

УДК 620.022 (075.8)

В.А. Лиопо, д-р физ.-мат.наук, проф., **Е.В. Овчинников** канд. техн. наук, доц.,
Ф.А. Ситкевич асист., **А.Л.Ситкевич** аспирант., **В.А.Струк** д-р техн. наук, проф.
 Гродненский государственный университет им. Янки Купалы, Беларусь
 Тел./факс. +375(152) 484421, E-mail:ovchin_1967@mail.ru

СТРУКТУРНЫЕ ТРАНСФОРМАЦИИ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ (НА ПРИМЕРЕ СЛЮД)

Целью работы являлось изучение кристаллоструктурных изменений в слоистых силикатах при нагревании от комнатной температуры до температур их частичного разрушения с определением возникающих при этом фаз.

Объектами исследования являлись слюды как типичные представители большой группы слоистых силикатов. Для анализа выбраны диоктаэдрический мусковит и триоктаэдрический флогопит. Основным методом исследования – рентгеновская дифрактометрия. Установлено, что главным фактором изменений в структуре слюд при нагревании является выход молекул примесной воды (150–250 °C), и молекул воды, образованных в октаэдрической сетке по схеме $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{2-}$. Октаэдр преобразуется в гептаэдр, что приводит к искажению тетраэдрической сетки. Возникшее напряжение приведет к растрескиванию кристалла. Переход к конечной структурной фазе проходит при образовании соответствующей промежуточной фазы.

Ключевые слова: диоктаэдрический мусковит, триоктаэдрический флогопит, рентгеновская дифрактометрия, структура, слюда.

V.A. Liopo, E.V. Ovchinnikov, A.L.Sitkevich, F.A. Sitkevich, V.A.Struk

STRUCTURAL TRANSFORMATION OF THE LAYERED SILICATE AT THERMAL EFFECT (ON THE EXAMPLE OF MICA)

The aim of the work was to study the changes in crystal-layered Sealy / katah when heated from room temperature to the temperature of their partial destruction with the definition arising from this phase.

The objects of the study were mica as a typical representative of a large group of layered silicates. For the analysis of selected dioctahedral muscovite and phlogopite trioctahedral. The main method of research - X-ray diffraction. It is found that the major factor changes in the structure of mica is heated at the output of the impurity molecules of water (150-250 °C), and molecules of water formed in the octahedral grid scheme $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{2-}$. The octahedron is converted into heptaedr, which leads to a distorted tetrahedral mesh. The tension will lead to cracking of the crystal. The transition to the final phase of structural runs in the formation of the corresponding intermediate phase

Keywords: dioctahedral muscovite, trioctahedral phlogopite, x-ray diffraction, structure, mica.

1. Введение.

Слоистые силикаты являются самыми распространенными минералами земной коры. Они в своей основной структурной особенности имеют одинаковые черты, так как состоят из силикат-металл-кислородных тетраэдров и металл-кислородных октаэдров. Слоистые силикаты склонны к изоморфизму, что позволяет использовать их в качестве исходного сырья для получения материалов различного назначения. В настоящее время, как было раньше и, вероятно, будет и впредь, слоистые силикаты являются основным сырьем для создания строительных материалов. Слюды с их способностью расщепляться на гибкие тонкие пластинки с высокой диэлектрической проницаемостью в постоянных электромагнитных полях до настоящего времени.

Последние десятилетия ознаменованы значительными успехами в создании композиционных материалов на основе полимерных матриц. Наполнителями таких материалов зачастую являются представителями природных слоистых силикатов.

Технология изготовления композитов требует измельчения исходного минерального сырья для получения наполнителя нужного размера и формы. Частицы слоистых силикатов в большинстве случаев имеют форму микропластины (микрочешуек), что позволяет получать композиционный материал с анизотропией физических свойств. Такие материалы как термопласты должны обладать высокой теплостойкостью, что требует дополнительного исследования вариантов структурных изменений частиц наполнителя. Кроме того, в процессе диспергирования воздействие локальных нагревов может изменить состав частиц наполнителя, что может привести к изменению их свойств по сравнению с исходным макроаналогом.

