

УДК 666.263.2:539:538.004.14

*Н. М. БОБКОВА, С. Е. БАРАНЦЕВА, А. И. ГАЛАБУРДА*

## ПОЛУЧЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПЕТРОСИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАБАЗОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Эксплуатационные характеристики стеклокристаллических материалов — ситаллов различного состава свидетельствуют о том, что они по своим свойствам превосходят многие технические материалы.

В последнее время большое внимание уделяется получению ситаллов на основе недефицитного природного сырья. Качество полученных из него материалов в ряде случаев превосходит качество материалов, изготовленных из технического или синтетического дорогостоящего сырья. Большое разнообразие петругигического сырья, его широкая распространенность в природе и дешевизна создают предпосылки для синтеза экономически выгодных петроситаллов широкого диапазона составов, свойств и назначений, что открывает перспективу для их массового внедрения.

Цель данной работы — синтез перспективного высокоизносостойчивого петроситалла на основе минерального сырья Республики Беларусь. Среди сырьевых материалов наибольший интерес представляют породы основного состава — мелкозернистые метадиабазы и среднезернистые метагаббро-диабазы, добываемые на Микашевичском месторождении строительного камня (Брестская обл.), близкие по химическому составу к базальтам, традиционно используемым для производства петроситаллов в других странах (Украина, Россия, Казахстан). Исследований по разработке составов и технологии производства ситаллов на основе белорусских диабазов ранее не проводилось.

Химический состав средне- и мелкозернистых диабазов может быть представлен следующим усредненным составом (мас. %):

$\text{SiO}_2$  — 53—58 (ср. 53,4);  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 15—20 (ср. 16,10);  $\text{TiO}_2$  — 0,5—1,0 (ср. 0,75);  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  — 6—12 (ср. 10,4);  $\text{CaO}$  — 5—8 (ср. 7,12);  $\text{MgO}$  — 3—5 (ср. 4,28);  $\text{Na}_2\text{O}$  — 3—5 (ср. 3,8);  $\text{K}_2\text{O}$  — 2—3 (ср. 2,8); п. п. п. — 1,5—1,9.

Одним из перспективных видов материалов, который может быть получен на их основе, является каменное литье, обеспечивающее высокие показатели физико-механических и химических свойств, особенно твердости и износостойкости. Опыт его применения в горнорудной, металлургической, химической, угольной промышленности, машиностроении показал высокую эффективность использования каменного литья [1].

Однако технология получения камнелитейных изделий ограничивает возможность регулирования их структуры и фазового состава.

Для получения ситаллов на основе диабазов, обладающих тонкокристаллической структурой и содержащих в качестве основной кристаллической фазы пироксены, т. е. твердые растворы на основе диопсида ( $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ ), необходимо было провести исследования по подбору катализатора кристаллизации, технологических добавок и разработке режимов кристаллизации стекол.

Пироксены — наиболее важная составляющая износостойких материалов. Они представляют собой обширную группу породообразующих минералов цепочечной структуры. В качестве устойчивых фаз пироксены встречаются почти во всех магматических породах различного состава. Широкое распространение пироксенов в природе свидетельствует об их химической устойчивости, большой механической прочности.

Установлено, что существенной особенностью структуры пироксенов является сочленение друг с другом тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  через две общие вершины, образующих цепочки типа  $[\text{SiO}_3]^{2-}$ . В боковом направлении цепочки моноклинных пироксенов соединяются катионами Ca, Mg, Na, Fe и др. Различие во взаимном расположении цепочек обуславливает существование обширной группы моноклинных пироксенов.

Свойства пироксеновых стеклокристаллических материалов определяются составом кристаллизующегося стекла, характером изоморфизма, особенностями структуры, составом и количеством остаточной стекловидной фазы и в первую очередь свойствами основной кристаллической фазы [2]. В пироксенах имеют место широкие изоморфные замещения ионов, причем между некоторыми минералами этой группы, например  $MgCaSi_2O_6$  и  $CaFeSi_2O_6$  или  $MgCaSi_2O_6$  и  $NaAlSi_2O_6$ , существует непрерывная и полная растворимость в твердом состоянии.

На основании исследований катализированной кристаллизации серийных составов стекол пироксенового состава установлено, что комплексом лучших технологических и физико-механических свойств обладают составы, находящиеся в пределах (мас.%) :  $SiO_2$ —65—70;  $Al_2O_3$  — 7;  $Fe_2O_3$  — 5;  $CaO$  — 10—20;  $MgO$  — 10—25;  $Na_2O$  — 7 [3].

