

УДК 666.263.2:539:538.004.14

Н. М. БОБКОВА, С. Е. БАРАНЦЕВА, А. П. КРАВЧУК, Л. М. ШОСТАК

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ БЕЛАРУСИ ДЛЯ СИНТЕЗА СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 22.04.2003)

Развитие науки и техники требует создания новых материалов, обладающих комплексом свойств, диктуемых условиями эксплуатации. К числу таких материалов относятся стеклокристаллические материалы, одной из разновидностей которых являются технические ситаллы, получаемые в основном из технических оксидов с добавками нередко дефицитных и дорогостоящих стимулирующих кристаллизацию добавок (TiO_2 , ZrO_2 , V_2O_5 , MoO_3 , Cr_2O_3 , P_2O_5 , Li_2O и др.) [1].

Класс ситаллов очень обширен, так как путем подбора химического состава стекла и кристаллических фаз можно синтезировать большое количество марок ситаллов с заранее заданными значениями некоторых свойств, связанных с областями использования и эксплуатации материалов [2]. Свойства ситаллов, определяемые видом и количеством кристаллической фазы, размерами кристаллических образований, распределением и габитусом кристаллов, составом и количеством остаточного стекла, могут изменяться в широком диапазоне. Поэтому ситаллы находят применение в радиотехнике, электронике, авиационной и атомной технике, ракетно- и самолетостроении, приборостроении, оптике, строительстве, легкой (текстильной) промышленности и в быту [2, 3].

В настоящее время в связи с тем, что огромное внимание уделяется вопросам ресурсо-, энергосбережения и импортозамещения, а также расширению сырьевой базы для синтеза различных технических и композиционных материалов современное материаловедение активно ищет пути решения вышеуказанных задач. Большое многообразие петруггического сырья, его широкая распространенность в природе, благоприятные условия залегания и небольшая стоимость создают предпосылки для синтеза экономически выгодных петроситаллов, не уступающих, а в ряде случаев даже превосходящих показатели свойств технических ситаллов.

Петроситаллы получены на основе изверженных горных пород (базальт, диабаз, гранит, нефелин-сиенит), осадочных (глины, мергели, каолины) и метаморфических (гнейсы, сланцы, серпентиниты) [2–4]. Из них наибольшее практическое значение получили ситаллы на основе базальтов, например, ситалл БЛ, разработанный в Государственном институте стекла [2]. Основным достоинством петроситаллов, полученных на основе изверженных горных пород, является возможность формирования в них в качестве основной кристаллической фазы пироксенов — твердых растворов на основе диопсида (MgO-CaO-SiO_2), обладающих высокими механическими, химическими и диэлектрическими свойствами. Благодаря высокой емкости кристаллической решетки пироксенов в их состав могут вовлекаться многие оксиды, в том числе и щелочных металлов, что приводит к формированию мономинеральных фаз при термической обработке. Такой механизм образования кристаллических фаз при тонкодисперсной структуре ситалла обеспечивает отсутствие механических напряжений на фазовых границах и, как следствие, высокие показатели механических свойств, особенно износостойкости [4].

В связи с разработкой Микашевичского месторождения строительного камня в Республике Беларусь открыты большие запасы горных пород — гранитоидов, метадиабазов, гранодиоритов [5], которые по своему химическому и минералогическому составу вполне пригодны для получения на их основе различных силикатных материалов [6–8].

Ввиду минералого-геохимического сходства основных пород юга Беларуси с базальтами Украины, нами изучена возможность использования метадиабазов в качестве сырья для

