

June 2020

INFLUENCE OF THE ALUMINUM OXIDE ADDITIVE ON THE PHASE COMPOSITION OF MULLIT-FORMING ALUMINOSILICATE MINERALS

MKRTCHYAN Ripsime

Tashkent Chemical-Technological Institute, assori@yandex.ru

ARIPOVA Mastura

Tashkent Chemical-Technological Institute, aripova1957@yandex.ru

Follow this and additional works at: <https://uzjournals.edu.uz/cce>

 Part of the [Materials Science and Engineering Commons](#)

Recommended Citation

Ripsime, MKRTCHYAN and Mastura, ARIPOVA (2020) "INFLUENCE OF THE ALUMINUM OXIDE ADDITIVE ON THE PHASE COMPOSITION OF MULLIT-FORMING ALUMINOSILICATE MINERALS," *CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING*: Vol. 2020 : No. 2 , Article 4.

Available at: <https://uzjournals.edu.uz/cce/vol2020/iss2/4>

This Article is brought to you for free and open access by 2030 Uzbekistan Research Online. It has been accepted for inclusion in CHEMISTRY AND CHEMICAL ENGINEERING by an authorized editor of 2030 Uzbekistan Research Online. For more information, please contact sh.erkinov@edu.uz.

INFLUENCE OF THE ALUMINUM OXIDE ADDITIVE ON THE PHASE COMPOSITION OF MULLIT-FORMING ALUMINOSILICATE MINERALS

Ripsime MKRTCHYAN (assori@yandex.ru), Mastura ARIPOVA (aripova1957@yandex.ru)
Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan

The aim of the research is to determine the effect of alumina on the phase composition of shale of the Jerdanak deposit and the quartz-pyrophyllite rock of the Baynaksay deposit during high-temperature firing. X-ray phase analysis determined changes in the phase composition of rocks with additives from 5 to 20% aluminum oxide as a result of firing at 1300 and 1400 °C. A comparative analysis revealed the absence of cristobalite formation, a decrease in the quartz content, and an increase in the amount of mullite for shale samples. No positive effect of alumina additives on the phase composition of quartz-pyrophyllite rock was found.

Keywords: shale, pyrophyllite, aluminum oxide, cristobalite, quartz, mullite

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МУЛЛИТООБРАЗУЮЩИХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МИНЕРАЛОВ

Рипсимэ МКРТЧЯН (assori@yandex.ru), Мастура АРИПОВА (aripova1957@yandex.ru)
Ташкентский химико-технологический институт, Ташкент, Узбекистан

Целью исследований является определение влияния оксида алюминия на фазовый состав глинистого сланца месторождения Джерданак и кварц-пиррофиллитовой породы месторождения Байнаксай при высокотемпературном обжиге. Рентгенофазовым анализом определены изменения фазового состава пород при добавках от 5 до 20% оксида алюминия в результате обжига при 1300 и 1400 °C. Сравнительным анализом установлено отсутствие образования кристобалита, уменьшение содержания кварца и увеличение количества муллита для образцов из глинистого сланца. Положительного влияния добавок оксида алюминия на фазовый состав кварц-пиррофиллитовой породы не обнаружено.

Ключевые слова: глинистый сланец, пиррофиллит, оксид алюминия, кристобалит, кварц, муллит

ALYUMOSILIKAT MINERALLARINI KUYDIRISHDA ALYUMINIY OKSIDI QO'SHIMCHALARINING MULLIT XOSIL QILUVCHILAR FAZAVIY TARKIBIGA TA'SIRI

Ripsime MKRTCHYAN (assori@yandex.ru), Mastura ARIPOVA (aripova1957@yandex.ru)
Toshkent kimyo-texnologiya instituti, Toshkent, O'zbekiston

