

УДК 621.315.631.1:544.03

## ДЕГИДРОКСИЛАЦИЯ СЛЮДЫ В СИСТЕМЕ «СЛЮДА – СТЕКЛО»

Шишелова Т.И., Леонова Н.В.

*Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск,  
e-mail: anleonova@mail.ru*

Цель работы: изучение процесса дегидроксиляции слюды в присутствии связующего – легкоплавкого стекла. Последние годы ознаменовались созданием новых композиционных материалов. Одним из перспективных направлений является использование композиций на основе слюды и легкоплавкого стекла. Технологический процесс предусматривает высокотемпературный нагрев смеси, в результате которого слюда, утрачивая воду, превращается в дегидроксилат. Ранее нами были проведены исследования по дегидроксиляции чистых слюд, установлен механизм дегидроксиляции, определены кинетические характеристики дегидроксиляции в системе слюда – стекло, методом термодинамических, квантово-химических и экспериментальных исследований. Объектами исследования являлись смеси диоктаэдрических и триоктаэдрических слюд (мусковит и флогопит) различных месторождений и легкоплавкого стекла. Установлено, что наличие стекла снижает температурный интервал дегидроксиляции слюд и ускоряет процесс. Экспериментально найдены кинетические характеристики процесса дегидроксиляции слюд в системах «слюда – стекло».

**Ключевые слова:** слюдосодержащие композиционные материалы, дегидроксиляция слюд, кинетические характеристики, коэффициент диффузии, энергия активации, константа скорости

## MICAS DEHYDROXYLATION IN THE «MICA – GLAS» SYSTEM

Shishelova T.I., Leonova N.V.

*Irkutsk National Research Technical University, Irkutsk, e-mail: anleonova@mail.ru*

The work purpose: study of the process dehydroxylation mica in the presence of the binder – easy going-who glass. Recent years have seen the creation of new composite materials. One of the promising directions is the use of compositions based on mica and is easily fusible glass. The production process includes high-temperature heating of a mixture of mica and glass. As a result of which the mica loses water turns into dehydroxylated. Previously we have conducted studies dehydroxylation pure micas, the mechanism dehydroxylation determined kinetic characteristics dehydroxylation. In this article, the process dehydro-silali in the system mica – glass, by the method of thermodynamic, quantum – chemical and experimental studies. The objects of the study were mixtures of dioctahedral and trioctahedral-ing of micas (Muscovite and phlogopite) various fields and easy smooth glass. Established that the presence of the glass reduces the temperature range dehydroxylated micas and speed up the process. The pilot found kinetic characteristics of the process dehydroxylated micas in the system mica – glass.

**Keywords:** mica-containing composite materials, dehydroxylated micas, kinetic characteristics, diffusion coefficient, activation energy, rate constant

Интенсификация процессов в промышленности, энергетике, электротехнике и других отраслях привела к созданию новых композиционных материалов с улучшенными техническими характеристиками. Значительный интерес представляют материалы на основе силикатов и других тугоплавких неметаллических соединений, в частности, композиты на основе слюды и специальных стекол [1, 2, 4, 8, 12]. Особое место в этом ряду занимает микалекс – композиционный материал, получаемый методом горячего прессования из природной слюды или ее отходов и легкоплавкого стекла [9]. При изготовлении композита тонко измельченную смесь из слюды и стекла подвергают высокотемпературному нагреву, при котором происходит дегидроксиляция слюды. Ранее на основании применения термодинамических, квантово-химических и экспериментальных методов исследования нами получены новые результаты по

процессам дегидратации и дегидроксиляции слюд [3, 5–14]. Определено, что вода выходит из слюды вследствие нагрева в несколько этапов: сначала выходит примесная вода, затем межслоевая (процесс дегидратации и начало дегидроксиляции), при дальнейшем увеличении температуры происходит дегидроксиляция. Было установлено:

– процесс дегидроксиляции мусковита включает три последовательных этапа: изомерные перегруппировки в гексагональной области, связанные с переходом гидроксильных ионов в позиции цис-транс или цис-цис ориентации; протонирование; миграция образовавшейся воды в межслоевое пространство [14];

– лимитирующей стадией процесса дегидроксиляции является либо диффузия молекул воды в межслоевом пространстве (Арябиловский и Каталаский флогопиты), либо перестройка гидроксильных ионов с образованием воды (Ковдорский флогопит

и мусковит). Определены кинетические параметры процесса дегидроксиляции для мусковита и флогопита (константа скорости, энергия активации, коэффициент диффузии воды в межслоевом пространстве) при температуре 700–900 °С [11].