Согласно литературным данным [3], для железосодержащих составов, к которым относятся диабазы, эффективным стимулятором кристаллизации является  $Cr_2O_3$ , создающий условия для выделения на первой стадии кристаллизации рассеянных кристаллических образований шпинелидов, активно стимулирующих процесс формирования основной кристаллической пироксеновой фазы на стадии ситаллизации.

С учетом химического состава природных диабазов и данных исследований катализированной кристаллизации стекол пироксеновых составов нами была намечена для изучения процессов кристаллизации модельная система в пределах содержания оксидов (мол.%):  $SiO_2$  — 49—64;  $Al_2O_3$  — 10—25;  $Fe_2O_3$  — 7;  $CaO$  — 8—23;  $MgO$  — 5;  $Na_2O$  — 6.

Серия I не содержала катализатора кристаллизации, а в стекла серии II дополнительно сверх 100% введено 2 мас.%  $Cr_2O_3$ .

Варку стекол производили в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл в газовой печи при 1450 °C с выдержкой при этой температуре 1 ч. Сырьевые материалы — кварцевый песок с содержанием  $SiO_2$  99,6 мас.% и химически чистые реактивы. Все стекла хорошо проварились и осветлились.

Результаты градиентной кристаллизации стекол показали, что все они кристаллизуются объемно. Однако стекла серии II начинают кристаллизоваться при более низких температурах без деформации и формируют тоннокристаллическую структуру с размером кристаллов не более 1 мкм. В стеклах серии I при термообработке образуются крупные сферолитовые агрегаты размером до 20 мкм.

Поскольку наиболее важным свойством, определяющим износостойкость стеклокристаллического материала, является микротвердость, для выбора оптимальных соотношений оксидов, обеспечивающих высокую износостойкость, была измерена микротвердость стекол II серии, закристаллизованных при 900 °C в течение 1 ч.

На рис. 1 показано распределение значений микротвердости на диаграмме составов закристаллизованных модельных стекол (показаны кривые равного выхода значений микротвердости по данным компьютерной обработки экспериментальных данных).

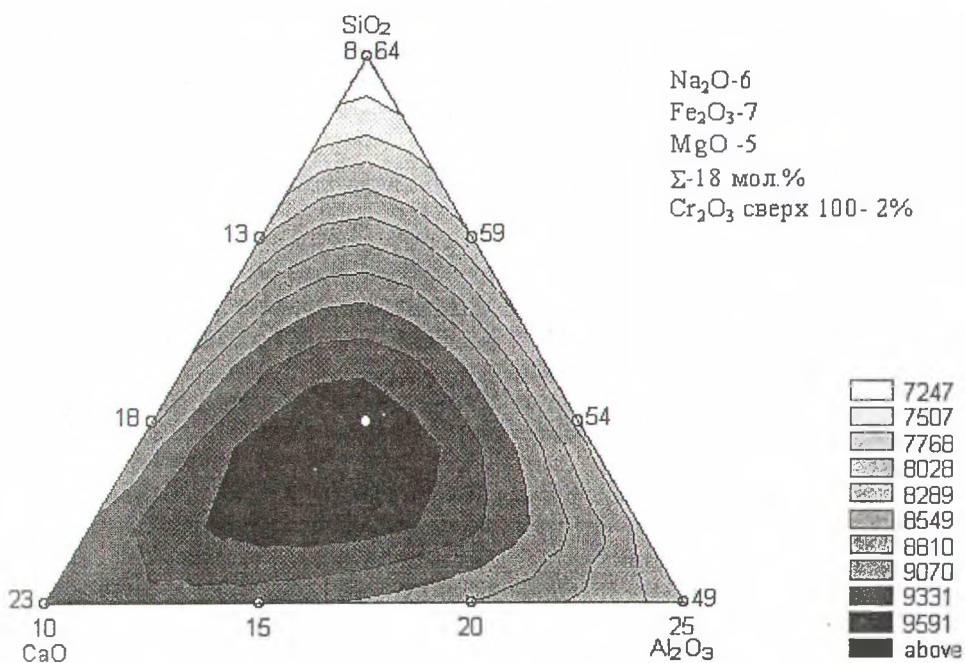


Рис. 1. Значения микротвердости (МПа) закристаллизованных модельных стекол

Максимальную микротвердость имеют стеклокристаллические материалы, отвечающие следующим составам модельных стекол (мол.%):  $\text{SiO}_2$  — 53—57;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 13—17;  $\text{CaO}$  — 10—16 (при постоянном суммарном содержании  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , равном 18 мол.%). Перевод содержания оксидов в мас.% подтвердил возможность проектирования составов петроситаллов с использованием в качестве основного сырьевого компонента диабаз.

