

Обжиг опытных образцов с глазурным покрытием проводился в электрических лабораторных печах типа СНОЛ при заданном режиме термообработки: подъем температуры до максимальной в течение 2 ч; выдержка при максимальной температуре 1 ч; охлаждение изделий – со скоростью 80-100°C в час до температуры 700°C; последующее охлаждение – естественное. Температуры обжига: 950, 1000 и 1050°C.

Проведенный эксперимент позволил установить:

– возможность получения широкой области стекол с температурой синтеза 1350–1450°C, обладающих хорошими варочными и выработочными свойствами. По мере повышения содержания SiO<sub>2</sub> в составах и с уменьшением количества оксида бора наблюдается некоторое ухудшение технологических свойств, обусловленное повышением вязкости стекол;

– вследствие неагрессивности образующихся силикатных расплавов синтез целесообразно проводить в фарфоровых тиглях при температуре 1420 ± 20°C.

– стекла имеют следующие значения показателей физико-химических свойств: ТКЛР – (57,22-73,31)×10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>, температура начала размягчения – 510-620°C, плотность – 2420-2620 кг/м<sup>3</sup>, микротвердость – 4990-5683 МПа и могут быть использованы при синтезе легкоплавких глазурей.

Комплексное исследование физико-химического процесса формирования глазурных покрытий на основе опытных стекол во взаимосвязи с их структурой и свойствами позволили определить:

а) глазурная суспензия должна содержать добавку в виде огнестойкой глины для длительных режимов обжига (майоликовые изделия) до 5-7% (сверх 100%). Более высокое содержание глинистой добавки нежелательно: приводит к дефектам покрытия – наколам;

б) оптимальной температурой обжига в зависимости от химического (шихтового) состава глазурей является интервал от 950 до 1050°C;

в) обжиг при температурах ниже 950°C для исследуемых глазурей приводит к неудовлетворительному качеству покрытий: недостаточный разлив и блеск, нарушение сплошности слоя, пузырьки, наколы. Использование угля из масс на основе местных глин (красный черепок) усиливает интенсивность цветового тона глазурей;

г) глазури характеризуются хорошей кроющей способностью; цветовая гамма представлена палевыми, зеленовато-коричневыми, различных оттенков серыми покрытиями.

д) фактура разработанных глазурей различна и изменяется от блестящей до матовой, блеск покрытий находится в диапазоне от 23 до 74%, твердость 5-6 (по Моосу);

Проведенные исследования свидетельствуют о возможности и целесообразности использования ОВК при получении цветных глазурей, предназначенных для декорирования печных изразцов, майолики и изделий художественной керамики. Применение глазурей, синтезированных на основе отработанных ванадиевых катализаторов, обеспечит снижение затрат на сырьевые материалы за счет отказа от дорогостоящих импортных красящих компонентов и позволит частично решить проблему утилизации исследуемых отходов.

#### Использованные источники

1. Пищ И.В., Масленникова Г.Н. Керамические пигменты. – Минск: Высшая школа, 1987. – 132 с.
2. Левицкий И.А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. – Минск: БГТУ, 1999. – 396 с.
3. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 743 с.
4. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. – Л.: Стройиздат. Ленинградское отделение, 1978. – 200 с.
5. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА В СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ ЭПР

Радченко Ю.С.

Белорусский государственный технологический университет, Беларусь

В силикатном стекле ионы железа могут находиться в двух степенях окисления (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) и различном координационном состоянии по кислороду: в тетраэдрической координации ионы железа изоморфно замещают ионы кремния и считаются интермедиантами – стеклообразователями, в октаэдрической – ионами-модификаторами, оказывающими разжижающее действие на расплав стекла. В зависимости от степени окисления и координационного состояния ионов железа в структуре стекла изменяются и его свойства.