Tadqiqotning maqsadi yuqori haroratli kuydirishda alyuminiy oksidining Jerdanak koni slanetsi va Baynaksay konining kvarts-pirofillit jinslarining fazaviy tarkibiga ta'sirini aniqlashdan iborat. Rentgen fazaviy tahlil orqali, 1300 va 1400 °C da kuydirish natijasida 5 dan 20% gacha alyuminiy oksidi qo'shilgan tog' jinslarining fazaviy tarkibidagi o'zgarishlarni aniqladi. Qiyosiy tahlilda slanets namunalarda kristobalit shakllanishining yo'qligi, kvarts miqdorining kamayishi va mullit miqdorining ko'payishi aniqlandi. Alyuminiy oksidi qo'shimchalarini kvarts-pirofillit tog' jinslarining fazaviy tarkibiga ijobiy ta'siri aniqlanmadi.

Kalit so'zlar: slanets, pirofillit, alyuminiy oksid, kristobalit, kvarts, mullit

Введение

Основным компонентом алюмосиликатной керамики является муллит. Он образуется при высокотемпературном обжиге природных алюмосиликатных пород. В частности, при обжиге широко распространенных каолинит содержащих и более редко встречающихся пиррофиллит содержащих [1-8].

Муллит представляет собой твердый раствор соединения со стехиометрией в диапазоне от относительно богатым кремнеземом $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 муллит) до $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (2:1 муллита) с большим содержанием глинозема [9].

В связи со сложностью, связанной с неопределенностью состава, исследование кристаллической структуры муллита и соответствующих свойств продолжается и в настоящее время [10-15].

Муллит характеризуется высокой огнеупорностью и сопротивлению ползучести, химической стойкостью, низкой теплопроводностью и термическим расширением. Муллит содержащая керамика широко используется для бытовых и технических целей. Муллитовая фаза в составе керамики определяет основные свойства материала. Добавка оксида алюминия к природ-

ному сырью может осуществляться с целью получения муллитовой фазы [16-19].

С целью улучшения огнеупорных свойств керамики на основе глинистых сланцев и кварц-пиррофиллитового сырья исследовалось влияние добавок глинозема на фазовый состав пород при обжиге.

Известно, что при высокотемпературном обжиге каолинита и пиррофиллита образуется муллит и выделяется оксид кремния. Примесь оксида кремния снижает теплофизические свойства полученного материала. Следовательно добавка Al_2O_3 способна связать SiO_2 в дополнительное количество муллита.

Проведенными ранее исследованиями [20-22] определены фазовые изменения глинистого сланца месторождения Джерданак и кварц пиррофиллитовой породы Байнаксайского месторождения в процессе обжига в интервале 600-1400 °C. Основными минералами после высокотемпературного обжига являются муллит, кварц, кристобалит и аморфная стеклообразная фаза.

Целью исследований является определение влияния оксида алюминия на фазо-

Химический анализ алюмосиликатных пород

Наименование породы	Массовое содержание оксидов, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.
Глинистый сланец	50,84	32,44	0,25	0,14	0,21	8,40	0,55	7,17
Кварц-пирофиллитовая порода	71,17	27,02	0,10	0,10	0,03	0,06	0,12	1,4

вый состав глинистого сланца месторождения Джерданак и кварц-пирофиллитовой породы месторождения Байнаксай при высокотемпературном обжиге.

Методы исследования

Химический анализ пород осуществлен на рентгенфлуоресцентном спектрометре Компании SPECTRO (Германия).

В качестве оксида алюминия использован глинозем марки ГН (ГОСТ 30559-98).

Для подготовки образцов на обжиг к тонкоизмельченной породе добавлялось расчетное количество оксида алюминия, смесь перемешивалась и затем полусухим методом формовались таблетки, которые после сушки обжигали в электрической печи с силитовыми нагревателями. Полученные образцы подвергались рентгенофазовому анализу на порошковом дифрактометре XRD-6100 (Shimadzu, Japan).

Электронная микроскопия использована для изучения микроструктуры природных и термообработанных образцов. Фотографии получены со сканирующего электронного микроскопа (SEM-EDX) марки Zeiss EVO MA 10/Aztec Energy Advanced X-Act, производства Zeiss SMT LTD/Oxford Instruments (Великобритания).

