

Введение В Российской Федерации, в том числе и в республике Татарстан за последние годы индустрия строительной керамики получила значительное развитие. В то же время номенклатура производимых изделий остается весьма ограниченной, в значительной степени это связано с истощением важнейших видов минерального сырья. В отличие от хорошо изученных и пользующихся значительным спросом каолиновых глин многие глины Поволжского региона содержат заметное количество оксидов железа. Другой особенностью месторождений керамического сырья Поволжского региона является повышенное содержание карбонатов, что часто является серьезным препятствием для производства качественной продукции. Результаты эксперимента и их обсуждение В результате электронно-микроскопических исследованиях обожженной глины фиксируются участки с различным содержанием атомов железа и кальция. Элементный состав из рентгеновского спектра различных участков керамического материала показаны на рис. 1, 2. Известно [1,2], что важная роль в формировании кристаллической структуры минералов принадлежит изоморфным ионам железа, замещающим минералообразующие катионы кристаллической решетки. Наши исследования показали, что в зависимости от соотношения атомов кремния, кальция и железа в керамических материалах формируются различные кристаллические структуры (рис.1, 2). В свою очередь различные кристаллические структуры имеют следствием различные макроскопические характеристики: плотность, прочность и цвет. Разработка новых керамических материалов с заданными эксплуатационными характеристиками требует привлечения современных методов исследования. Мессбауэровская спектроскопия, основанная на гамма-резонансном поглощении ядер Fe-57, позволяет получить информацию о кристаллохимических особенностях ионов железа в структуре минералов [3, 4, 5], о валентных состояниях этих катионов, а также осуществить фазовый анализ на железосодержащие соединения. Чрезвычайная чувствительность параметров мессбауэровских спектров к локальному окружению резонансного атома позволяет широко применять этот метод. Рис. 1 - РЭМ изображение фрагмента керамики. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1», %: O - 66,6, Al - 1,6, Si - 18,4, K - 1,4, Ca - 11,5, Fe - 0,5  
Рис. 2 - РЭМ изображение фрагмента керамики. Элементный состав из рентгеновского спектра участка, обозначенного «Спектр 1», %: O - 49,4; Al - 6,5; Si - 12,3; Ca - 13,7; Fe - 18,1 Мессбауэровские спектры образцов получены на стандартном спектрометре в режиме постоянного ускорения с использованием источника  $^{57}\text{Co}$  в матрице хрома при комнатной температуре. Калибровка спектрометра проводилась по спектру стандартного образца  $\alpha\text{-Fe}$ . Изомерные сдвиги указываются далее относительно центра тяжести этого спектра. Для изучения валентных и структурных состояний характеризующих катионов в исследуемых образцах керамики нами были проведены мессбауэровские

исследования при комнатной температуре. Для интерпретации полученных спектров использовалась модель, включающая в себя набор компонент - дублетов, соответствующих парамагнитным соединениям железа и секстетов, отражающих наличие магнитоупорядоченных фаз в исследуемом веществе. Расшифровка информации, заключенной в мессбауэровских спектрах глинистых образцов является весьма сложной задачей, сопряженной со многими трудностями. В процессе математической обработки спектров и идентификация выделенных компонент возникает масса вариантов, среди которых нужно выбрать правильный. Причем не столько с точки зрения точности совпадения математической модели спектра с экспериментальной кривой, сколько с позиций кристаллохимии реальных минералов и кинетики фазовых превращений, происходящих в глинистом сырье при термической обработке. Типичный спектр пропускания исследованных образцов представлен на рис. 3. Мессбауэровские спектры образцов керамики свидетельствуют о том, что при обжиге шихты заканчивается термическое разложение структуры глинистых минералов (слоистых силикатов), с образованием новых структур - оксидов железа - гематита  $Fe_2O_3$  и гидроксида железа  $\gamma-FeOOH$  - лепидокрокита. Мессбауэровские параметры образовавшихся оксидов несколько отличаются от параметров стехиометрических оксидов, очевидно, вследствие изоморфного замещения части ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Al^{3+}$  и их формулы могут быть представлены в виде  $Fe_{2-x}(Al)_xO_3$  (секстет) и  $\gamma-Fe_{1-x}(Al)_xOOH$  (дублет). Рис. 3 - Спектр пропускания образца керамики, полученный при комнатной температуре

Гематит обладает структурой корунда  $Al_2O_3$ . В данной структуре ионы кислорода образуют плотнейшую гексагональную упаковку, две трети октаэдрических пустот которой занято ионами железа  $Fe^{3+}$ . Соединяясь ребрами, октаэдры  $FeO_6$  образуют шестичленные кольца. Решение материаловедческих задач всегда сопряжено с применением нескольких методов исследования вещества. Комплексное использование нескольких методов исследования позволяет дополнять и уточнять информацию, полученную одним из них. С этой целью нами были проведены рентгенографические исследования глин и получаемых из них керамических материалов на дифрактометре Bruker D2 Phaser. Количественный анализ выполнен в программе Diffrac.eva по пиковым значениям межплоскостных отражений без учета аморфной составляющей образца (табл. 1).