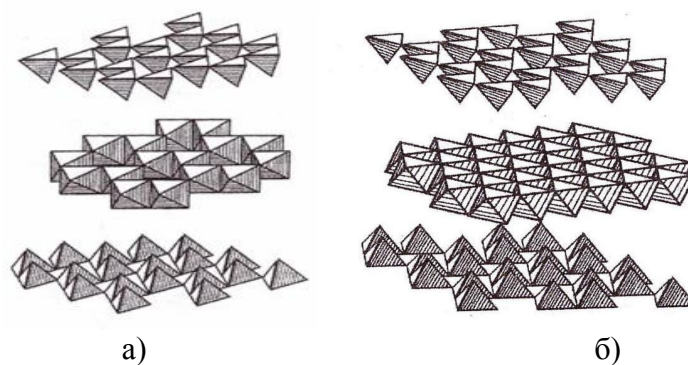
Целью работы являлось изучение изменений структуры слоистых силикатов при нагревании до температур термического разрушения с образованием новых силикатных соединений. Объектом исследования являлись трехслойные слоистые силикаты, относящиеся к группе слюд. Слюды являются типичными представителями распространенной группы минералов.

Использовались методы рентгеноструктурного и химического анализов. Приводится краткая обобщенная схема изменений структуры указанных слюд до температур ниже их термического разрушения.

2. Основное содержание и результаты работы.

Общие свойства структуры слоистых силикатов. Структура кристаллов слоистых силикатов обязательно включает два основных структурных элемента: октаэдрическую и тетраэдрическую сетки. Октаэдрическая сетка представляет собой два кислородных слоя, положенных друг на друга по правилу плотнейшей упаковки. В октаэдрических пустотах этой упаковки располагаются металлы 2-4^x валентных металлов. На эту октаэдрическую сетку наложена сетка атомов кислорода, часть которых отсутствует. Остаются только тетраэдрические пустоты в которых располагаются ионы кремния, часть из которых замещается ионами алюминия или с добавлением трехвалентного железа.

На рисунке 1 приведена аксонометрия сеток для кристаллов слюд.



Пояснения: а) – мусковит, б) – флогопит

Рис. 1. Аксонометрия полиэдрических структур

Сетки тетраэдров наложены на октаэдрическую сетку так, что кислород является объединением вершин этих полиэдров. У слюд каждая октаэдрическая сетка находится между двумя тетраэдрическими. Это трехслойный слоистый силикат.

Если тетраэдрическая сетка наложена на октаэдрическую только с одной стороны, то такие силикаты называются двухслойными.

Связи между атомами в элементарном блоке имеют выраженный валентный характер с элементами ионных связей. В пределах структурных полиэдров между элементарными слоями находится межслоевой промежуток, в котором располагается межслоевой катион калия, натрия, лития и др. Связь между элементарными слоями в области межслоевого промежутка описывается Ван-дер-Ваальсовскими силами. Именно поэтому слоистые силикаты обладают совершенной спайность. В октаэдрической сетке флогопита размещены ионы магния и все пустоты заполнены. Флогопит – триоктаэдрическая слюда. У мусковита октаэдрический катион – алюминий. В соответствии с принципом электростатической теории ионы алюминия заполняют только две из трех октаэдрических пустоты. Мусковит диоктаэдрическая слюда.