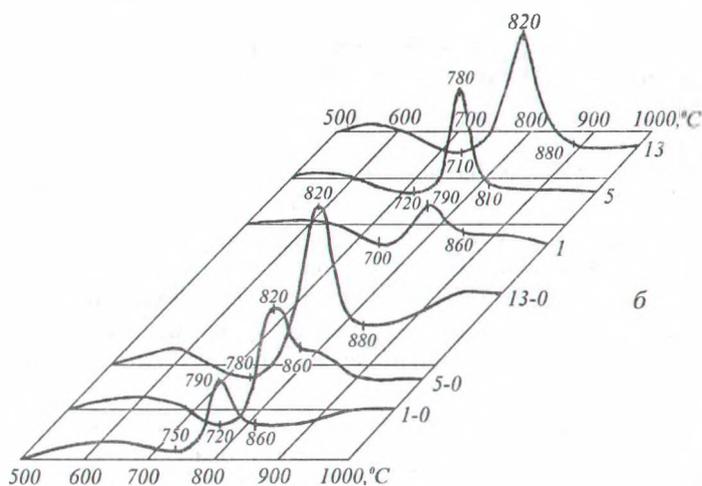
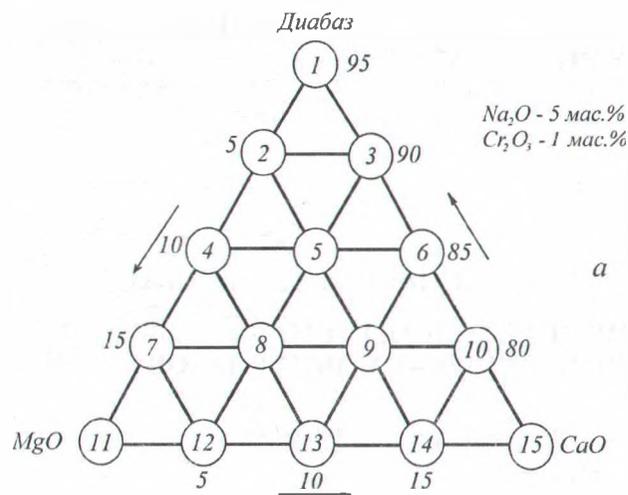


Рис. 1. Составы экспериментальных стекол (а) и кривые ДТА стекол 1-0, 5-0 и 13-0, не содержащих Cr_2O_3 ; 1, 5 и 13 — хром--содержащих (б)

ции при синтезе пироксеновых ситаллов является Cr_2O_3 . Оптимальное количество оксида хрома в каждом случае варьировалось в зависимости от содержания Fe_2O_3 (FeO), TiO_2 , MnO_2 и примесей в исходных компонентах и составляло 0,5—3 мол.%. На основании ранее полученных данных в составы выбранной системы вводили 1 мас.% Cr_2O_3 . В качестве технологической добавки, улучшающей реологические свойства расплавов и понижающей температуру варки, применяли Na_2O в количестве 5 мас.%, вводимый кальцинированной содой. Составы экспериментальных стекол приведены на рис. 1, а. Следует отметить, что для сравнения и изучения роли CaO и MgO в условном соотношении (мас.%) 0:0; 5:5; и 10:10 были синтезированы модельные стекла 1-0; 5-0; 13-0, не содержащие Cr_2O_3 .

Синтез стекол осуществляли в фарфоровых тиглях в газовой печи при температуре 1430—1450 °С с выдержкой 1 ч. Все стекла проварились, имели черный цвет, в тонком скеле темно-коричневый с зеленым оттенком. Стекла, не содержащие CaO (1, 2, 4, 7 и 11), кристаллизовались при выработке. Градиентная кристаллизация стекол в интервале 600—1000 °С выявила высокую склонность их к ситаллообразованию, что проявляется в формировании плотной, мелкокристаллической однородной ситаллоподобной структуры в интервале 760—900 °С. Деформации образцов при этом не происходит.

Сравнительные данные по кристаллизационному процессу стекол 1, 5, 13 и 1-0, 5-0, 13-0, полученные в результате проведенного дифференциально-термического анализа (рис. 1, б), подтвердили высокую склонность стекол к кристаллизации, причем решающую роль в этом

изводства пироксеновых петроситаллов. Для синтеза стеклокристаллических материалов была использована усредненная проба диабаз, имеющая следующий химический состав, мас.%. SiO_2 — 54,18; Al_2O_3 — 16,71; FeO — 5,39; Fe_2O_3 — 5,61; CaO — 6,47; MgO — 3,01; TiO_2 — 1,07; MnO — 0,15; Na_2O — 3,6; K_2O — 2,3; P_2O_5 — 0,4; SO_3 — 0,56.

Основой для синтеза пироксенов является система CaO-MgO-SiO_2 , где имеется область возможной кристаллизации диопсида CaO-MgO-SiO_2 и примыкающих к ней соединений MgO-SiO_2 и CaO-SiO_2 , легко образующих обширные поля кристаллизации пироксеновых твердых растворов на основе диопсида [4]. При сравнительном анализе состава пироксеновых твердых растворов в этой системе и состава метадиабазов сделан вывод, что для формирования пироксеновой фазы в метадиабазе содержится недостаточное количество MgO и CaO и не соблюдается их массовое соотношение (0,724), необходимое для формирования диопсида. Поэтому для исследования была выбрана условная система «Диабаз- MgO-CaO ». Предполагалось пополнение дефицита оксидов кальция и магния для обеспечения массового соотношения $\text{CaO:MgO:SiO}_2 = 25,8:18,6:55,6$, согласно стехиометрической формуле диопсида.