Результаты и обсуждение

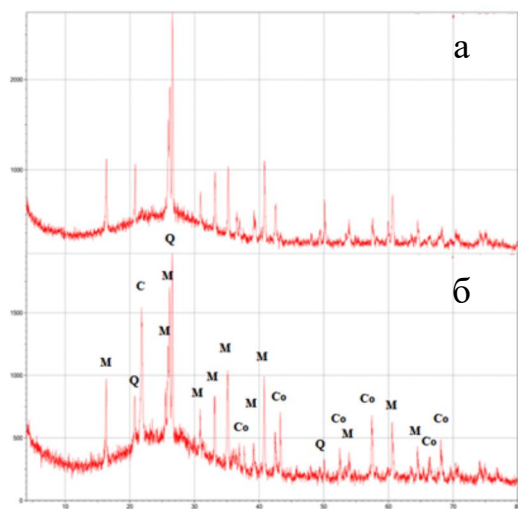
Результаты химического анализа исследованного глинистого сланца месторождения Джерданак и кварц-пирофиллитовой породы Байнаксайского месторождения представлены в таблице.

Фазовые изменения, происходящие при высокотемпературном воздействии представлены на рисунках 1-7.

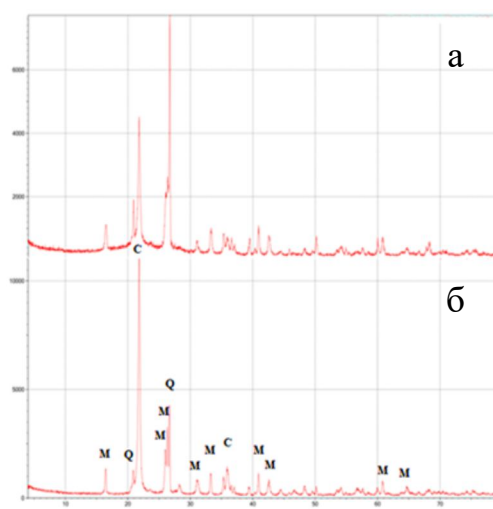
В процессе обжига глинистого сланца, как видно из представленных дифрактограмм (рис. 1), при температуре 1300 °С образуется муллит и сохраняются рефлексы кварца. В результате воздействия более высокой температуры равной 1400 °С появляются фазы кристобалита и корунда, а содержание кварца, судя по рефлексам несколько уменьшается.

Введение в состав массы 5% оксида алюминия кристобалит не образуется, по остальным компонентам фазовый состав при температуре 1300 °С близок к фазовому составу породы без добавки, обожженной при 1400 °С. При воздействии 1400 °С резко увеличивается количество муллита и уменьшается количество кварца (рис. 3).

При введении в состав массы 10% Al₂O₃ уже при воздействии 1300 °С уменьшается количество кварца и увеличивается



2θ (°)
 С – кристобалит, М – муллит, Q – кварц, Со – корунд
 Рисунок 1. Дифрактограммы образцов глинистого сланца, обожженных при 1300 °С (а), 1400 °С (б).



2θ (°)
 С – кристобалит, М – муллит, Q – кварц
 Рисунок 2. Дифрактограммы кварц-пирофиллитовой породы, термообработанной при 1300 °С (а), 1400 °С (б).

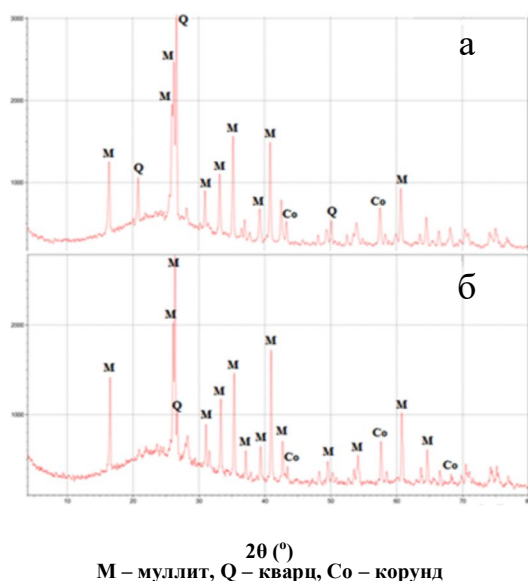


Рисунок 3. Дифрактограмма глинистого сланца с добавкой 5% Al_2O_3 , обожженных при 1300 °C (а), 1400 °C (б).