Полиэдрические модели мусковита и флогопита приведены на рисунке 2

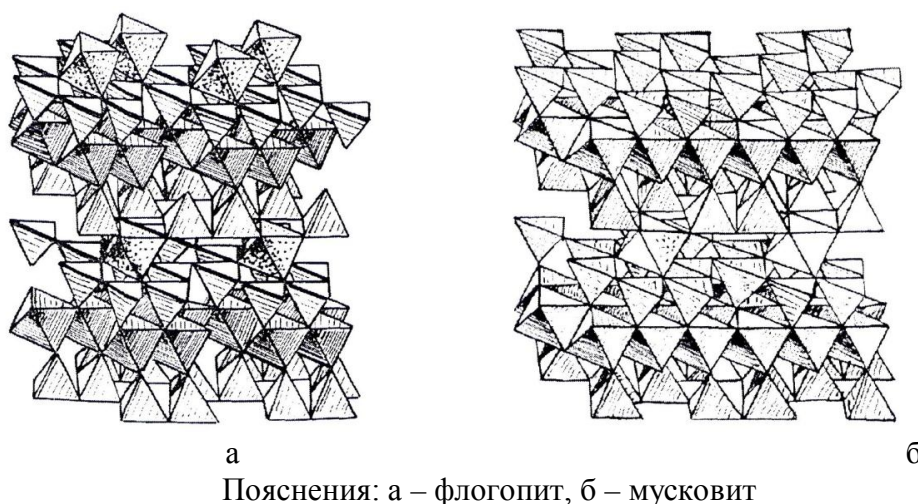


Рис. 2. Полиэдрические модели

Обобщенная полиэдрическая схема структуры кристаллов слюд приведена на рисунке 3.

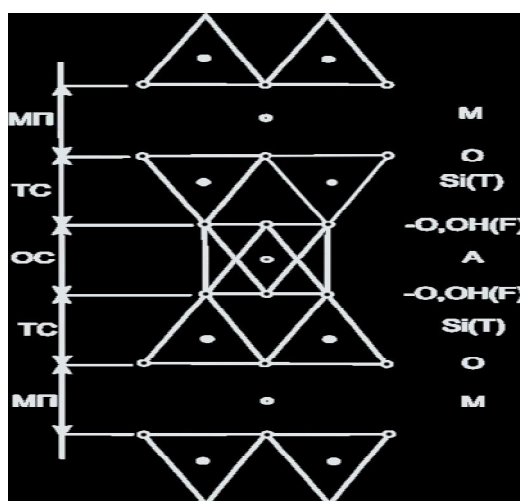


Рис. 3. Обобщенная полиэдрическая схема структуры слюд.

В таблице 1 в качестве примера приведены основные разновидности слоистых силикатов, которые чаще всего используются для решения различных практических

задач, или служат основой для описания свойств различных полимерных разновидностей слоистых силикатов.

Таблица 1. – Название и структурно-химические формулы основных слоистых силикатов.

Название	Идеальная химическая формула
Пирофиллит	$Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$
Тальк	$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$
Группа слюд	
Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Парагонит	$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Флогопит	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Биотит	$K(Mg, Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Лепидолит	$KLi_2Al(Si_4O_{10})(F, OH)_2$
Циннвальдит	$KLiFeAl(AlSi_3O_{10})(F, OH)_2$
Группа хрупких слюд	
Маргарит	$CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$
Зейбертит	$Ca(Mg, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$
Группа хлорита	
Общая формула	$(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$
Группа вермикулита	
Вермикулит	$(Mg, Fe, Al)_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
Группа каолинита	
Каолинит	$Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$
Дикит	
Накрит	
Галлуизит	

Из таблицы следует, что слоистые силикаты характеризуются высокой степенью изоморфизма и в их составе имеются группы OH^{-1} . Все эти минералы в качестве структурных элементов включают SiM-O тетраэдры и M-O октаэдры (M – символ катионов). Кроме того у этих кристаллов есть межслоевой промежуток, в котором связи между элементарными слоями ослаблены и в эту область могут входить молекулы воды, которая называется межслоевой водой. Количество этой воды определяет степень гидратации кристалла и влияет на его физические свойства. Идеальные структурные мотивы позволяют устанавливать структурно-химические связи между различными разновидностями (рисунок 4).

