УДК 666.266

А. П. Кравчук, мл. науч. сотрудник; Н. М. Бобкова, профессор

ПРОЕКТИРОВАНИЕ СОСТАВОВ ПИРОКСЕНОВЫХ СИТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ГРАНИТНЫХ ОТСЕВОВ МИКАШЕВИЧСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

The results of opportunity research of reception glassceramics on the basis of granite eliminations – production wastes Mikashevich's RUIE «Granite» in the article was considered. Granite eliminations possess a favorable chemical composition allowed at certain add of the batch to generate a pyroxene phase providing high wear resistance in the received material. The area of structures in conditional system «granite eliminations – MgO – CaO» which are perspective for reception pyroxene glassceramics where determinated on the basis of the acid-basic characteristics calculation and uses of the system MgO – CaO – SiO_2 diagram condition. As a result of research crystallization and physical and chemical properties of experimental glasses, phase structure of products of their crystallization are drawn conclusions on an opportunity of use of granite eliminations for synthesis pyroxene glassceramics. Perspectivity of application of the settlement acid-basic characteristics and diagrams of condition MgO – CaO – SiO_2 for a choice of area of the structures, allowing to allocate pyroxene phase were also determinated.

Введение. В связи с высокой стоимостью сырья для производства технических ситаллов актуальной проблемой является разработка составов и технологии получения износостойких ситаллов на основе природного недефицитного сырья. В ближнем и дальнем зарубежье в таких случаях применяются различные горные породы: базальты, тефрито-базальты, горнблендиты, габбро, габбро-нориты, габброиды, пироксеновые порфириты и др. [1–3].

Одним из перспективных природных материалов в Республике Беларусь для синтеза износостойких ситаллов могут служить так называемые «гранитные отсевы» – отходы производства дорожного щебня Микашевичского РУПП «Гранит». Их химический состав, содержащий в качестве основных компонентов SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, CaO и MgO, позволяет предположить, что при незначительной подшихтовке на основе гранотсевов можно получить стеклокристаллические материалы пироксенового состава.

Интерес к пироксенам, как основной кристаллической фазе стеклокристаллических материалов, обусловлен тем, что пироксеновые ситаллы обладают высокими механическими и химическими свойствами.

Результаты исследований и их обсуждение. Для синтеза стеклокристаллических материалов использовалась усредненная проба гранитных отсевов следующего химического состава, мас. %*: SiO_2 – 60,5; Al_2O_3 – 15,3; TiO_2 – 0,9; Fe_2O_3 + FeO – 8,6; CaO – 4,3; MgO – 3,2; Na_2O – 4,4; K_2O – 2,6.

Оценка пригодности и качества сырьевых материалов для синтеза стеклокристаллических материалов может производиться с использованием множества методов. Для характеристики состава и анионной структуры оксидных многокомпонентных расплавов с катионами различной валентности пользуются отношением числа ионов кислорода к числу ионов сеткообразователей, т. е. O/Si, получившим название коэффициента структуры анионов (КСА) [4]:

$$КСА = \Sigma O / (Si + 0{,}75 \cdot Al), \qquad (1)$$

где ΣO, Si, Al – число грамм-атомов соответствующих элементов.

Между кристаллизационной способностью расплавов и значением КСА существует тесная связь. Согласно [4], наиболее благоприятны для получения стеклокристаллических материалов расплавы с величиной КСА = 2,5–2,9. Расплавы с КСА > 3 склонны к самопроизвольной кристаллизации, а расплавы с КСА < 2,4 при температурах варки не выше 1500 °С плохо провариваются и осветляются из-за высокой вязкости. С понижением КСА вследствие усложнения анионной структуры кристаллизационная способность стекол падает, а продолжительность термообработки при их кристаллизации возрастает.

Для оценки физико-химических и технологических свойств расплавов (вязкости, жидкотекучести) используется коэффициент кислотности ($k_{общ}$) [5], который рассчитывается по оксидному химическому составу как:

$$k_{общ} = (RO_2 + Al_2O_3) / (R_2O + RO + Fe_2O_3), \qquad (2)$$

где RO_2, Al_2O_3, R_2O, RO, Fe_2O_3 – содержание оксидов, %.