Исследование дегидроксиляции в системе «слюда – стекло» при повышенных температурах представляет большой практический и научный интерес, поскольку получение композиционных материалов с заданными свойствами возможно на основе четких и явных представлений о механизме межфазовых взаимодействий в системе «слюда – стекло», которые начинаются с процесса дегидроксиляции слюды в данной системе.

Следует отметить, что появление новых фаз в продуктах спекания композита следует рассматривать как результат взаимодействия со стеклом не исходной слюды, а ее дегидроксилата, поэтому изучение дегидроксиляции слюды в системе «слюда – стекло» актуально. Интересно также выяснить вопрос, в какой степени наличие стекла в исходной смеси оказывает влияние на скорость дегидроксиляции.

В связи с этим были проведены опыты по дегидроксиляции слюды в различных стеклах. Опыты проводили при тех же условиях, что и с чистой слюдой, приведенных нами ранее [11, 12]. Навеска смеси слюды и стекла в весовом процентном соотношении 60:40 составляла 500 мг.

Требование к стеклу для композиционного материала: оно должно хорошо смачивать слюду, быть устойчивым к фазовым переходам в интервале температур формирования композита, иметь хорошие электрофизические свойства и быть устойчивым к воде. Нами разработаны специальные составы стекол 203, 15, 35, химические составы которых приведены в табл. 1 [8]. Все указанные стекла обладают хорошей адгезией к мусковиту и флогопиту. Стекла 15 и 35 обладают более высокими температурой размягчения, химической стойкостью, диэлектрическими и механическими свойствами, чем стекло 203.

Предварительными опытами установлено, что потери массы стекол в стационарном режиме не превышают 0,05%. Таким образом, можно считать, что потери массы в смеси обусловлены дегидроксиляцией слюды. Условия проведения эксперимента (скорость нагрева, чувствительность весов, крупность слюды) соблюдались такими же,

как при исследовании чистых слюд. Изотермическая кинетика дегидроксиляции слюд в среде размягченного стекла исследовалась в интервале температур 600–1000 °С. Образцами служили смеси слюд (мусковита, Ковдорского и Арябиловского флогопитов) со стеклами. Прогрев смесей в стационарном режиме – 60 минут, время прогрева до стационарного режима в зависимости от температуры составляло 30–40 минут. Результаты представлены в табл. 2.

Из сравнения данных табл. 2 видно, что наличие стекла в исходной смеси влияет на процесс дегидроксиляции слюды, значительно интенсифицируя его. Мусковит интенсивнее всего дегидроксилирует в стеклах 203 и 15, а Арябиловский флогопит – в стекле 35.

Для исследованных систем «мусковит – стекло» кривая Аррениуса имеет линейный характер, что свидетельствует о том, что процесс дегидроксиляции в исследованном температурном интервале протекает по одному и тому же механизму. Аналогичные исследования были проведены для системы «флогопит – стекло». В смесях с 203 и 15 стеклами кривая Аррениуса имеет излом, что свидетельствует об изменении режима удаления воды: при различных температурах меняется лимитирующая стадия процесса.

Исследования газовой выделения из смесей показали, что, как и в случае чистых слюд, зависимость изменения массы во времени имеет криволинейный характер и хорошо описывается уравнением диффузионной кинетики (1) [11].

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{d\tau} = D \cdot S \cdot \frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\delta}, \quad (1)$$

где  $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{d\tau}$  – скорость удаления воды;

$D$  – коэффициент диффузии воды в межслоевом пространстве;  $S$  – суммарная поверхность, образованная межслоевым пространством и периферийными размерами

частиц слюды;  $\frac{\Delta[\text{H}_2\text{O}]}{\delta}$  – градиент концентрации воды в центре частички слюды и на ее периферии.