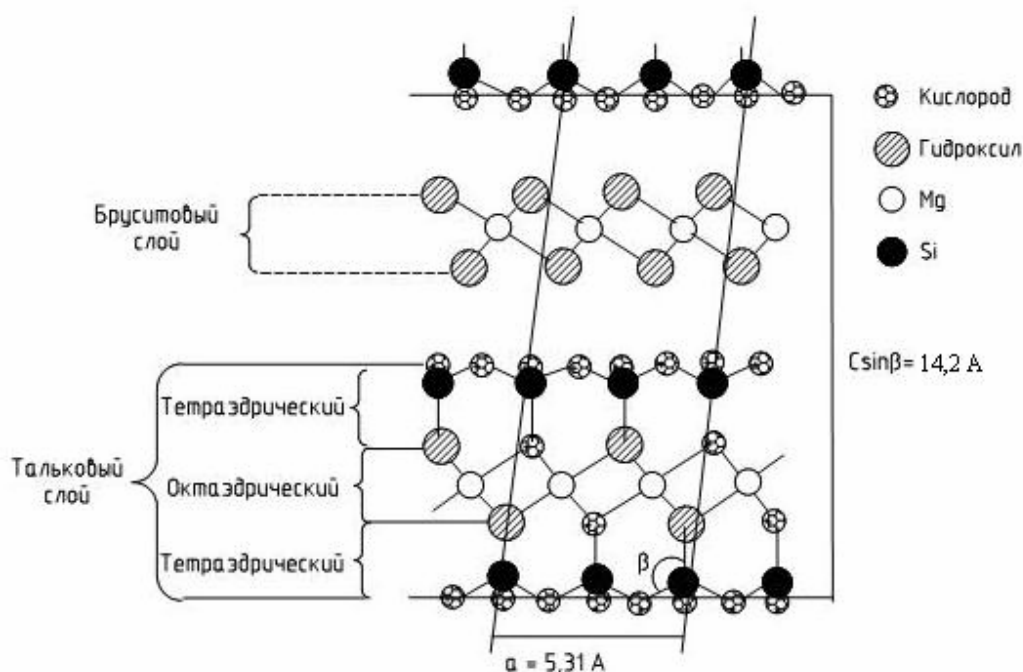


Рис. 4. Структура хлорита, проекция на плоскость.

Кроме межслоевой воды в слоистые силикаты может входить, так называемая, примесная вода, создающая водные линзы, заполняющая поры и трещины. Примесная вода не влияет на структуру кристалла, она оказывает существенное воздействие на его свойства. Степень гидратации может оцениваться по потере веса при прокаливании. В интервале 100–150 С из кристалла выходит примесная вода, что приводит к растрескиванию. Твердые слюды – это слабо гидратированные разновидности.

К слюдам с промежуточной гидротацией относят слюды средней твердости. Межслоевая вода выходит из кристалла в интервале от 150–250 С и для мягких разновидностей в этом температурном интервале может наблюдаться уменьшение базальных межплоскостных расстояний (рисунок 5).

При дальнейшем увеличении температуры начинает изменяться октаэдрическая сетка. Вследствие увеличения температуры происходит реакция образования молекулы воды по схеме: $\text{OH}^{-1} + \text{OH}^{-1} \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{-2}$. При таком процессе октаэдр преобразуется в гептаэдр. Это приводит к искажению в тетраэдрической сетке, увеличивает гофрирование поверхности слоя, полученного основаниями структурных тетраэдров.