С увеличением коэффициента кислотности кривая температурной зависимости вязкости сдвигается в сторону больших значений. Для получения стеклокристаллических материалов оптимальными являются расплавы с $k_{общ}$ от 1,5 до 1,8, вязкость таких расплавов при температуре 1300 °С составляет 4–5 Па · с. В области температур порядка 1400 °С значения вязкости расплавов с $k_{общ}$ от 1,0 до 2,0 близки, поэтому эти расплавы также могут считаться пригодными для синтеза СКМ [5].

* Здесь и далее по тексту мас. %, если не оговорено особо.

Анализ рассчитанных кислотно-основных характеристик гранитных отсевов показал, что они обладают неудовлетворительными значениями КСА = 2,36 и $k_{общ}$ = 3,3. Так, значение КСА не достигает нижней границы интервала 2,5–2,9, что предполагает низкую кристаллизационную способность стекол на основе гранитных отсевов. В то же время коэффициент кислотности гранитных отсевов выше 2, а значит, расплавы на их основе будут отличаться высокой вязкостью и плохо осветляться. Поэтому необходимо было провести подшихтовку исходных сырьевых материалов оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов для достижения значений КСА = 2,5–2,9 и $k_{общ}$ = = 1,3–2,0, что должно обеспечить снижение вязкости расплавов, времени и температуры варки.

С другой стороны, весьма важно было в петроситаллах на основе гранитных отсевов сформировать именно пироксеновую кристаллическую фазу, представленную диопсидом и твердыми растворами на его основе, поскольку пироксены способны к широким изоморфным замещениям в своей структуре, что позволит получать мономинеральный стеклокристаллический материал, обладающий высокой прочностью, микротвердостью, химстойкостью и износостойкостью. Химический состав диопсида, %: MgO – 18,5; CaO – 25,9; SiO_2 – 55,6, поэтому при сопоставлении содержания MgO, CaO и SiO_2 в гранитных отсевах и диопсиде был сделан вывод, что для формирования пироксеновой фазы на основе диопсида ($MgO \cdot CaO \cdot 2SiO_2$) в исходном сырье содержится недостаточное количество MgO и CaO. Согласно диаграмме состояния MgO – CaO – SiO_2, в которой имеется поле кристаллизации диопсида, область пироксеновых твердых растворов охватывает обширную часть системы, %: SiO_2 – от 50 до 65, MgO – 10 до 30 и CaO – от 5 до 30.

В связи с вышеуказанными соображениями для получения расплавов была выбрана условная система – «гранитные отсевы – MgO – CaO», с варьированием содержания породы в пределах 75–95 % и дополнительно вводимых MgO – 0–20 %, CaO – 0–20 %. При этом, учитывая тугоплавкость стекол с повышенным содержанием Al_2O_3, целесообразно было ввести в качестве плавня до 5 % Na_2O. Кроме того, увеличение содержания Na_2O в ряде случаев способствует снижению энергии активации процесса кристаллизации [6]. С целью получения объемно кристаллизующихся стекол в составы выбранных систем вводился 1 % Cr_2O_3 сверх 100 % согласно данным [7]. Значения КСА и $k_{общ}$ (рис. 1, *а*, *б*), рассчитанные для экспериментальных стекол позволяют предварительно сделать следующий вывод: большинство стекол на основе гранотсевов при дополнительном введении CaO и MgO характеризуются благоприятными кислотно-основными характеристиками.