Кинетическое уравнение имеет вид

$$[\text{H}_2\text{O}]^2 = k_c \cdot \tau, \quad (2)$$

где  $k_c$  – константа скорости дегидроксиляции. Анализ этого уравнения позволяет считать, что процесс дегидроксиляции слюды описывается уравнением нестационарной диффузии.

Таблица 1

Химический состав стекол

Стекла	Химический состав стекол, масс. %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	BaO	ZnO	CaF <sub>2</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
203	20,5	4,0	23,0	8,0	12,2	14,0	10,0	8,3	–	–	–
15	20,0	20,0	25,0	6,0	9,0	–	–	–	–	–	20,0
35	20,8	20,8	26,0	6,3	9,3	4,2	4,2	–	4,2	4,2	–

Таблица 2

Потери массы при дегидроксиляции различных слюд в смесях со стеклами

Слюда	Потери массы в стационарном режиме, % (при температуре, °C)				
	600	700	800	900	1000
Мусковит	0,42	0,92	2,64	–	–
Мусковит + стекло 203	0,79	2,11	3,70	–	–
Мусковит + стекло 15	0,77	1,57	2,77	–	–
Мусковит + стекло 35	0,50	1,10	2,27	–	–
Флогопит Ковдор	–	0,14	0,32	0,54	1,30
Флогопит Ковдор + стекло 203	–	0,73	0,90	1,97	3,42
Флогопит Ковдор + стекло 35	–	1,27	1,13	2,17	4,17
Флогопит Арябиловский	–	0,16	0,18	0,26	1,4
Флогопит Арябиловский + стекло 203	–	0,53	0,60	1,07	1,52
Флогопит Арябиловский + стекло 35	–	0,80	1,00	1,46	1,56

Таблица 3

Значение параметров процесса дегидроксиляции мусковита с различными стеклами

Характеристика	Мусковит	Мусковит + Стекло		
		203	15	35
Константа скорости, мг <sup>2</sup> /мин: при 600 °C при 700 °C при 800 °C	0,051	0,183	0,119	0,073
	0,317	0,737	0,438	0,259
	1,285	2,288	1,259	0,724
Коэффициент диффузии, м <sup>2</sup> /с×10 <sup>9</sup> : при 600 °C при 700 °C при 800 °C	18,70	11,10	6,76	3,48
	37,65	63,40	32,00	14,94
	46,98	253,60	124,10	78,70
Энергия активации, кДж/моль:	122,0	134,0	118,0	120,0

При обработке кинетических кривых дегидроксиляции мусковитовых смесей с использованием уравнения (2) получены результаты, представленные в табл. 3, которые позволяют определить экспериментальную величину константы скорости дегидроксиляции слюды в размягченном стекле при различных температурах.

По рассчитанным значениям констант скоростей из уравнения Аррениуса определена эффективная энергия активации процесса и экспериментально найденный коэффициент диффузии:

$$k_c = A \cdot e^{-E/RT}. \quad (3)$$

Наблюдаемый коэффициент диффузии воды равен

$$D = \frac{K \cdot k_c}{2S [H_2O]_0}, \quad (4)$$

принимая толщину пакета 10<sup>-10</sup> м, величину межслоевого промежутка ~ 0,2×10<sup>-10</sup> м, плотность слюды ρ = 280 кг/м<sup>3</sup> и геометрические размеры частиц, можно определить площадь S, через которую происходит диффузия воды. Для навески 0,5 г она равна 6,2×10<sup>-4</sup> м<sup>2</sup>. Зная общий объем диффузионной зоны, можно оценить [H<sub>2</sub>O]<sub>0</sub> при определенной температуре.

Таблица 4

Значение параметров процесса дегидроксиляции флогопитов с различными стеклами

Характеристика	Арябиловский флогопит	Арябиловский флогопит + стекло		Ковдорский флогопит	Ковдорский флогопит + стекло 203
		203	35		
Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с} \times 10^9$ : при 700 °С при 800 °С при 900 °С	8,38	36,55	167,0	0,47	7,2
	14,57	96,1	290,2	2,62	10,0
	22,06	303,9	635,0	8,69	32,6
Энергия активации, кДж/моль: 700–800 °С 800–900 °С	5,25	88,0	58,5	139,0	109,5
	92,0	88,0	69,0	139,0	37,8

Из табл. 3 следует, что стекла 203 и 15 в значительной степени повышают скорость удаления воды из мусковита. Близость значений энергии активации как для чистой слюды, 122 кДж/моль, так и для систем «слюда – стекло», 118–134 кДж/моль, свидетельствует о том, что стекла не меняют лимитирующей стадии процесса. Процесс протекает в диффузионном режиме.