Практическое значение имеет изучение условий достижения и стабилизации равновесия разновалентных форм ионов железа, так как в двухвалентном шестикоординированном состоянии железо окрашивает стекло в синевато-зеленый или синий цвет. В трехвалентном состоянии он придает желто-зеленый оттенок более светлый при низкой координации железа (4) и переходящий в коричневый при более высокой (6). На практике используют ряд способов управления окислительно-восстановительными процессами в расплавах (изменение температурного, газового режимов стекловарения, химического состава стекла и др.). В конечном итоге все они связаны с необходимостью придания расплаву определенного окислительно-восстановительного состояния [1].

Цель настоящей работы – исследование методом ЭПР валентного и координационного состояния парамагнитных ионов Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> в стекловидных и стеклокристаллических материалах системы R<sub>2</sub>O–RO–

$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{FeO})-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (где  $\text{R}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{RO} = \text{MgO}+\text{CaO}$ ), определение степени влияния структурного состояния ионов железа на процессы кристаллизации и формирование цветowych характеристик глазурных покрытий.

Стекла и глазури на их основе синтезированы с применением в качестве основного сырьевого компонента магматических железосодержащих пород – метадиабазов с добавкой борсодержащего компонента, соды кальцинированной, кварцевого песка и других химических реагентов [2]. Варка стекол осуществлялась в нейтральной среде в газовых пламенных печах при температуре  $1673 \pm 20$  К. Наплавление глазурных покрытий осуществлялось путем термообработки нанесенных на керамическую подложку глазурных суспензий с влажностью 50-55% с последующей сушкой на воздухе и обжигом по скоростным режимам в электрических лабораторных печах в интервале температур 1023–1273 К.

Спектры ЭПР стекол и глазурных покрытий (продуктов кристаллизации) регистрировали на малогабаритном спектрометре ЭПР с компьютерным обеспечением ( $\lambda = 3$  см,  $\text{Hm} = 100$  кГц,  $T = 293$  К). Для калибровки магнитного поля использовали контрольный образец  $\text{MgO}$  с примесью ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Ширина линии ЭПР поглощения измерялась как расстояние между максимумом и минимумом первой производной кривой поглощения. Результаты интегрирования использовали для количественной оценки числа парамагнитных ионов.

Идентификация кристаллических фаз глазури проведена с использованием картотеки ASTM и программы идентификации PD Win 2.0 «Порошковые методы рентгеновского анализа» (НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) по рентгенограммам, полученным на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей (излучение  $\text{FeK}\alpha$ , детектор – счетчик Гейгера, скорость записи  $1-2^\circ/\text{мин}$  в области углов  $2\theta = 10-70^\circ$ ).

Атом железа имеет внешнюю электронную конфигурацию  $3d^64s^2$  и в соответствии с этим может образовывать два иона:  $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$  и  $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ . Первый из указанных ионов не дает сигнала ЭПР при температурах выше 77 К [3,4].

Ионам железа в стеклах согласно литературным данным [4] приписываются резонансные линии с эффективными  $g$ -факторами 4.35; 3.8; 3.1; 2.4; 2.3 и 2.0. Парамагнитные центры  $\text{Fe}^{3+}$ , имеющие эффективный  $g$ -фактор больше двух, относятся к ромбически и аксиально-искаженным тетраэдрическим позициям, для которых характерна относительно высокая степень ковалентности связи с кислородом. Центры с  $g \approx 2.3$ , характеризующиеся более ионным характером связи с кислородом, обусловлены магнитосвязанной структурой материала и относятся к внутренним тетраэдрам. Резонансная линия с  $g = 2.0$  принадлежит ионам  $\text{Fe}^{3+}$  в аксиально-искаженных октаэдрических позициях [3,4].

В спектрах ЭПР опытных стекол обнаруживаются две резонансные линии с  $g$ -факторами 4.27 и 2.0, обусловленные ионами  $\text{Fe}^{3+}$ , относительные интенсивности которых меняются в зависимости от массы навески, химического состава стекла и концентрации железа. Резонансную линию в спектре ЭПР ионов железа в стеклах с  $g = 2.0$  большинство исследователей относят к октаэдрической конфигурации иона  $\text{Fe}^{3+}$ , при этом значения ширины и асимметрия сигнала объясняются наличием сильных аксиальных искажений октаэдра. В ряде научных работ линия с  $g \approx 4.3$  связывается с тетраэдрическими комплексами  $[\text{FeO}_{4/2}]$ . Как установлено исследованиями [4], тем же  $g$ -факторам могут удовлетворять и модели с октаэдрическим окружением иона  $\text{Fe}^{3+}$  (группировки  $[\text{FeO}_{6/2}]$ ). Следует отметить, что интерпретация спектров ЭПР ионов в основном  $S_{5/2}$  – состоянии ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) с точки зрения влияния симметрии кристаллического поля является сложной задачей и зачастую неоднозначной. Однако в настоящей работе при толковании спектров ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  мы придерживаемся точки зрения цитируемых авторов.