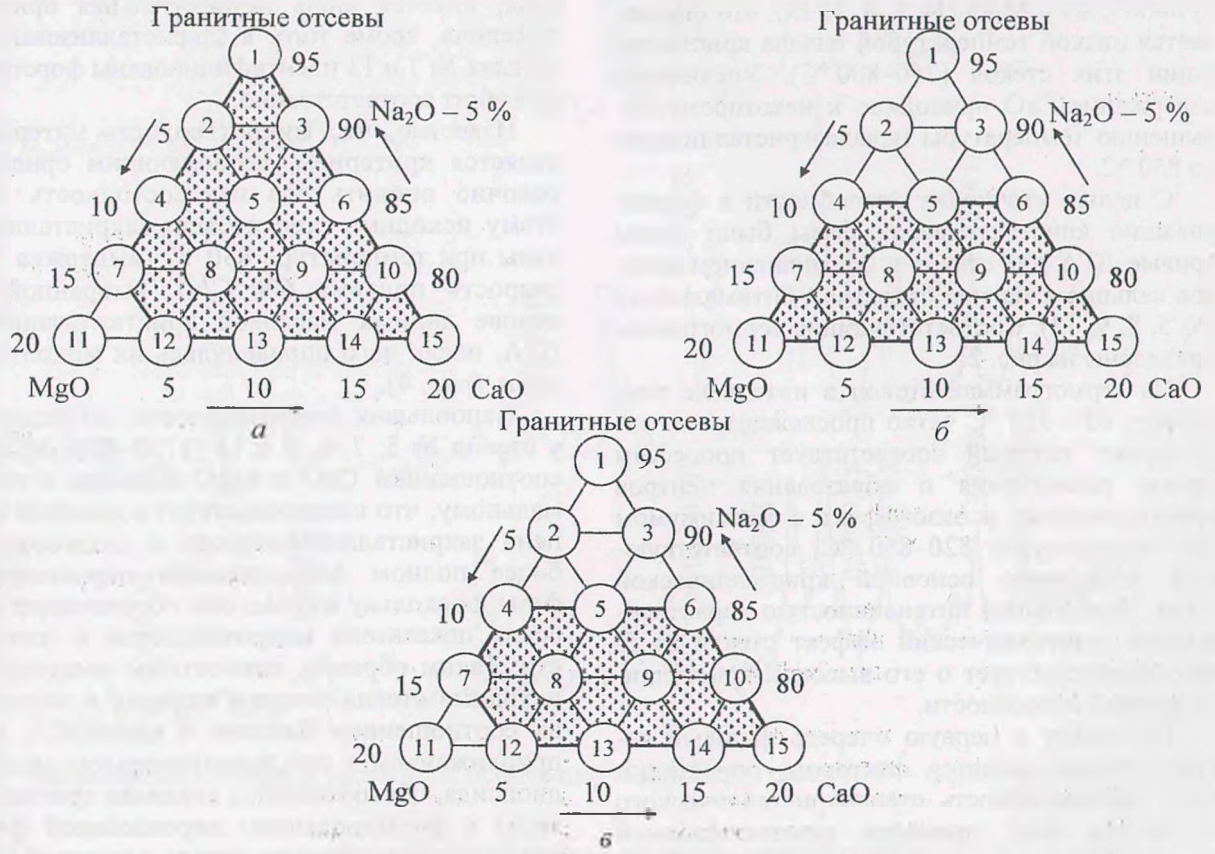


Рис. 1. Область составов с оптимальными значениями:
а – КСА (от 2,5 до 2,9); *б* – $k_{общ}$ (от 1,4 до 2,0); *в* – с наложением обеих областей

В результате наложения друг на друга областей с оптимальными значениями КСА и $k_{общ}$ получили область составов, которые могут обеспечить получение ситаллов с пироксеновой кристаллической фазой и необходимыми свойствами (рис. 1, *в*).

Синтез стекол осуществляли в фарфоровых тиглях в газовой печи при температуре 1430–1450 °С. Стекла хорошо провариваются при 1450 °С, за исключением стекла № 1. Кроме того, стекло с максимальным содержанием MgO (№ 11) кристаллизовалось в процессе выработки, что согласуется с данными расчета КСА, и поэтому в дальнейшем не исследовалось. Все стекла имели черный цвет. Сопоставление экспериментальных результатов варки с прогнозируемыми согласно КСА и $k_{общ}$ показывает, что в целом указанные коэффициенты позволяют ориентировочно оценить возможность получения хорошо осветленных и проваренных в интервале температур 1400–1500 °С стекол.