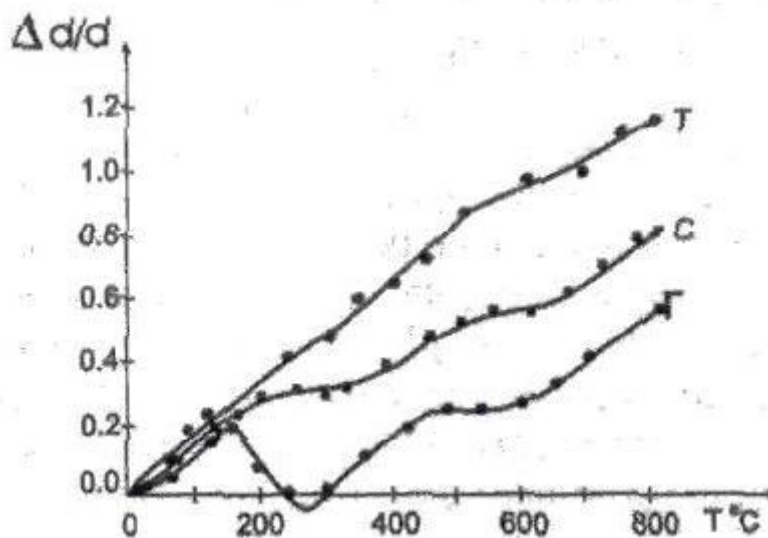


Рис. 5. Зависимость изменения относительного межплоскостного расстояния от температуры нагрева флогопитов различной твердости: Т-высокая твердость, С-средняя твердость, Г-низкая твердость.

Изменения в октаэдрической сетке на начальной стадии процесса фиксируется экспериментально по распределению электронной плотности (рисунок 6).

На этом рисунке приведены проекции электронной плотности на плоскость (ху). В области расположения гидроокисла для 20 С и 800 С. Изменение плотности в этой части структуры подтверждает выход гидроксила из октаэдрического слоя.

$\Delta\rho(x, y) = \rho_{20^\circ}(x, y) - \rho_{800^\circ}(x, y) \approx 0$, т.е. существенно меньше $\Delta\rho(OH)$. Дальнейшее увеличение температуры увеличивает вероятность разрушения октаэдрической сетки. Это приводит к искажениям тетраэдрической сетки. Кристалл растрескивается, структурный анализ становится невозможным.

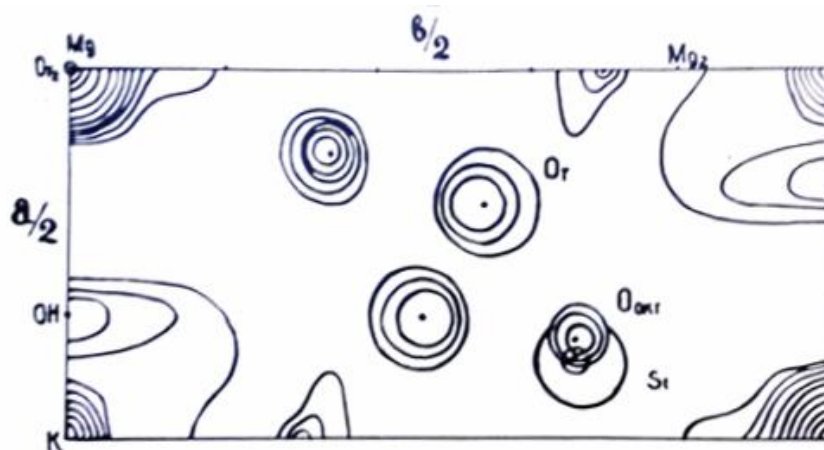


Рис. 6. Совмещенная ХУ-проекция структуры и разностный синтез флогопита.

Однако, рентгеновский фазовый анализ позволил установить, что с большой степенью вероятности слюды преобразуются в слоистые силикаты других типов по схеме, приведенной на рисунке 7.

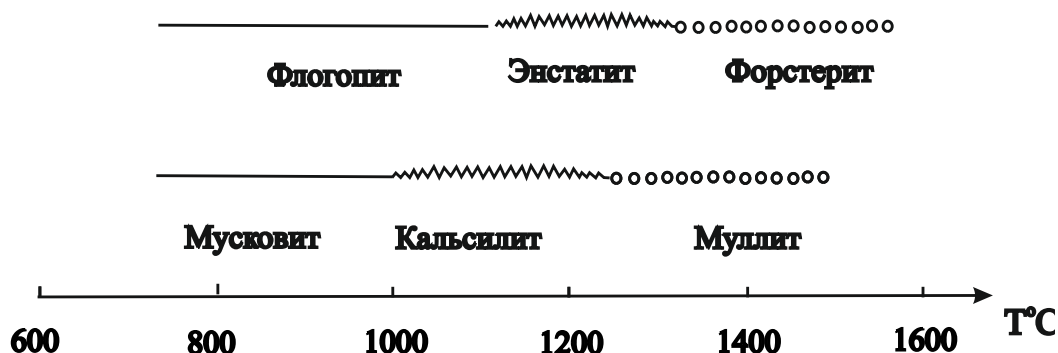


Рис. 7. Схема структурно-химических транзакций слюд при нагревании до разрушения кристаллов

Точечная группа энстатита ($Mg_2(Si_2O_6)$) $Pmmn$, параметры ячейки: $a = 8,2$, $b = 8,86$, $c = 5,20$ (все в Å). Структура энстатита представлена на рисунке 8.