Для всех исследуемых стекол преимущественным является октаэдрическая координация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  (максимум с  $g = 2.0$ ). Увеличение содержания оксида бора в стеклах, имеющих одинаковую концентрацию оксидов железа, приводит к уменьшению общего числа ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , причем снижается количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , дающих резонансный максимум как с  $g = 2.0$  так и с  $g = 4.27$ . Такое уменьшение общего числа ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с повышением содержания бора свидетельствует о повышении кислотности стекла (накопление группировок  $[\text{BO}_{3/2}]$ ), что и обуславливает увеличение в стеклах ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Смещение равновесия  $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+}$  (повышение концентрации ионов железа с низшей валентностью) при увеличении содержания оксида бора в стеклах подтверждается результатами химического анализа.

Результаты исследований показывают, что ионы железа практически не принимают участия в построении стеклообразного каркаса. Число тетраэдрических узлов  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]$ , дающих резонансную линию с  $g = 4.27$ , в структуре стекол исследуемой системы не превышает 12 %, и с увеличением общего содержания ионов железа и бора их относительное количество уменьшается. Основными звеньями структурного мотива опытных стекол являются кремне- и алюмокислородные тетраэдры, боратные тетраэдры и треугольные группы  $[\text{BO}_{3/2}]$ . Ионы  $\text{Fe}^{3+}$  характеризуются координационным числом 6 и, так же, как ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , выполняют роль модификаторов. Возрастание относительного содержания оксида бора в составе стекол приводит к повышению числа ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в октаэдрической координации, разрушению магнитоупорядоченных кластеров и, возможно, более равномерному распределению ионов железа в объеме материала. Отмечено повышение симметрии группировок  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{6/2}]$  с увеличением содержания ионов железа и бора. В исследуемой системе на равновесие  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$  влияет как конкуренция между ионами бора и железа за слабосвязанный кислород при стекловании (и процессы силикатообразования), так и ликвационное расслоение.

В ходе исследований определено, что термообработка стекол вызывает смещение равновесия  $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$

в сторону увеличения двухвалентного железа (суммарное число парамагнитных центров, дающих сигнал ЭПР уменьшается) и связано это, как установлено исследованием электронной микроскопии, с перестройкой ликвационной структуры стекол: структурные группировки перестраиваются в более выгодное термодинамическое положение. Как известно [5], обменное взаимодействие между разновалентными ионами железа происходит в том случае, если ионы находятся в структуре стекол в октаэдрической координации. В связи с этим можно предположить, что образующиеся ионы  $Fe^{2+}$  занимают октаэдрические позиции.

Количественный анализ числа парамагнитных ионов  $Fe^{3+}$  в продуктах кристаллизации (глазурных покрытиях) позволил установить их корреляцию с процессами кристаллизации. Согласно данным рентгенофазового анализа процессы кристаллизации в глазурях начинаются около 1023 К. С повышением температуры процессы кристаллизации интенсифицируются, и в температурном интервале 1123–1273 К происходит выделение кристаллических фаз. Основными кристаллическими образованиями являются плагиоклаз –  $0,7NaAlSi_2O_8 \times 0,3CaAl_2SiO_2O_8$  и пироксеновая фаза, натриевый магнево-железистый силикат –  $Na_2(Mg,Fe)SiO_4$ , гематит –  $\alpha-Fe_2O_3$  и  $\gamma$ -маггемит. В фазовом составе ряда покрытий присутствует магнетит –  $Fe_3O_4$ . Кроме того, обнаружено наличие  $\alpha$ -кварца, обусловленное вводом мельничной добавки при помоле фритты.