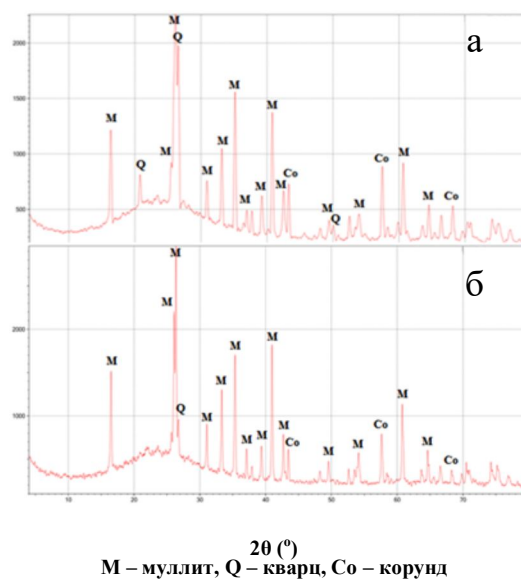


Рисунок 4. Дифрактограмма глинистого сланца с добавкой 10% Al_2O_3 , обожженных при 1300 °C (а), 1400 °C (б).

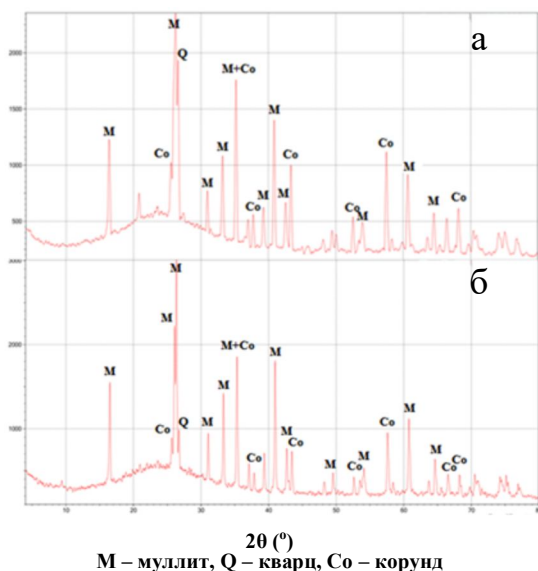


Рисунок 5. Дифрактограмма глинистого сланца с добавкой 15% Al_2O_3 , обожженных при 1300 °C (а), 1400 °C (б).

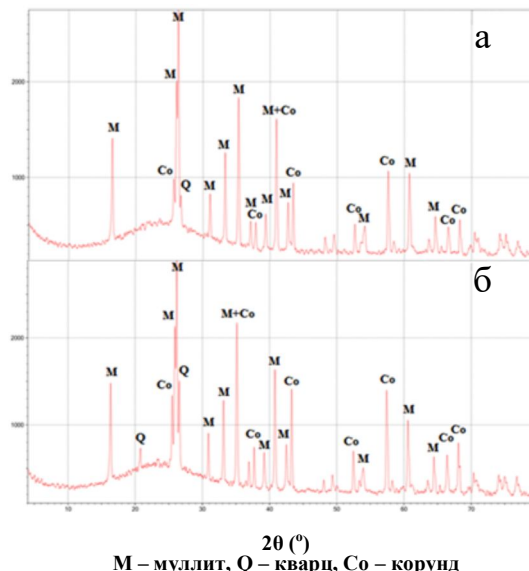


Рисунок 6. Дифрактограмма глинистого сланца с добавкой 20% Al_2O_3 , обожженных при 1300 °C (б), 1400 °C (а).