По данным литературы и исследований, проведенных нами ранее [2—4, 7—9], установлено, что наиболее активным стимулятором кристаллиза-

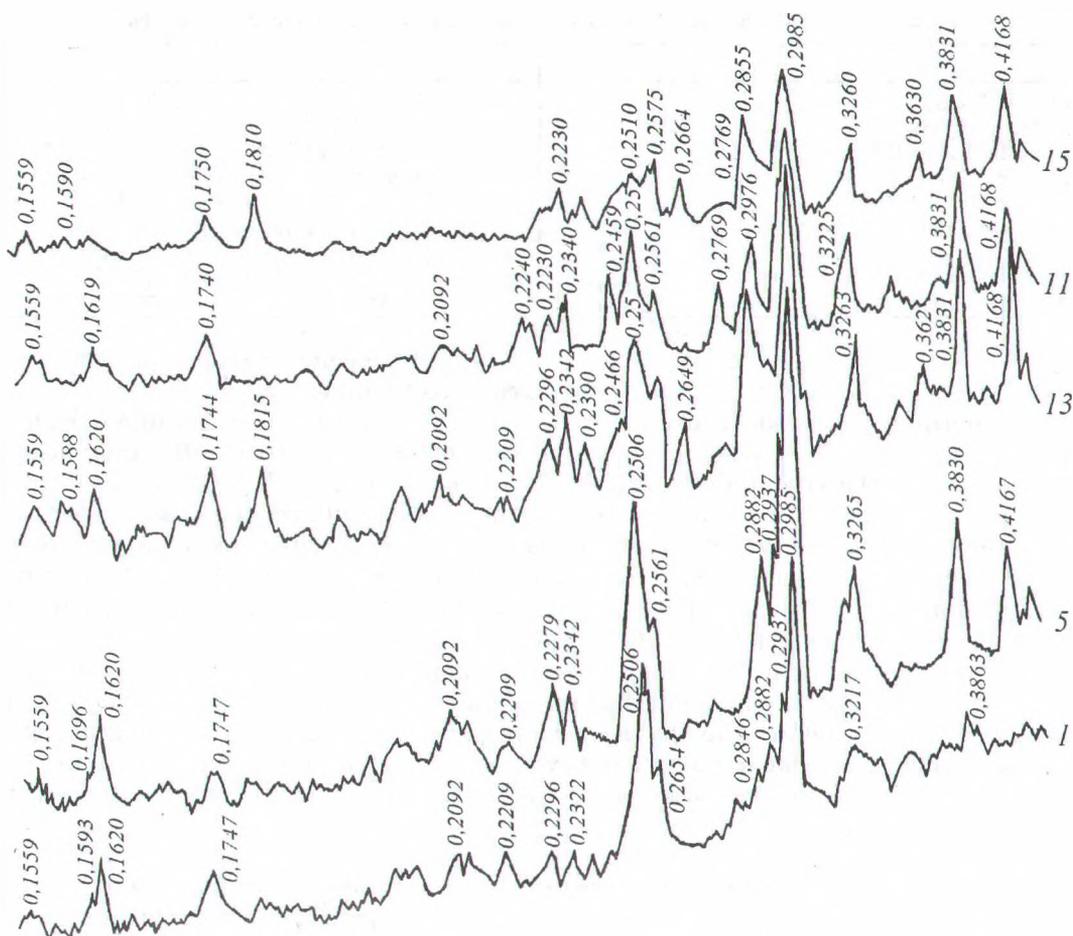


Рис. 2. Рентгенограммы стекол, термообработанных при температуре 850 °С, 1 ч

процессе играют оксиды кальция и магния, о чем свидетельствует увеличение интенсивности и площади экзотермических эффектов по мере перехода составов стекол от 1 к 13 и от 1—0 к 13—0.

Анализ кривых ДТА показывает, что у всех стекол на термограммах при 650—750 °С наблюдается эндозффект, отвечающий процессам размягчения стекла. Температуры максимумов экзозффектов отмечаются в области 790—820 °С, при этом идет резкое увеличение их интенсивности в ряду составов 1→5→13 и 1—0→5—0→13—0. Это свидетельствует об интенсификации кристаллизационного процесса и возрастании количества формирующейся кристаллической фазы с увеличением содержания вводимых оксидов магния и кальция.