Наличие в продуктах кристаллизации парамагнитных центров  $Fe^{3+}$ , дающих резонансную линию с эффективным  $g$ -фактором 4.27, нами не связывается с кристаллизационными процессами, а относится к тетраэдрам  $[Fe^{3+}_4O_{1/2}]$  стеклофазы. Число таких группировок в глазурных покрытиях, как и в исходных стеклах, невелико, о чем свидетельствует невысокая амплитуда резонансных линий спектров. Для исследуемых глазурей преимущественным является октаэдрическая координация иона  $Fe^{3+}$  (максимум с  $g = 2.0$ ), что и обуславливает интенсивное выделение гематита. Кроме того, октаэдрическое кислородное окружение ионов железа обеспечивает вхождение таких группировок в структуру пироксенового твердого раствора –  $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ . Присутствие в фазовом составе ряда покрытий магнетита, установленное РФА, подтверждается данным исследованием: в спектре ЭПР наблюдается сильно асимметричная линия с эффективным  $g$ -фактором больше 2.0. Поглощение и, как следствие, смещение результирующего  $g$ -фактора к значению 2.3 обусловлено ферромагнитными свойствами образующейся фазы [5]. Асимметрия сигнала продуктов кристаллизации свидетельствует о наличии октаэдрических группировок  $[Fe^{3+}_6O_{6/2}]$  с различной степенью искажения их симметрии.

В процессе кристаллизации глазурных стекол происходят упорядочение и симметризация координационных сфер ионов железа, и формирование кристаллических фаз в покрытиях облегчается в присутствии октаэдрической координации ионов железа.

#### Использованные источники

1. Шульц М.М. Кислотно-основная концепция в применении к оксидным расплавам и учение Д.И. Менделеева о стеклообразном состоянии // Физика и химия стекла. – 1984. – Т. 10, № 2. – С. 129–138.
2. Радченко Ю.С., Левицкий И.А. Синтез цветных глазурных покрытий на основе метадиабазов // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 20–23.
3. Альтшулер С.А., Козырев Б.И. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп. – М.: Наука, 1972. – 672 с.
4. Изучение структурных особенностей стеклообразных и стеклокристаллических материалов, полученных на основе зол бурых углей / Э.А. Петраковская, В.Ф. Павлов, О.А. Баюков и др. // Физика и химия стекла. – 1995. – Т. 21, № 3. – С. 299–304.
5. Киян В.И., Атракская А.Б., Машир Ю.И. Кислотно-основное взаимодействие компонентов в натриевоалюмосиликатных стеклах // Стекло и керамика. – 2001. – № 12. – С. 9–13.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК ДОЛОТНОЙ СТАЛИ 14ХНЗМА

Рассудова В.Н.

Самарский государственный технический университет, Россия  
(физико-технологический факультет, 6 курс)

Науч. рук.: Т.М. Пугачева, к. техн. н., доцент

Для выполнения тепловой обработки стали необходимо знание критических точек, которые не только дают характеристику превращениям, но и, в частности, необходимы для установления режимов термической обработки (температур нагрева для отжига, нормализации, закалки и высокого отпуска. Типичный выбор температуры закалки и отжига обычно на 20–40 град. выше  $A_{c3}$  для доэвтектоидной и на 30–70 град. выше  $A_{c1}$  для заэвтектоидной углеродистой стали. Однако диаграмма железо — углерод характеризует состояние чистых железоуглеродистых сплавов; промышленные сплавы содержат, кроме того, марганец, кремний, фосфор и серу (а также в небольших количествах хром, никель и др.). В углеродистых сталях влияние этих примесей на положение критических точек не столь значительно, что и позволяет с некоторым приближением определять температуры термической обработки по диаграмме железо - углерод. Определение критических точек по диаграмме железо — углерод или по тройной диаграмме железо — углерод — легирующий элемент для стали, содержащей несколько легирующих элементов, становится невозможным, т.к. при увеличении содержания