содержание муллита. После обжига при 1400 °C количество кварца меньше, чем при добавлении 5% Al_2O_3 . Судя по рефлексам корунда его количество увеличивается (рис. 4).

При дальнейшем увеличении количества добавляемого оксида алюминия до 15% тенденция снижения содержания кварца и увеличения муллита сохраняется (рис. 5).

При добавлении 20% оксида алюминия остаточное содержание кварца достигает уровня, соответствующего добавкам 5-15% при температуре 1300 °C.

При дальнейшем повышении температуры обжига до 1400 °C увеличивается содержание кварца и корунда (рис. 6), что может сви-

детельствовать о распаде части муллита.

Наблюдается такая закономерность – с повышением температуры обжига от 1300 до 1400 °C при добавлении оксида алюминия в пределах 5-15% содержание корунда уменьшается, что можно связать с увеличением содержания муллита.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о положительном влиянии добавок оксида алюминия на фазовый состав материала. Если в образцах без добавки Al_2O_3 основными фазами являлись муллит, кварц, кристобалит и корунд, то введение добавок препятствует образованию кристобалита и существенно уменьшает содержание кварца.

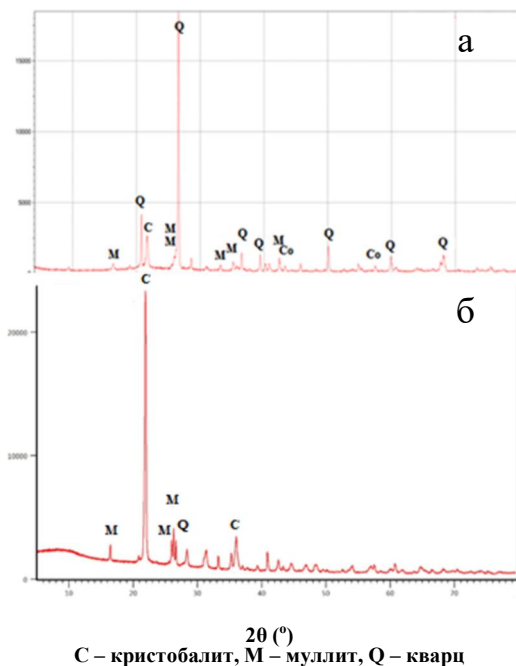


Рисунок 7. Дифрактограмма кварц-пиррофиллитовой породы с добавкой 5% Al_2O_3 термообработанной при 1300 °C (а) и 1400 °C (б).

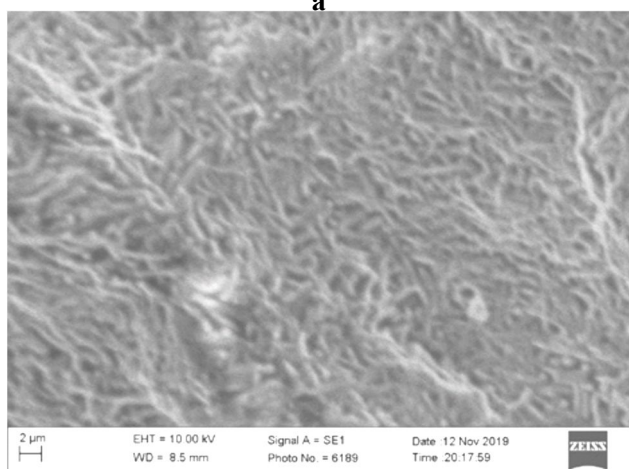
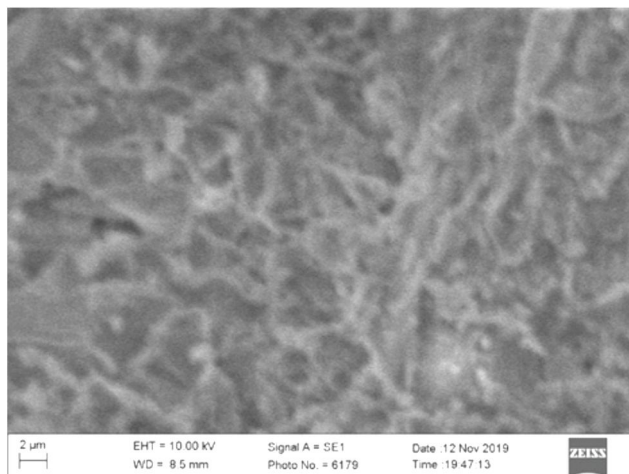