Энстатит относится к цепочечным силикатам группы пироксенов $AB[Si_2O_6]$. Кристаллохимический тип структуры – бесконечные цепочки из кремнекислородных тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, соединённых через два общих атома кислорода, вытянутые по оси c кристаллов. Элементарное звено цепочки – анионная группа $[Si_2O_6]^{4-}$. Цепочки соединяются в непрерывную трёхмерную структуру расположенными зигзагообразно на разных уровнях парами ионов Mg–Mg, находящихся в окружении шести атомов кислорода.

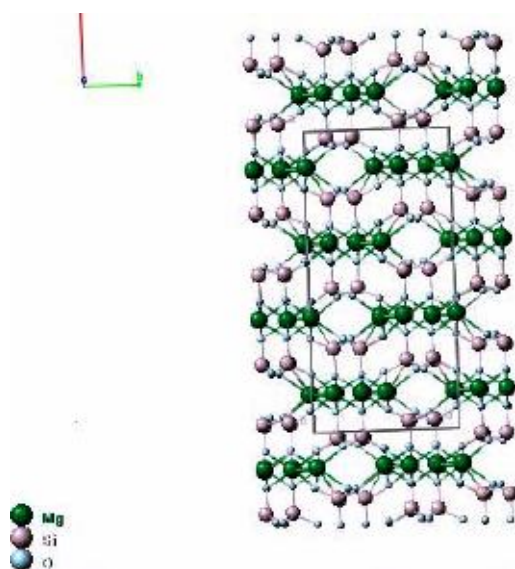


Рис. 8. Структура кристалла энстатита

Конечным продуктом термических трансформаций флогопита является форстерит (Mg_2SiO_4). Точечная группа этого минерала $R\bar{3}m$, параметры ячейки: $a = 4,76$, $b = 10,21$, $c = 5,98$ (все в Å). Структурная схема форстерита представлена на рисунке 9.

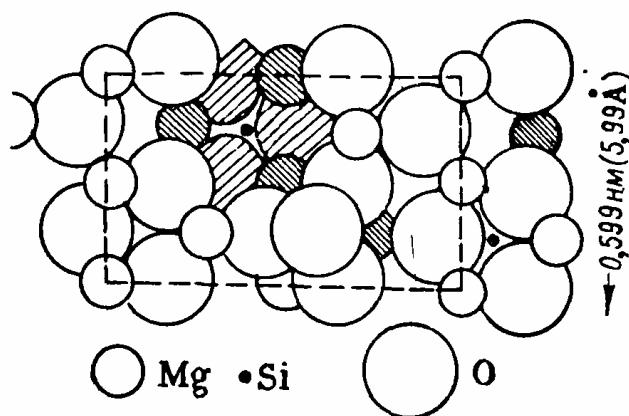


Рис. 9. Структура форстерита

Энстатит является продуктом разрушения флогопита при потере им гидроксидов и калия. Форстерит как минерал вулканического происхождения сформирован из плотно упакованных атомов кислорода в соответствующих позициях которых размещены атомы кремния и магния.

Промежуточными продуктами температурных трансформаций мусковита является кальсилит (калсилит). Его химическая формула $K(AlSiO_4)$, параметры ячейки: $a = 5,16$, $b = 5,16$, $c = 8,67$ (все в Å). Структурная схема кальсилита представлена на рисунке 10.

