

ФХС. Это может быть любой природный алюмосиликат, обладающий постоянством химического (допустимые колебания содержания базовых компонентов не более 1 %) и гранулометрического (фракция 0,2 – 0,3 мм) составов. По содержанию оксидов железа и щелочных металлов сырье должно соответствовать маркам ПШС 0,20-16, КПШС 0,20-11,5 (ГОСТ 13457-77).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барачевский В. А., Лашков Г. И., Цехомский В. А. Фотохромизм и его применение. — М.: Химия, 1977. — 278 с.
2. Киян В. И., Солинов В. Ф., Артамонова М. В. Применение природных сырьевых материалов для получения фотохромных стекол с CuCl // Стекло и керамика. — 1985. — № 11. — С. 12 – 13.
3. Артамонова М. В., Киян В. И., Машир Ю. И. Синтез фотохромных стекол // Стекольная пром-сть: Экспресс-информ. / ВНИИЭСМ, 1987. — Вып. 10. — С. 9.
4. Химическая технология стекла и ситаллов. — М.: Стройиздат, 1973. — 487 с.
5. Артамонова М. В., Киян В. И., Машир Ю. И. Оценка кислотно-основных оксидов натриевоалюмоборосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. — 1986. — № 6. — Т. 12. — С. 731 – 733.

УДК 666.263.2:666.1.038.8

СИНТЕЗ ИЗНОСОСТОЙКОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ

Н. М. Бобкова, С. Е. Баранцева, В. М. Кононович

Белорусский государственный технологический университет

Среди широкого класса неорганических материалов особое место как по составам, так и по областям применения занимают ситаллы. Основой износостойких ситаллов являются кристаллические фазы, прежде всего пироксенового ряда, к которым относятся твердые растворы на основе диопсида $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, способные включать в свою кристаллическую решетку значительные количества дополнительных оксидов (Al_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 и др.) и обеспечивать при кристаллизации формирование мономинеральной фазы.

Склонность диопсида к широкому изоморфизму позволяет различным катионам легко встраиваться в его кристаллическую решетку. Область составов в системе $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, выделяющих в качестве основной фазы при охлаждении расплавов диопсид, находится в пределах (массовое содержание, %): 55 – 70 SiO_2 , 5 – 35 CaO , 10 – 30 MgO . Процессы пироксенообразования на основе этих соотношений хорошо изучены и обобщены в работе [1].

Стекла, на базе которых получены пироксеновые ситаллы с использованием фтора в качестве катализатора кристаллизации, имеют следующий состав (массовое содержание, %): 66 – 70 SiO_2 , 15 – 26 CaO , 8 – 15 MgO при содержании 5 – 7 % Al_2O_3 и Na_2O , а также 5 % Fe_2O_3 [2].

Известно, что для стекол “диопсидовой” системы действие TiO_2 в качестве катализатора кристаллизации малоэффективно. Активно способствуют пироксенообразованию Cr_2O_3 и CaF_2 .

Пироксеновые ситаллы можно легко синтезировать на основе горных пород. В частности, петроситаллы на основе базальта имеют более высокие параметры, чем заводское каменное литье из базальта. Они

обладают меньшей пористостью, более мелкозернистой структурой и повышенной механической прочностью, а также более устойчивы к действию кислот и щелочей [2]. Значительное увеличение прочности материала при переходе от плавленого базальта к петроситаллам связано с более мелкозернистой структурой петроситаллов (уменьшаются напряжения на границах кристаллов). Кроме того, кристаллы петроситаллов, имеющие малые размеры (до 1 мкм), содержат меньше дефектов, чем крупные кристаллы каменного литья (50 мкм). Повышению прочности петроситаллов способствует также уменьшение разности ТКЛР кристаллических фаз и остаточной стеклофазы. Это приводит к снижению внутренних напряжений в материале.

Поскольку при синтезе пироксеновых петроситаллов предполагалось использовать в качестве основного сырья метадиабазы Беларуси, содержащие от 45 до 52 % (по массе) SiO_2 , необходимо было изучить процессы пироксенообразования в более низкокремнеземистой области “диопсидовой” системы, т.е. при молярном содержании SiO_2 от 40 до 55 %. С этой целью были синтезированы так называемые модельные стекла на основе низкокремнеземистой части системы с введением небольших количеств технологических добавок: 5 % Na_2O и 5 % Al_2O_3 (молярное содержание), не содержащие катализаторов кристаллизации, а также стекла с введением в качестве катализаторов кристаллизации оксидов 3d-элементов — Cr_2O_3 , Mn_2O_3 и Fe_2O_3 .

У d-элементов IV периода достраивается слой M до 18 электронов. По характеру заполнения d-орбиталей Cr и Mn относятся к подсемейству скандия, а Fe — к подсемейству железа [3].