Поскольку в первую очередь представляет интерес состав выделяющейся кристаллической фазы, был проведен рентгенофазовый анализ стекол, подвергнутых кристаллизации при температуре 820 °С, выбранной по данным ДТА (в области максимума экзозффекта). На рис. 2 приведены рентгенограммы закристаллизованных стекол 1, 5, 13, 11, 15, которые позволили получить информацию об изменении фазового состава при различных соотношениях MgO:CaO в зависимости от их расположения на диаграмме составов на рис. 1, а. Была выполнена идентификация фазового состава закристаллизованных стекол, в результате которой установлено, что во всех образцах выделялся диопсид или твердые растворы на основе диопсида, т. е. пироксеновая фаза. Основными минералами, выделяющимися в стекле 1 при термообработке, являются диопсид, авгит и магнетит; в стекле 5 преобладает диопсид, а также присутствует магнетит; в стекле 11 — диопсид, форстерит и монтичеллит, что объясняется наличием значительного количества MgO; в стекле 13 — диопсид, геденбергит и магнетит; в стекле 15 — диопсид и силикаты кальция. Диопсиду на рентгенограмме соответствует следующий набор дифракционных максимумов — 0,299, 0,289, 0,253, 0,252, 0,162, 0,325 нм (табл. 1). Наиболее интенсивные максимумы, соответствующие диопсиду, наблюдаются у закристаллизованного стекла 5, что позволяет считать его оптимальным.

Таблица 1. Основные характеристические максимумы кристаллических фаз

Кристаллическая фаза	Основные максимумы, нм
Диопсид $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$	0,299; 0,289; 0,253; 0,252; 0,162; 0,323
Авгит $\text{Ca}(\text{Mg, Al, Fe})\text{Si}_2\text{O}_6$	0,299; 0,255; 0,335; 0,162
Диопсид $\text{Ca}(\text{Mg, Fe, Al})(\text{Si, Al})_2\text{O}_6$	0,298; 0,293; 0,289; 0,255; 0,174; 0,162
Диопсид $\text{Ca}(\text{Fe, Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$	0,299; 0,325; 0,257; 0,253; 0,220; 0,162
Магнетит FeFe_2O_4	0,253; 0,148; 0,296; 0,209
Монтichelлит CaMgSiO_4	0,362; 0,318; 0,266; 0,418; 0,181
Форстерит MgSiO_3	0,248; 0,158; 0,167; 0,291
Волластонит CaSiO_3	0,297; 0,331; 0,352; 0,247; 0,255
Геденбергит $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$	0,297; 0,256; 0,253; 0,222; 0,210

Для исследуемых исходных стекол (рис. 1, а) была измерена температура начала размягчения, микротвердость по Виккерсу и термический коэффициент линейного расширения. На образцах, прошедших термообработку при 820 °С, также определялась микротвердость как основное критериальное свойство с точки зрения износостойкости [10]. Установлено, что температура начала размягчения стекол изменяется в интервале 670—710 °С, что характерно для малощелочных стекол. Наибольшее влияние оказывает присутствие CaO , с увеличением его содержания от 0 до 20 мас.% температура начала размягчения уменьшается приблизительно на 30—40 °С, влияние же MgO не столь заметно. Температурный коэффициент линейного расширения изменяется синхронно с уменьшением температуры начала размягчения и его значения находятся в пределах от $70 \cdot 10^{-7}$ до $85 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

В соответствии с данными рентгенофазового анализа наибольший интерес представляло изучение микротвердости закристаллизованных стекол 1, 5, 11, 13 и 15, в которых наблюдаются существенные различия в их фазовых составах (рис. 2, табл. 1). В табл. 2 приведены значения микротвердости экспериментальных стекол, продуктов их кристаллизации (стеклокристаллических материалов) и фазовый состав, являющийся основным фактором, определяющим эти показатели.

Таблица 2. Микротвердость образцов стекол, ситаллов и их фазовый состав

Номер стекла	Микротвердость, МПа		Основные кристаллические фазы в ситалле
	стекло	ситалл	
1	6250	8390	Диопсид, авгит, магнетит
5	5850	9660	Диопсид, магнетит
13	5760	9390	Диопсид, магнетит, геденбергит
11	6465	8630	Диопсид, форстерит, монтichelлит
15	5865	8520	Диопсид, волластонит

Анализ взаимосвязи фазового состава и микротвердости, как критериального свойства для оценки износостойкости (табл. 2; рис. 3), позволил установить, что максимальные значения микротвердости (9660 и 9390) наблюдаются у составов 5 и 13 с оптимальным соотношением $\text{CaO} : \text{MgO} = (0,72 \text{ и } 0,84)$. Именно у этих составов, согласно данным ДТА и РФА, при кристаллизации отмечено максимальное количество пироксеновой кристаллической фазы — твердых растворов диопсидоподобного типа (табл. 2).