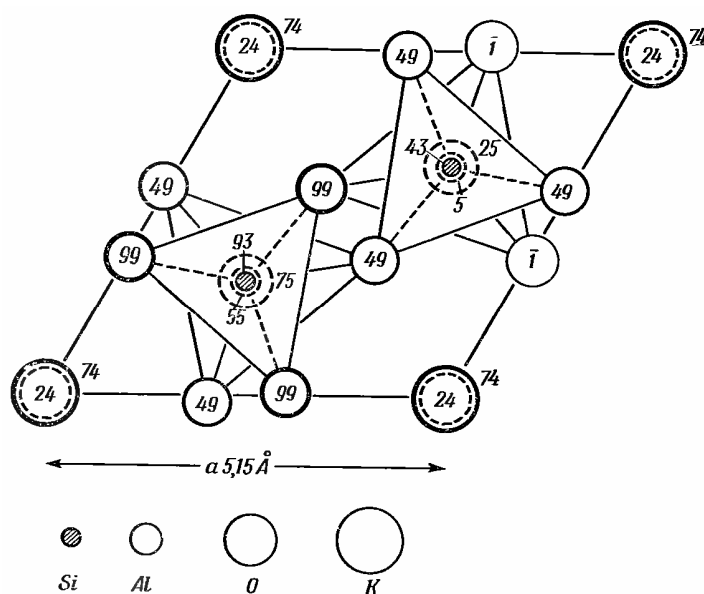


Рис. 10. Структура кальсилита

Муллит в основе своей структуры имеет кремнекислородные тетраэдры и алюмокислородные октаэдры, соотношения между которыми меняется от $3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot (\text{SiO}_2)$. Не исключено вхождение Al не только в октаэдры, но и в тетраэдры. Точечная группа $R\bar{3}m$, общепринятые параметры ячейки: $a = 7,58$, $b = 7,68$, $c = 2,89$ (все в Å). Эти значения меняются при различных соотношениях T : O (тетраэдров и октаэдров). Структурная схема муллита представлена на рисунке 11.