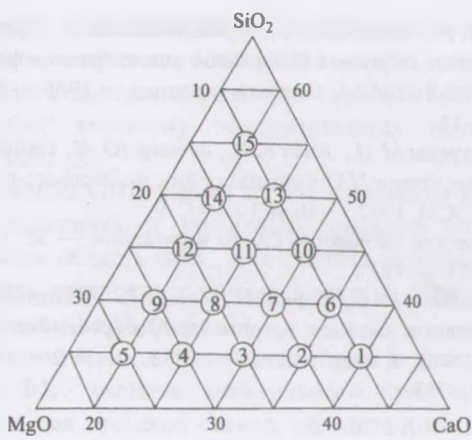


Рис. 1. Составы стекол модельной системы (молярное содержание)

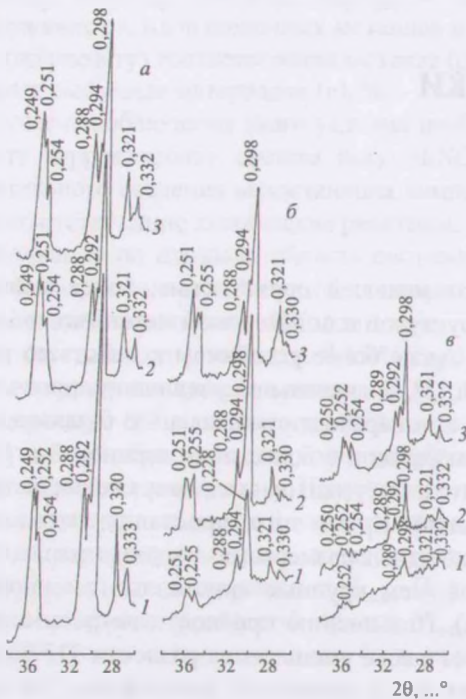


Рис. 2. Рентгенограммы закристаллизованного при температуре 900 °C стекла 12 с различным содержанием оксидов 3d-элементов

а — стекло системы Cr: 1, 2 и 3 — 1, 2 и 3 % Cr₂O₃; б — стекло системы Fe: 1, 2 и 3 — 3, 6 и 9 % Fe₂O₃; в — стекло системы Mn: 1, 2 и 3 — 3, 6 и 9 % Mn₂O₃

Для хрома устойчивы степени окисления III и IV. Как и другие d-элементы, хром амфотерен, для него характерны как катионные, так и анионные комплексы. С ростом степени окисления повышается устойчивость анионных комплексов, а катионных — падает. Для марганца характерны степени окисления II, IV и VII. С увеличением степени окисления тенденция к образованию анионных комплексов возрастает. Для железа характерны степени окисления II и III. Для двухвалентного железа наиболее типично координационное число 6, и ему также присущи как анионные, так и катионные комплексы. Координационное число Fe(III) равно шести и четырем.

Учитывая разный характер гибридизации, можно предположить неодинаковое поведение оксидов Cr, Mn и Fe в стеклах и, соответственно, разное участие их в фазовых превращениях при кристаллизации. Влияние оксидов указанных 3d-элементов на процессы кристаллизации неоднократно изучалось в стеклах пироксеновых составов, в том числе на основе шлаков, и чаще всего в виде комбинаций этих элементов [1].

Составы стекол модельной системы (система М), т.е. стекол без введения катализаторов кристаллизации, изменялись в пределах (молярное содержание, %): 40 – 55 SiO₂, 20 – 40 CaO, 10 – 30 MgO при постоянном молярном содержании 5 % Na₂O и 5 % Al₂O₃ (рис. 1). В стекла этой же системы сверх 100 % вводили 1, 2 и 3 % (по массе) Cr₂O₃ (система Cr); 3, 6 и 9 % (по массе) Mn₂O₃ (система Mn) и 3, 6 и 9 % (по массе) Fe₂O₃ (система Fe).

Стекла варили в газовой печи при температуре 1430 – 1450 °C с выдержкой 1 ч. Все стекла хорошо провариваются и осветляются, за исключением стекол, содержащих 2 и 3 % Cr₂O₃, которые кристаллизуются при выработке.

При анализе результатов градиентной кристаллизации в интервале температур 600 – 1000 °C установлено, что стекла системы М кристаллизуются в области температур 800 – 950 °C с формированием крупнокристаллической рыхлой структуры или поверхностной кристаллической корки. Основной кристаллической фазой является диопсидовый твердый раствор.

В системе Cr при добавке 1 % Cr₂O₃ объемная ситаллоподобная структура формируется лишь при повышенном молярном содержании MgO (25 – 30 %) и при молярном содержании 40 – 45 % SiO₂ — составы 4, 5, 9 и 12 (см. рис. 1). При добавке 2 % Cr₂O₃ число стекол с ситаллоподобной структурой значительно увеличивается, а при содержании 3 % Cr₂O₃ все стекла образуют ситаллоподобную структуру.

В отличие от активного воздействия Cr₂O₃ на процессы кристаллизации экспериментальных стекол введение Mn₂O₃ такого действия не оказывает. Стекла не только не кристаллизуются объемно, но и, напротив, при введении 3 % Mn₂O₃ покрываются лишь тонкой пленкой, оставаясь прозрачными. При содержании 6 и 9 % Mn₂O₃ на стеклах при термообработке появляется поверхностная кристаллическая корка. Ситаллоподобная структура в образцах исследуемой области составов не обнаружена.