Таблица 1 - Изменение в процессе обжига фазового состава

| Условия                          | Тоб, °С   | Минералы | Кварц | Микроклин | Альбит | Гастингсит | Мусковит | Клинохлор | Монтмориллонит | Кальцит+ | Доломит | Другие алюмосиликаты | Гематит | Кристобалит                         | Глина Хлыстовского месторождения, % |
|----------------------------------|-----------|----------|-------|-----------|--------|------------|----------|-----------|----------------|----------|---------|----------------------|---------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| До обжига                        | 46        | 15       | 8     | 3         | 13     | 1          | 6        | 8         | -              | -        | 1050    | 64                   | 14      | 20                                  | 2                                   |
| 1100                             | 52        | 22       | 24    | -         | -      | 2          | 1150     | 44        | 14             | 39       | -       | -                    | 3       | Глина Сахаровского месторождения, % |                                     |
| До обжига                        | 47        | 10       | 12    | 3         | 13     | 7          | 1        | 6         | -              | -        | 1170    | 53                   | 14      | 30                                  | 3                                   |
| Глина Буинского месторождения, % | До обжига | 33       | 23    | 18        | -      | 21         | 4        | 1         | -              | -        | -       | -                    | -       | Глина Салмановского                 |                                     |

месторождения, % До обжига 38 - 39 - 9 6 1 7 - - - Наши исследования показали, что техногенные модификаторы легкоплавких глин в значительной степени позволяют влиять на минеральный состав и структуру керамических материалов, что позволяет получить изделия с высокими эксплуатационными характеристиками. Таким образом, возможность производства высокопрочных керамических материалов из легкоплавких глин возможна не только с применением природных [6,7,8,9], но и техногенных модификаторов. В качестве таких модификаторов мы использовали отходы промышленности предприятий нефтехимического комплекса республики Татарстан. Мы считаем существенным тот факт, что высокие прочностные характеристики образцов (табл. 2) получены при температурах обжига, не превышающих 1100°C, что позволит производить такие материалы используя уже существующие на керамических предприятиях республики обжиговые печи. С другой стороны, незначительная огневая усадка обожженных образцов позволяет производить полнотелые лицевые керамические материалы, которые в настоящее время завозятся в республику из других регионов.

Таблица 2 - Характеристики образцов из глины Хлыстовского месторождения, модифицированной техногенными отходами

| Содержание модификатора, %                               | 2    | 4    | 6     | 8     | 16   |
|--|------|------|-------|-------|------|
| Плотность, г/см <sup>3</sup> ; температура обжига 1030°C | 1,85 | 1,87 | 1,91  | 1,95  | 2,15 |
| Плотность, г/см <sup>3</sup> ; температура обжига 1080°C | 1,97 | 2,14 | 2,28  | 2,29  | -    |
| Водопоглощение, %; температура обжига 1030°C             | 13,5 | 13,2 | 9,2   | 7,3   | 2,4  |
| Водопоглощение, %; температура обжига 1080°C             | 7,8  | 4,5  | 1,8   | 1,8   | -    |
| Прочность при сжатии, МПа; Т обжига 1080°C               | 72,5 | 94,2 | 103,8 | 116,2 | -    |
| Огневая усадка, %; температура обжига 1080°C             | 1,8  | 2,8  | 3,8   | 4,9   | -    |

Примечание: образцы компрессионного (40 МПа) формования диаметром 50 мм. высотой 50 мм. Техногенные модификаторы оказывают положительное влияние на характеристики обожженных образцов не только с глинами Хлыстовского месторождения, но и с другими глинами. С глинами Сахаровского месторождения республики Татарстан образцы сохраняют достаточно высокое водопоглощение, однако прочностные характеристики существенно ниже тех, что получены на глинах Хлыстовского месторождения. Характер влияния модификатора существенным образом зависит от минерального состава глин (табл. 1). Использование современных методов исследования позволяет разработать новые технологии для производства инновационных керамических материалов. Это позволит существенным образом расширить номенклатуру производимых материалов и снизить их закупки из зарубежных стран.