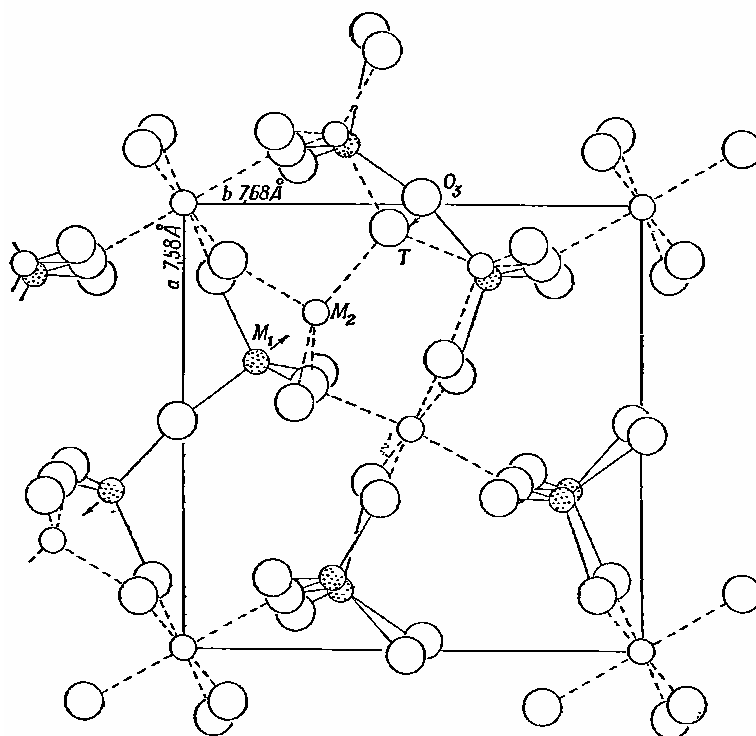


Рис. 11. Структура муллита

Термические разрушения флогопита и мусковита на начальных стадиях дегидратации и дегидроксиляции протекают примерно по одинаковой схеме. При температурах разрушения слюдяной структуры начинает играть роль заполнение октаэдрической сетки. В диоктаэдрическом мусковите наличие пустого октаэдра приводит к смещению тетраэдров относительно идеального положения. Негидротированная лунка во флогопите соответствует гексагону (рисунок 12а), тогда как в мусковите – дитригону (рисунок 12б). Следовательно, напряжение в тетраэдрической сетке мусковита больше, чем у флогопита. Поэтому высокотемпературное разрушение мусковита начинается при температуре на 100°C ниже, чем у флогопита. Кроме того, межслоевой ион калия во флогопите расположен в кислородной гексагональной призме, а в мусковите в тригональной призме или в кислородном октаэдре (в зависимости от политапа кристалла). Калий в мусковите связан с кислородами большими по величине силами, чем во флогопите. Поэтому эти атомы присутствуют в промежуточной фазе трансформаций мусковита, но отсутствуют в аналогичной фазе трансформаций флогопита.

Диоктаэдрический мусковит и триоктаэдрический флогопит могут быть использованы в качестве наполнителей-модификаторов полимерных матриц при создании термопластов – термостойких полимерных композиционных материалов.

3. Заключение.

Слоистые силикаты являются дешевыми и доступными для создания наполнителей-модификаторов машиностроительных полимерных композиционных материалов. Кроме этого они являются сырьем изготовления строительных материалов, керамики, они находят применение в электротехнике и др. Зачастую и в процессе предварительной подготовки силикатного сырья и в процессе работы изготовленных на их основе изделий на них оказывают влияние достаточно высокие температурные нагрузки.

Слоистые силикаты объединяют весьма большую группу минералов, которые для всех разновидностей характеризуются высокой склонностью к изоморфизму. Наиболее типичными представителями слоистых силикатов, на наш взгляд, являются слюды. В основе объектов исследования были выбраны триоктаэдрическая (флогопит) и диоктаэдрическая (мусковит) разновидности. Термические изменения структуры этих объектов являются типичными, так как связаны с выходом молекулы воды и разрушениями в октаэдрической сетке, обусловленными дегидроксилизацией.

Вода в слюдах может входить в виде примесей, заполняя трещины и пустоты, возникающие вследствие спайности иногда весьма совершенной. Эта вода выходит из кристаллов в температурном интервале 150–250°C. Кроме этих молекул вода может находиться в межслоевом промежутке, влияя на величину базальных межслоевых расстояний $d(00l)$. Эта вода может выходить из кристалла при $350^\circ\text{C} < T < 450^\circ\text{C}$. И в первом, и во втором случае выход молекул воды тем интенсивнее, чем меньше размер кристаллита. При дальнейшем увеличении температуры ($T > (700\text{--}800^\circ\text{C})$) начинаются разрушения октаэдрического слоя, обусловленные выходом молекулы воды вследствие реакции $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2^{2-}$. Структурные октаэдры трансформируются в гептаэдры. Это приводит к искажению тетраэдрической сетки. Кристалл растрескивается, возникает определенная промежуточная фаза, которая при дальнейшем увеличении температуры формирует термостойкую конечную фазу.

Список литературы

1. Полимер-силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение / В.А. Струк [и др.]; под ред. В.А. Струка, В.Я.Щербы. – Минск: Тэхналогія, 2007. – 431 с.
2. Брэгг, В. Л. Кристаллическая структура минералов / В. Л. Брэгг, Г. Ф. Кларингбулл. – М.: Мир, 1967. – 390 с.
3. Мецик, М. С. Механические свойства кристаллов слюды / М. С. Мецик. - Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1988. - 316 с.
4. Белов, Н. В. Очерки по структурной минералогии. / Н. В. Белов. – М.: Недра, 1976 – 344 с.
5. Кузнецова, Г. А., Рентгенографическое изучение структурных превращений мусковита и флогопита при нагревании до 1500 °С / Г. А. Кузнецова, В. М. Калихман, В. А. Лиопо, М. С. Мецик, Б. Н. Шзцов // Рентгенография минерального сырья. – Воронеж: Изд. ВГУ, 1979. – С. 111–116.

Поступила в редколлегию 07.04.2015