Изучение исходных стекол методом градиентной кристаллизации, показало, что в интервале температур 700–1000 °С все образцы объемно кристаллизовались без деформации, что вполне согласуется с результатами, полученными при расчете КСА. Кристаллизационная способность зависела как от содержания, так и от соотношения вводимых CaO и MgO. Высокую склонность к ситаллизации проявляли образцы, в которые вводились либо MgO (№ 2, 4, 7) либо CaO и MgO (№ 5, 8, 9, 13), что определяется низкой температурой начала кристаллизации этих стекол (750–800 °С). Увеличение содержания CaO приводило к некоторому повышению температуры начала кристаллизации до 850 °С.

С целью уточнения способности к формированию кристаллической фазы были сняты кривые ДТА для стекол с соотношением оксидов кальция и магния близким к оптимальному (№ 5, 8, 9, 13). Соответствующие термограммы приведены на рис. 2.

На термограммах стекол в интервале температур 650–720 °С четко прослеживается эндоэффект, который соответствует процессам начала размягчения и образования центров кристаллизации, и экзоэффект с максимумом при температурах 820–850 °С, соответствующий выделению основной кристаллической фазы. Наибольшей интенсивностью характеризовался экзотермический эффект стекла № 5, что свидетельствует о его высокой кристаллизационной способности.

Поскольку в первую очередь фазовый состав ситалла является фактором, определяющим износостойкость стеклокристаллического материала, был проведен рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации стекол № 5, 7, 8, 9, 13 (рис. 3).

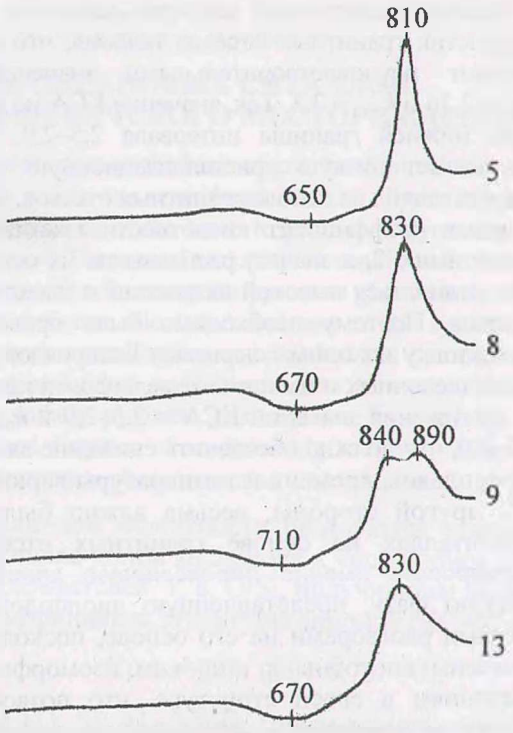
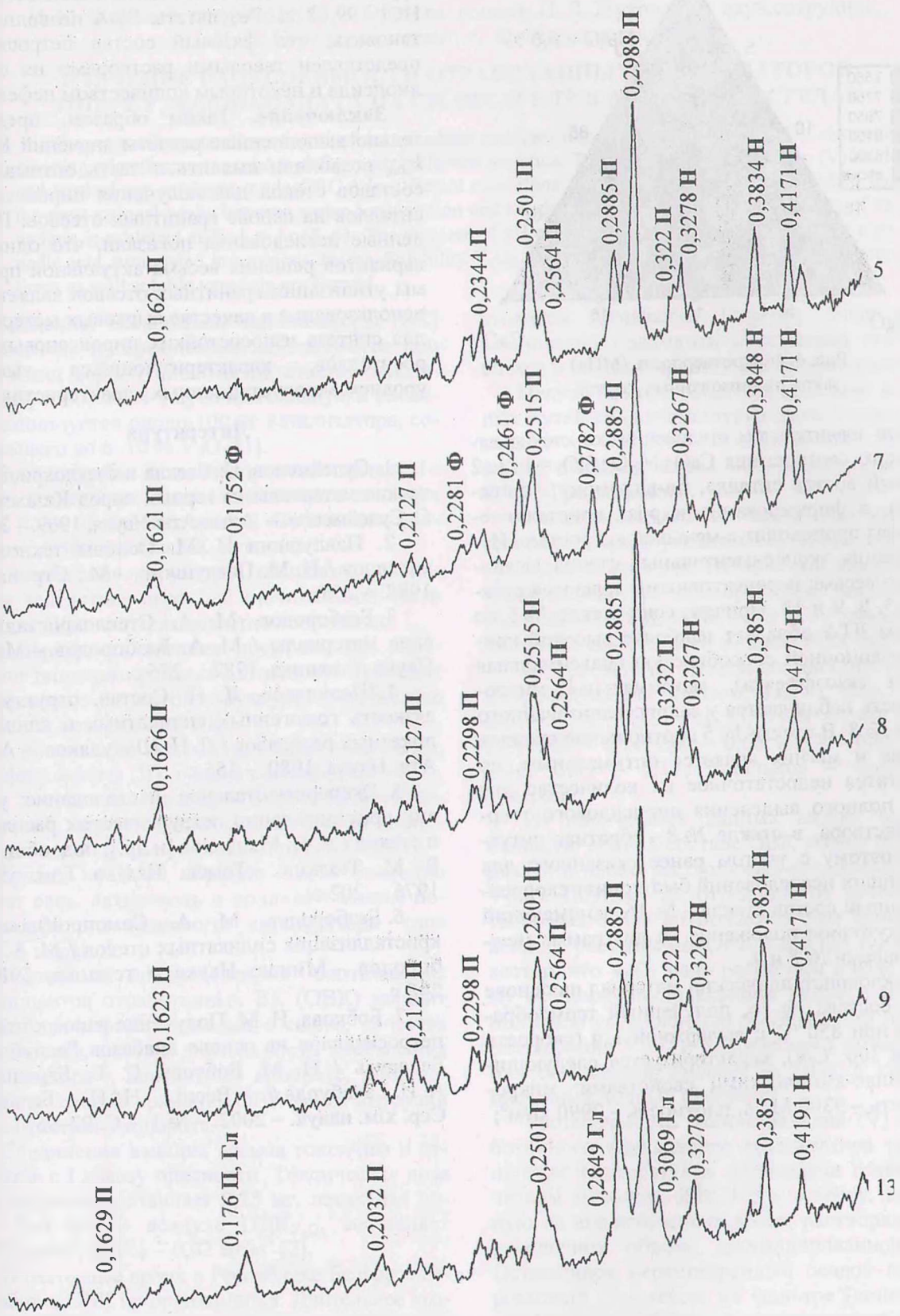