Рисунок 8. Микроструктура шамотного огнеупора состава 70% шамот (обожженный глинистый сланец) 30% связка: а – глинистый сланец; б - 25% глинистый сланец, 5% Al_2O_3 .

Увеличение количества вводимой добавки способствует раннему увеличению количества образующихся кристаллов муллита.

Можно также отметить, что при добавлении 5% оксида алюминия по фазовому составу достигается практически тот же эффект, что и при добавлении 15%.

При добавлении 20% оксида алюминия конечную температуру обжига можно снизить до 1300 °C.

Увеличение количества добавляемого оксида алюминия к кварц-пиррофиллитовой породе в незначительной степени способствует образованию муллита, увеличивается количество образующегося кристобалита и уменьшается содержание SiO_2 (рис. 2, 7).

На рисунке 8 представлены электронно-микроскопические снимки образцов шамота, состава 70% шамота в виде обожженной при 1000 °C и связки в виде природного глинистого сланца без добавки и с добавкой 5% оксида алюминия.

Наблюдается существенное изменение в структуре материала, обусловленное увеличением количества муллита, размеры которых не превышают 2,5 мкм и уменьшением аморфной составляющей.

Заключение

Проведенными исследованиями доказана эффективность добавки оксида алюминия на фазовый состав глинистого сланца месторождения Джерданак при высокотемпературном обжиге.

Фазовый состав породы при введении 5-15% оксида алюминия после обжига при температуре 1400 °C характеризуется увеличением содержания муллита, малым количеством кварца и отсутствием кристобалита.

Электронно-микроскопические снимки шамотных образцов, состоящих из 70% шамота в виде обожженного при 1000 °C глинистого сланца и связки, состоящей из глинистого сланца с добавкой 5% оксида алюминия, показали высокую структурированность породы, пронизанной хаотично направленными удлиненно-призматическими кристаллами муллита.

Добавка оксида алюминия к кварц-пиррофиллитовой породе незначительно влияет на образование муллитовой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГППИ РУз (проект № ПЗ-20170920226).