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации модельных стекол подтвердил выделение в качестве основной кристаллической фазы твердого раствора на основе диопсида ( $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ ) и геденбергита ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ).

Таким образом, исследования, проведенные на стеклах и стеклокристаллических материалах модельной системы, показали, что возможен переход на природное минеральное сырье с целью получения петроситаллов, так как химический состав диабазов приближается к исследованным составам ситаллов.

Для получения петроситаллов на основе диабаз с учетом результатов исследования модельных систем была намечена область составов (мас.%): диабаз — 84—88;  $\text{MgO}$  — 1—5;  $\text{CaO}$  — 10 и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — 1—5.

Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  варьировалось в связи с тем, что введение его в качестве катализатора кристаллизации потребовало уточнения его оптимального количества, так как диабаз содержит  $\text{TiO}_2$  (до 1%),  $\text{MnO}$  (до 0,5%), которые также могут стимулировать процесс кристаллизации. Дополнительное введение  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  предусматривало подшихтовку диабазовых составов доломитом для улучшения технологических свойств и приближения составов расплавов к оптимальным по данным исследования модельных стекол.

Стекла на основе диабаз варилась при 1450 °С и отличались хорошими варочными и выработочными свойствами. Исключение составляли стекла, содержащие свыше 3 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которые потребовали более высокой температуры варки и проявили активную склонность к кристаллизации при выработке вследствие ограниченной растворимости  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

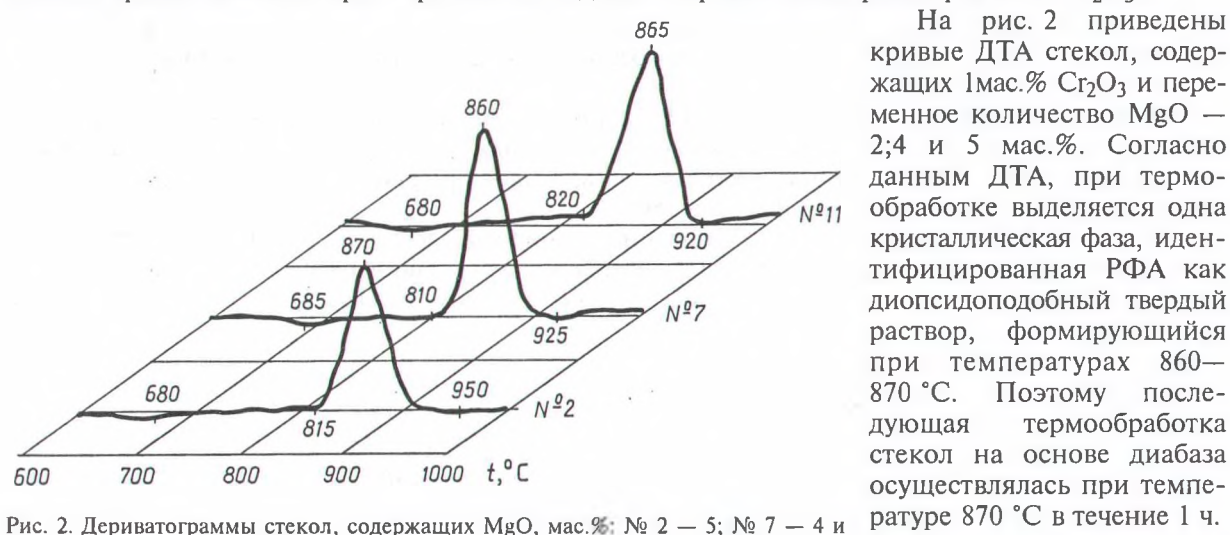


Рис. 2. Дериватограммы стекол, содержащих  $\text{MgO}$ , мас.%. № 2 — 5; № 7 — 4 и № 11 — 2

На рис. 2 приведены кривые ДТА стекол, содержащих 1 мас.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и переменное количество  $\text{MgO}$  — 2; 4 и 5 мас.%. Согласно данным ДТА, при термообработке выделяется одна кристаллическая фаза, идентифицированная РФА как диопсидоподобный твердый раствор, формирующийся при температурах 860—870 °С. Поэтому последующая термообработка стекол на основе диабаз осуществлялась при температуре 870 °С в течение 1 ч.