Рис. 2. Термограммы экспериментальных стекол № 5, 8, 9, 13

Во всех случаях установлено выделение в качестве основной кристаллической фазы пироксеновых твердых растворов на основе диопсида, имеется лишь незначительная примесь нефелина, кроме того, в закристаллизованных стеклах № 7 и 13 идентифицированы форстерит и геленит соответственно.

Известно, что микротвердость материала является критерием, позволяющим ориентировочно оценить его износостойкость. Поэтому исходные стекла были закристаллизованы при температуре 830 °С (выдержка 1 ч, скорость подъема 600 °С/ч), выбранной на основе данных массовой кристаллизации и ДТА, после чего определялась их микротвердость (рис. 4).

Наибольшая микротвердость наблюдается у стекол № 5, 7, 8, 9 и 13 (8130–8900 МПа) с соотношением CaO и MgO близким к оптимальному, что свидетельствует о высокой степени закристаллизованности и, возможно, о более полном формировании пироксеновой фазы, поскольку именно она обеспечивает высокие показатели микротвердости и плотности. Таким образом, совместным введением в исходные стекла оксидов кальция и магния с их соотношением близким к единице, т. е. с приближением к стехиометрическому составу диопсида, обеспечивается активная кристаллизация с формированием пироксеновой фазы, что позволяет получить ситалл с высокой микротвердостью.