В табл. 4 представлены экспериментально найденные значения коэффициентов диффузии и энергии активации процесса дегидроксиляции флогопитов с различными стеклами. В присутствии стекол значительно возрастает коэффициент диффузии воды у флогопитов: для стекла 203 примерно в 5 раз, для стекла 35 – в 20 раз. Инертность Арябиловского флогопита к 203 стеклу, содержащему фтор, обусловлена, вероятно, близким содержанием фтора в слюде и стекле. Диффузии фтора между слюдой и стеклом не происходит. Более активно этот флогопит взаимодействует со стеклом 35, не содержащим фтор.

Значительно возросло значение энергии активации для Арябиловского флогопита при температурах до 800 °С в присутствии всех стекол (примерно в 10 раз). Этот факт свидетельствует об изменении механизма выделения воды. В чистой слюде при этих температурах выделяется в основном молекулярная вода. При температурах выше 800 °С начинается разложение дегидроксилата и образование новых фаз [11]. В присутствии связующего выделение молекулярной воды завершается до 700 °С и во всем исследуемом интервале наблюдается дегидроксиляция. Значения энергий активации близки, но в среде 35 стекла несколько ниже. Уменьшение энергии активации дегидроксиляции Арябиловского флогопита в размягченном стекле обусловлено диффузией продуктов распада слюды в размягчен-

ное стекло, более активной в системе «Арябиловский флогопит – стекло 35».

Дегидроксиляция Ковдорского флогопита в присутствии стекла характеризуется энергией активации, более низкой, чем для чистой слюды, в особенности в интервале температур 800–900 °С.

Таким образом, общие закономерности процесса дегидроксиляции, характерные для чистых слюд, наблюдаются и в присутствии стекла. Однако имеют место и существенные отличия, заключающиеся в смещении температурных интервалов и максимумов эффектов дегидроксиляции слюд в низкотемпературную область, а также снижение энергий активации, что может быть объяснено разложением дегидроксилата и взаимодействием продуктов разложения с компонентами стекла.

В присутствии размягченного стекла слюдяные частицы адгезионно связываются с ним по поверхности и частично растворяются с торцевых кромок. Это приводит к уменьшению размеров частичек слюды и формированию переходной зоны между слюдой и стеклом переменного состава, дополнительному расслоению частичек слюды силами адгезии.

Энергия активации дегидроксиляции слюд в агрессивной среде размягченного стекла уменьшается вследствие разложения дегидроксилата и облегчения диффузии за счет уменьшения размеров частиц и их расслоения размягченным стеклом, за счет диффузии из стекла в слюду ионов с малыми радиусами  $\text{Ba}^{2+}$  (0,138 нм),  $\text{Ca}^{2+}$  (0,104 нм),  $\text{Na}^+$  (0,098 нм), взаимодействующих с гидроксилами и облегчающими их выход из октаэдров. Кроме того, из слюды в стекло диффундируют кристаллики новых фаз, продуктов разложения дегидроксилата, которые в чистой слюде замедляют дегидроксиляцию. Присутствие стекла, та-



ким образом, интенсифицирует структурное газовыделение.

Формирование переходного слоя определяет механические свойства получаемого композита. Протяженная диффузионная зона с зернами кристаллических фаз в ней цементирует материал, упрочняя его. Влияние различных стекол на процессы в слюдах неоднозначно: в мусковитовом микалексе сильнее влияние 203 стекла, во флогопитовых – 35. Диффузия продуктов распада дегидроксилата в стекло тем интенсивнее, чем выше градиент концентрации элементов, составляющих вновь образующиеся фазы при переходе из слюды в стекло. Так, в мусковитовом микалексе процессы интенсифицируются в большей степени стеклом 203 с низким содержанием алюминия (табл. 1) в виду того, что в стекло диффундируют содержащие алюминий компоненты с образованием санидина, силлиманита, лейцита. В структурное газовыделение из флогопита вносит вклад также диффузия фтора, поэтому фторсодержащее стекло 203 в меньшей степени интенсифицирует процессы во флогопитах, особенно наглядно это видно на примере высокофтористого природного Арьябиловского флогопита.

