определение фазового состава проводилось на дифрактометре «D8Advance» (Bruker Ахс, Германия). По данным рентгенографического анализа в образце, обожженном при 850 °С, основными компонентами являются кристобалит, оксид кальция и β-волластонит, в качестве незначительной примеси присутствует геленит. Образец, прокаленный до 1000 °С по фазовому составу близок к предыдущему, отличаясь появлением примеси ларнита. Образец, обожженный при температуре 1200°С, резко отличается от вышеописанных и является почти мономинеральным высокотемпературным α-волластонитом со следами кристобалита.

Для съемки инфракрасного спектра исследуемых образцов используется ИК Фурье-спектрометр TENSOR-27 (производство Bruker, Optic GmbH, Германия). На ИК- спектре образцов, обожженных при температуре 850 °С и 1000 °С, наблюдаются полосы поглощения с максимумами при 565, 544, 681, 792, 851, 938, 962, 1018, 1100 см⁻¹, характерные для β-волластонита. ИК-спектры этих двух образцов подтверждают, что нагрев образца до температуры 1000 °С не приводит к изменению характера ИК-спектра. Это свидетельствует об отсутствии существенных фазовых переходов в данной системе.

В инфракрасном спектре компонентов, обожженных до 1200 °С, регистрируются следующие изменения: появляются пики при 434 и 719 см⁻¹, пик 565 см⁻¹ увеличивает свою интенсивность, а пики 641, 683, 792 см⁻¹ – исчезают. Изменения наблюдаются в наборе пиков с частотами 900–1200 см⁻¹. Также появляются пики с частотами 923, 939, 992, 1071, 1090 см⁻¹, что свидетельствует о наличии изменений в фазовом составе образца. Такой спектр характерен для α-волластонита [Плюснина, 1977].

Таким образом, проведенные исследования позволяют выбрать оптимальные режимы термического синтеза волластонита из природных минеральных компонентов: микрокальцита и опоки.

Литература

Азаров Г. М., Майорова Е. В. и др. Волластонитовое сырье и области его применения // Стекло и керамика, 1995. № 9. С. 13–16.

Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. Издательство Московского университета, 1977. 176 с.