REFERENCES

- Gualtieri A., Bertolani M. Mullite and cristobalite formation in fired products starting from halloysitic clay. *Appl. Clay Sci.*, 1992, 7, pp. 251-262.
- Chen C.Y., Lan G.S., Tuan W.H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceramics International*, 2000, vol. 26, pp. 715-720.
- Sahnoune F., Chegaar M., Saheb N., Goeuriot P., Valdivieso F. Algerian kaolinite used for mullite formation. *Applied Clay Science*, 2008, vol. 38. – P. 304–310. doi:10.1016/j.clay.2007.04.013.
- Blanchart P., Deniel S., Tessier-Doyen N. Clay Structural Transformations during Firing. *Advances in Science and Technology*, 2010, vol. 68, pp. 31-37. doi:10.4028/www.scientific.net/AST.68.31
- Hamisi H., Seungyong Park S.E., Choi B.-H., An Y.-T., Jeongin L. Influence of Firing Temperature on Physical Properties of Same Clay and Pugu Kaolin for Ceramic Tiles Application. *International Journal of Materials Science and Applications*, 2014, vol. 3, no. 5, 2014, pp. 143-146. doi: 10.11648/j.ijmsa.20140305.12
- Bennour A., Mahmoudi S., Srasra E., Boussen S., Htira N. Composition, firing behavior and ceramic properties of the Sejnène clays (Northwest Tunisia). *Applied Clay Science*, 2015, vol. 115, pp. 30-38. doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.025
- Perepelitsyn V.A., Pivinskiy YU.Ye., Buravov A.D., Sinitsyn S.I., Stolbov I.V. Pirofillit Urala - novoye ogneupornoye i keramicheskoye syr'yo Rossii [Pyrophyllite of the Urals is a new refractory and ceramic raw material in Russia]. *Novyye ogneupory*, 2005, № 9, pp. 64-68.
- Babakhanova Z.A., Aripova M.Kh., Ruzimova Sh. Izucheniye fazoobrazovaniya v sisteme grafit-kaolin pri obzhige v inertnoy srede [Study of phase formation in the graphite-kaolin system during firing in an inert medium]. *Chemistry and Chemical Engineering*, 2018, no. 3, pp. 28-32.
- Duval D.J., Risbud S.H., Shackelford J.F. (2008) Mullite. In: Shackelford J.F., Doremus R.H. (eds) *Ceramic and Glass Materials*. Springer, Boston, 2008, pp. 27-39. doi: 10.1007/978-0-387-73362-3_2
- Agrell S.O., Smith J.V. Cell Dimensions, Solid Solution, Polymorphism, and Identification of Mullite and Sillimanite. *Journal of the American Ceramic Society*, 1960, vol. 43, no. 2, pp. 69-76.
- R.X. Fischer, H. Schneider, and M. Schmuecker, Crystal structure of Al-rich mullite. *Am. Mineral.*, 1994, vol. 79, no. 9–10, pp. 983–990.
- Freimann S. and Rahman S. Refinement of the real structures of 2:1 and 3:2 mullite. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, vol. 21, pp. 2453–2461.
- Anggono J. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. *Jurnal Teknik Mesin*, 2005, vol. 7, no. 1, pp. 1-10. DOI: 10.1346 / CCMN.2015.0630506.
- Schneider H., Fischer R.X., Schreuer J. Mullit: Crystal Structure and Related Properties. *Journal of American Ceramic Society*, 2015, vol. 98, no. 10, pp. 2939-2966.
- Fernandes L., Salomão R. Preparation and Characterization of Mullite-Alumina Structures Formed "In Situ" from Calcined Alumina and Different Grades of Synthetic Amorphous Silica. *Materials Research*, 2018, vol. 21, no. 3. doi:10.1590/1980-5373-2018mr-2017-0783
- Sembiring S., Simanjuntak W., Situmeang R., Riyanto A., Karo-Karo P Effect of alumina addition on the phase transformation and crystallisation properties of refractory cordierite prepared from amorphous rice husk silica. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2017, no. 5, pp. 186–192.
- Aladesuyi O., Pal M., Das S.K., Ajanaku K.O. Phase and microstructural evolution during sintering of mixture of 75:25 Nigerian kaolin and calcined alumina powder compacts. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017, vol. 8, no. 8, pp. 2832-2839.
- Gralik G., Chinelatto A.L., Chinelatto A.S.A. Effect of different sources of alumina on the microstructure and mechanical properties of the triaxial porcelain. *Cerâmica*, 2014, vol. 60, Oct./Dec., pp. 471-481.
- Aladesuyi O., Pal M., Das S.K., Ajanaku K.O. Phase and microstructural evolution during sintering of mixture of 75:25 Nigerian kaolin and calcined alumina powder compacts. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2017, vol. 8, no. 8, pp. 2682-2838.
- Mkrtchyan R.V., Aripova M.Kh. Peculiarities of mullite formation during heat treatment of shale from the Jerdanak deposit. *Chemistry and Chemical Engineering*, 2019, no. 1, pp. 12-18.
- Mkrtchyan R.V., Ismatov A.A., Musaev R.M. Clay shale from the Lzherdanakskoye deposit: a high-quality ceramic material. *Glass and ceramics*, 2002, no. 5, pp. 29-30.
- Mkrtchyan R.V. Phase changes of quartz-pyrophyllite rock of Boynaksay deposit by thermal influence. *Chemistry and Chemical Engineering*, 2018, no. 2, pp. 3-7.