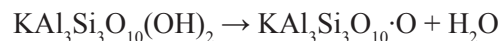
Таким образом:

- Впервые изучена дегидроксикация слюд в системе «слюда – стекло».
- Установлено, что стекла значительно ускоряют процесс дегидроксикации.
- Найдены экспериментальные значения константы скорости, энергии активации процесса дегидроксикации и коэффициенты диффузии для этих систем.
- Для мусковитовых систем стекла практически не меняют лимитирующую стадию процесса дегидроксикации. Для флогопитовых систем процесс переходит из диффузионного режима в кинетический. В интервале температур 700–800 °С происходит удаление воды в диффузионном режиме. Выше 800 °С режим переходит в кинетический. Лимитирующей стадией является разрыв химических связей гидроксильных ионов, начинается процесс разложения дегидроксилата и удаление химически связанной воды.
- Результаты исследования дегидроксикации слюды в системе «слюда – стекло» могут служить основанием для выявления общих закономерностей в формировании композитов, включающих последовательно стадии: дегидратация, дегидроксикация с образованием дегидроксилата и разложение дегидроксилата с последующим взаимодействием продуктов разложения с ком-

понентами стекла. Этот процесс можно представить так:

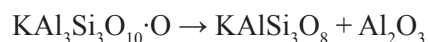
МУСКОВИТ

дегидроксикация:



мусковит                      дегидроксилат                      вод. пар

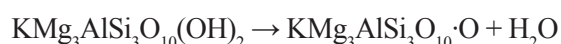
разложение дегидроксилата:



дегидроксилат                      санидин                      оксид алюминия

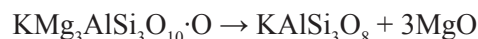
ФЛОГОПИТ

дегидроксикация:



флогопит                      дегидроксилат                      вод. пар

разложение дегидроксилата:



дегидроксилат                      санидин                      оксид магния

**Список литературы**

1. Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Струк В.А. Полимер – силикатные машиностроительные материалы: физико-химия, технология, применение. – Минск «Технология», 2007. – 431 с.
2. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. – М.: Высш. шк., 1988. – 400 с.
3. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 405 с.
4. Мецник М.С. Физика расщепления слюд. – Иркутск: В.-С. кн. изд-во, 1967. – 208 с.
5. Степанов Н.Ф., Пупышев В.Н. Квантовая механика и химия. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 384 с.
6. Сун-Цо-Жен А.С., Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Использование метода ИК-спектроскопии для изучения де-локализации гидроксильных групп в минералах // Международный журнал экспериментального образования. – 2014. – № 8–2. – С. 96–97.
7. Шишелова Т.И. Вода в минералах. – Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2011. – 110 с.
8. Шишелова Т.И. Слюдосодержащие композиционные материалы: дис. ... д-ра техн. наук. – Ленинград, 1990. – 350 с.
9. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Механизм дегидроксикации минералов с позиций квантовой механики // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 6–2. – С. 311–315.
10. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Квантово-механический расчет дегидроксикации минералов. // Успехи современного естествознания. – 2015. – № 12 – С. 177–184.
11. Шишелова Т.И., Леонова Н.В. Кинетические параметры процесса дегидроксикации слюд. // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 11–2. – С. 281–285.
12. Шишелова Т.И., Шульга В.В. Физико-химические основы производства композитных материалов на основе слюд. // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 3–3 – С. 538–541.
13. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л. Термодинамика процесса дегидроксикации слюд // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 11–2. – С. 333–338.
14. Шишелова Т.И., Липовченко Е.Л., Шульга В.В. Квантово-химические исследования процесса дегидроксикации слюд // Журнал Сибирского Федерального Университета. – 2016. – С. 1097–1103.