П – пироксеновый твердый раствор на основе диопсида; **Гл** – геленит; **Ф** – форстерит; **Н** – нефелин

Рис. 3. Рентгенограммы продуктов кристаллизации экспериментальных стекол

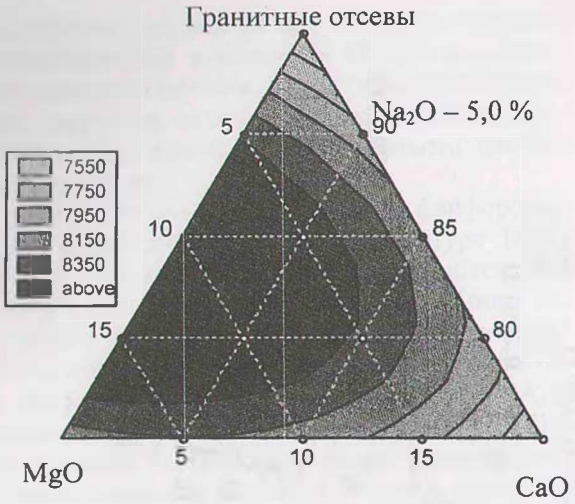


Рис. 4. Микротвердость (МПа) закристаллизованных стекол

При значительном отклонении от стехиометрического соотношения $CaO : MgO : SiO_2 = 1 : 1 : 2$ фазовый состав ситалла, по-видимому, усложняется, а формирование и рост кристаллических фаз происходит с меньшей скоростью. Исследования экспериментальных стекол выявили, что весьма перспективными являются стекла № 5, 8, 9 и 13. Причем, если стекло № 5 по данным ДТА обладает наиболее высокой кристаллизационной способностью (максимальная высота экзоэффекта), максимальная микротвердость наблюдается у закристаллизованного стекла № 8. В стекле № 5 соотношение оксидов кальция и магния является оптимальным, но содержится недостаточное их количество для более полного выделения диопсидового твердого раствора, в стекле № 8 – обратная ситуация. Поэтому с учетом ранее сказанного для дальнейших исследований был принят скорректированный состав стекла – № 16, занимающий промежуточное положение на диаграмме между составами № 8 и 9.

Стеклокристаллический материал на основе стекла состава № 16, полученный термообработкой при 850 °С с выдержкой 1 ч (скорость нагрева 300 °С/ч), характеризуется следующими физико-химическими свойствами: микротвердость – 9300 МПа, плотность – 2990 кг/м^3; ТКЛР – $112{,}0 \cdot 10^{-7}$ 1/К; износостойкость на круге ЛКИ-4 – 0,27 кг/м^2; кислотостойкость в 1 н HCl – 99,68 %. Результаты РФА позволили установить, что фазовый состав петроситалла представлен твердыми растворами на основе диопсида и некоторым количеством нефелина.

Заключение. Таким образом, предварительно выполненные расчеты значений КСА и $k_{общ}$ позволили выявить область оптимальных составов стекол для получения пироксеновых ситаллов на основе гранитных отсевов. Проведенные исследования показали, что одним из вариантов решения весьма актуальной проблемы утилизации гранитных отсевов является их использование в качестве сырьевых материалов для синтеза износостойких пироксеновых петроситаллов, характеризующихся высоким уровнем эксплуатационных характеристик.

Литература

1. Сулейменов, С. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана / С. Сулейменов. – Алма-Ата: Наука, 1969. – 308 с.
2. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов / Н. М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1988. – 256 с.
3. Безбородов, М. А. Стеклокристаллические материалы / М. А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1982. – 256 с.
4. Шелудяков, Л. Н. Состав, структура и вязкость гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов / Л. Н. Шелудяков. – Алма-Ата: Наука, 1980. – 155 с.
5. Экспериментальное исследование условий кристаллизации петрургических расплавов и стекол / А. В. Мананков [и др.]; под. общ. ред. Б. М. Тюлюпо. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1976. – 202 с.
6. Безбородов, М. А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол / М. А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 248 с.
7. Бобкова, Н. М. Получение износостойких петроситаллов на основе диабазов Республики Беларусь / Н. М. Бобкова, С. Е. Баранцева, А. И. Галабурда // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 1. – С. 92–95.