Введение в стекла 3 % Fe₂O₃ не обеспечивает объемной кристаллизации, проявляется лишь кристаллическая пленка или корка. Однако при дальнейшем повышении содержания Fe₂O₃ до 6 % ситаллоподобную структуру образуют стекла 4, 5 и 9, а при содержании 9 % Fe₂O₃ область ситаллообразующих стекол расширяется до составов 3, 8 и 12 (см. рис. 1).

На рис. 2 приведены рентгенограммы стекла 12 с различным содержанием оксидов 3d-элементов, прошедших термообработку при 900 °C. Характерно, что во всех случаях в качестве основной кристаллической

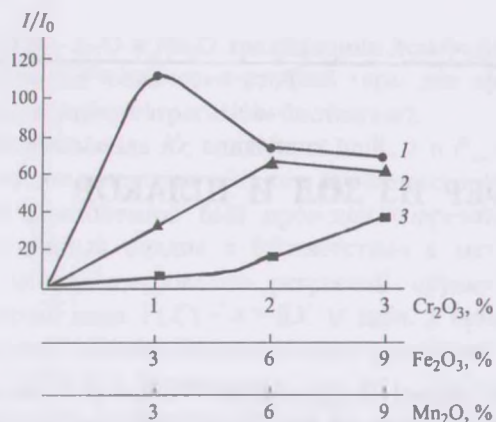


Рис. 3. Изменение относительной интенсивности основного максимума диопсида (0,289 нм) на рентгенограммах закристаллизованных стекол, содержащих Cr₂O₃ (1), Fe₂O₃ (2) и Mn₂O₃ (3)

фазы выделяется твердый раствор на основе диопсида, т.е. пироксеновая кристаллическая фаза, способная обеспечивать высокую износостойкость.

Дифракционные максимумы и их характерный вид (дублеты и триплеты) подтверждают формирование диопсидоподобного твердого раствора типа Ca(Mg, Al)(Si, Al)₂O₆. При использовании Fe₂O₃ формируется пироксеновый твердый раствор типа Ca(Mg, Fe³⁺, Al)(Si, Al)₂O₆.

Введение 1 % Cr₂O₃ наиболее активно способствует выделению максимального количества пироксеновой фазы. При последующем увеличении содержания Cr₂O₃ в стеклах количество пироксеновой фазы в продуктах кристаллизации начинает уменьшаться. По-видимому, это обусловлено тем, что избыточное содержание Cr₂O₃ приводит к активному выделению кристаллов Cr₂O₃ или хромагнетических шпинелидов, которые не способствуют зарождению большого количества центров кристаллизации основой пироксеновой фазы.

Активная роль Fe₂O₃ хорошо прослеживается лишь после введения его в количестве 6 % и более, однако в этом случае формируется крупнокристаллическая, частично пористая структура. Указанные закономерности подтверждаются изменением относительной интенсивности основного дифракционного максимума диопсидового твердого раствора ($d = 0,298$ нм) на рентгенограммах (см. рис. 2 и 3).

Таким образом, при изучении механизма формирования тоннокристаллической объемной структуры в процессе термообработки стекол исследуемых состава

вов выявлено резкое различие в процессах зарождения и роста кристаллов при введении рассматриваемых оксидов.

Так, Mn₂O₃ в количестве 3, 6 и 9 % не активизирует процесс пироксенообразования, не способствует формированию объемной ситаллоподобной структуры, а играет роль обычного модифицирующего оксида в стекле.

Введенный также в количестве 3, 6 и 9 % Fe₂O₃ способствует формированию объемной кристаллизации с выделением пироксеновой фазы, но лишь в ограниченной области составов. Как показали данные электронно-микроскопического исследования, зарождение центров кристаллизации в этом случае идет путем образования на первых этапах двух несмешивающихся жидких фаз, одна из которых обогащена оксидами (CaO, MgO, Fe₂O₃ или FeO), а вторая — высококремнеземистая.

Напротив, Cr₂O₃ выступает в роли активного стимулятора кристаллизации пироксеновой фазы типа Ca(Mg, Al)(Si, Al)₂O₆. Пироксенообразование в этом случае происходит путем зарождения на первой стадии хромшпинелидов (выявляются только электронно-микроскопически в виде редких кристаллов кубической сингонии), а затем идет активное образование пироксенового твердого раствора.

Следовательно, различия в природе и строении атомов Cr³⁺, Mn³⁺ и Fe³⁺ обуславливают различие и в стимуляции процессов кристаллизации исследуемых стекол, причем интенсивность характеристических максимумов диопсида (0,298, 0,292, 0,289, 0,252 нм) уменьшается в ряду Cr₂O₃ → Fe₂O₃ → Mn₂O₃.

Результаты проведенных исследований подтвердили возможность синтеза ситаллов с основной пироксеновой фазой — твердым раствором типа диопсида — на базе составов, содержащих менее 50 % SiO₂ т.е. практически согласующихся с составом природных метадиабазов, при стимулировании процессов кристаллизации оксидом хрома.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974.
2. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. — М.: Стройиздат, 1979.
3. Ахметов Н. С. Неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1969.