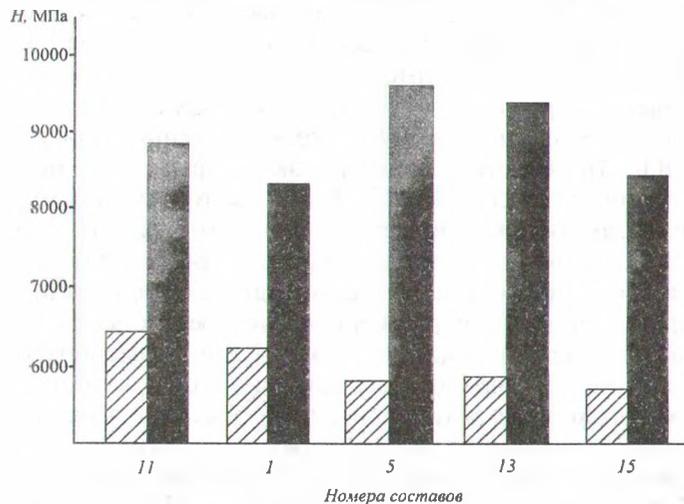


Рис. 3. Показатели микротвердости экспериментальных стекол и ситаллов: — стекло; — ситалл

Стеклокристаллические материалы составов 1, 11, 15 имеют показатели микротвердости несколько ниже (рис. 3), равные 8390, 8630 и 8520 МПа соответственно, что может повлиять на износостойкость, снизив ее за счет наличия кристаллических фаз разного структурного мотива и создания напряжений на их межфазовых границах.

Ситалл состава 5 отличается максимальным количеством пироксеновой фазы типа $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_6$, наибольшей микротвердостью (9660 МПа) и формированием тонкокристаллической ситалловой структуры с размерами кристаллов, не превышающими 1 мкм. По данным электронной микроскопии, четко выявляется формирование при кристаллизации сферолитоподобных образований на основе первичных фаз — кристалликов эсколаита (Sr_2O_3) или хромшпинелидов ($\text{MgFeSr}_2\text{O}_4$), выполняющих функции стимуляторов кристаллизации.

Поскольку шихта оптимального состава 5 содержит 85 мас.% диабаза, а недостающее количество MgO и CaO может пополняться доломитом, стеклокристаллический материал — петроситалл можно получить практически целиком из природного сырья республики, а в качестве хромсодержащей добавки, стимулирующей кристаллизацию основной пироксеновой фазы, применять хромитовую руду.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования горных пород основного состава кристаллического фундамента юга Беларуси — метадиабазов для получения на их основе с небольшой подшихтовкой технологическими добавками петроситаллов с достаточно высокими физико-механическими свойствами. Это не только позволит расширить сырьевую базу силикатной промышленности Республики Беларусь, но и пополнить класс новых высокоизносоустойчивых материалов для нужд различных отраслей промышленности.

Литература

1. Каталог технических ситаллов / ГИС. М.: Стройиздат, 1969.
2. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. М.: Стройиздат, 1979.
3. Стрнад З. Стеклокристаллические материалы. М.: Стройиздат, 1978.
4. Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н. Пироксеновые ситаллы. Мн.: БГУ, 1974.
5. Аксаментова Н. В., Кожемякина Н. А., Баранцева С. Е. и др. // Литосфера. № 8. 1998. С. 97–106.
6. Левицкий И. А., Павлюквич Ю. Г., Радченко Ю. С. // Тр. БГТУ. Сер. III. Хим. и технол. неорган. веществ. 2002. Вып. X. С. 182–189.
7. Бобкова Н. М., Баранцева С. Е., Галабурда А. И. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2002. № 1. С. 92–95.
8. Бобкова Н. М., Баранцева С. Е., Кононович В. М. // Стекло и керамика. М., 2002. № 11. С. 9–11.
9. Баранцева С. Е. Синтез и исследование пироксенового шлакоситалла на основе доменного шлака: Дис. ... канд. техн. наук. Мн., 1972.
10. Державин С. Н., Иванов А. В., Касимова С. С., Милюков Е. М. Микротвердость хрупких оптических материалов. Ташкент, 1983.

BOBKOVA N. M., BARANTSEVA S. E., KRAVCHUK A. P., SHOSTAK L. M.

POSSIBILITY OF USE OF NATURAL RESOURCES OF BELARUS FOR GLASS CERAMICS MATERIALS SYNTHESIS

Summary

Results of synthesis of glass-crystalline materials having high physicochemical properties on a base of local mineral raw materials — diabases — have been presented.