На рис. 3 приведены результаты измерения микротвердости стеклокристаллических материалов, полученных на основе диабазовых стекол.

Как видно из рис. 3, все экспериментальные материалы проявляют очень высокие значения микротвердости — от 9 тыс. до 11 тыс. МПа и могут быть пригодны для получения износостойких стеклокристаллических материалов.

Сравнивая данные рис. 1 и 3, можно сделать вывод, что составы, полученные на природном сырье, имеют существенно большие значения микротвердости, чем синтезированные из химических реактивов.

Электронно-микроскопическое исследование структуры диабазовых стекол, обработанных при температурах 500 °С, показало, что на начальных этапах кристаллизации в стеклах развивается двухкаркасная взаимопроникающая ликвационная структура, что свидетельствует о спинодальном механизме ликвации, и появляются редкие кристаллы кубической формы размером 0,3—0,5 мкм, идентифицированные как хромомagneзитовая шпинель. При более высоких температурах термообработки формируются сферолиты с прослойками из остаточной стеклофазы.

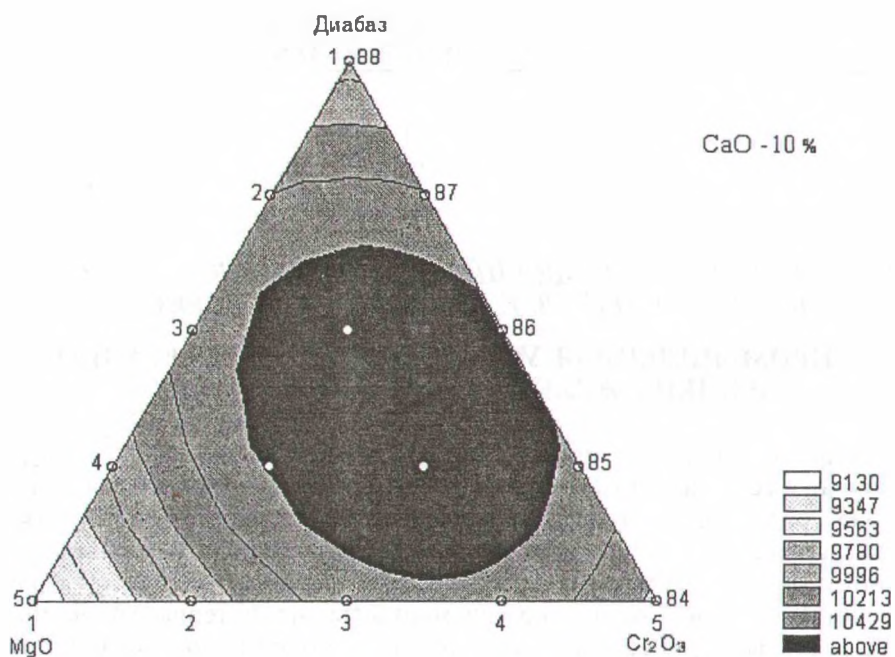


Рис. 3. Значения микротвердости (МПа) закристаллизованных стекол на основе диабаза

Изучение химической устойчивости петроситаллов оптимальных составов показало, что они могут использоваться для работы в агрессивных кислотных и щелочных средах (химическая стойкость в 1н HCl составляет 99,4%, в NaOH — 98,5—99,2%).

По данным определения износостойкости (при обработке абразивным контртелом из сплава ВК-8 в течение 2—15 мин под нагрузкой 1 кг) установлено, что она в 6—8 раз превышает износостойкость стали 22Х13Н.

Следовательно, комплекс показателей химической устойчивости, микротвердости и износостойкости позволяет рекомендовать полученные петроситаллы для изготовления изделий, работающих в условиях агрессивных сред как футеровочный материал, а также в условиях повышенного трения скольжения и абразивного воздействия.

### Summary

Possible application of rocks of Belarus for synthesis of glass ceramics with definite phase composition, which have high microsolidity, chemical durability and wear durability has been shown.

### Литература

1. Павлушин Н. М. Основы технологии ситаллов. М., 1979. С. 190, 246—247.
2. Калинина А. М., Филипович В. Н., Сычева Г. А. // Катализируемая кристаллизация. Сб. ст. М., 1982. С. 79—89.
3. Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н. Пироксеновые ситаллы. Мн., 1974. С. 39—41, 112—153, 181—194.

Белорусский государственный  
технологический университет

Поступила в редакцию  
22.05.2001