

С. Е. Баранцева, ст. науч. сотрудник; Н. М. Бобкова, профессор;
В. Г. Лугин, зав. лаб. ФХМИ; А. П. Кравчук, аспирант

ИНФОРМАТИВНОСТЬ МЕТОДА СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОVOГО СОСТАВА

Information of the method of scanning electronic microscopy for investigation of peculiarities of glass crystallization synthesized on the base of mineral melts has been confirmed. It is established, that an initial phase chrompicotite has been formed already during melt cooling, stimulating the process of pyroxene formation, and it is kept before end of crystallization process.

Высокоизносоустойчивые стеклокристаллические и керамические материалы находят широкое применение во многих отраслях техники и промышленности, связанных с работой деталей и узлов в условиях воздействия трения различной природы. Получение изделий из технических ситаллов связано, как правило, с использованием дефицитных оксидов (BaO, SrO, ZrO₂, TiO₂, Li₂O и др.), а из технической оксидной керамики – с высокотемпературными процессами ее синтеза (1500–1600°C).

Известно, что комплекс высоких физико-химических свойств и абразивной устойчивости обеспечивается формированием в ситаллах пироксеновых кристаллических фаз [1]. Анализ химического состава горных пород кристаллического фундамента юга Беларуси показал их перспективность для получения стеклокристаллических материалов с вышеприведенными характеристиками. Недостающее количество оксидов кальция и магния в гранитоидах может быть восполнено путем введения мела и доломита с целью обеспечения молярного соотношения SiO₂ : CaO : MgO = 2 : 1 : 1, отвечающего диопсиду. В соответствии с решением задач расширения сырьевой базы, ресурсо- и энергосбережения с целью получения высокоизносоустойчивых материалов – петроситаллов можно использовать доступное природное недефицитное сырье республики.

Стекла для получения петроситаллов и каменного литья синтезированы нами из смеси горных пород (диориты, гранитоиды, метадиабазы и граниты), что продиктовано условиями их залегания и взаимопроникновения массивов и отдельных слоев. На примере состава СГ, синтезированного из смеси гранитоидов и метадиабазов, выполнены комплексные экспериментальные исследования, включающие изучение кристаллизационной способности, структурно-фазовых превращений и физико-химических свойств.

В качестве стимуляторов кристаллизации использовался оксид хрома (1%) или хромитовая руда (1,5%), а присутствие оксидов железа (Fe₂O₃ + FeO) непосредственно в гранитоидах в количестве 7,0–8,0 мас. %, как было показано ранее [2], усиливает стимулирующее действие

Cr₂O₃ в процессах пироксенообразования за счет активного формирования первичной кристаллической фазы – хромшпинелидов.

Термическая обработка стекла СГ проведена при различных температурных экспозициях в интервале 500–1000°C с шагом варьирования температуры 50°C, время выдержки оставалось постоянным и составляло 30 мин.

Получение высокоизносоустойчивых стеклокристаллических материалов на основе природного минерального сырья связано не только с процессами выделения при термообработке износоустойчивых кристаллических фаз, но и с формированием мелкокристаллической структуры с размерами кристаллов, не превышающими 1 мкм. Ограничение роста кристаллов достигается созданием условий для образования большого количества зародышей кристаллической фазы в объеме исходного стекла при его термообработке [3]. С этой целью в составы исходных стекол вводятся стимуляторы кристаллизации, в качестве которых наиболее эффективны оксиды хрома и железа [4]. Однако механизм их действия на начальных стадиях кристаллизации изучен недостаточно полно.

С помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201, нами изучались процессы формирования хромшпинелидов при охлаждении расплава стекла и их поведения при его кристаллизации.

Проведенные исследования позволили установить, что образование хромшпинелидов начинается уже при охлаждении минерального расплава. Они проявляются либо в виде отдельных кристалликов – гексаэдров размером 0,5–1 мкм, либо в виде их скоплений размером до 10–15 мкм, а состав их, по данным количественного и качественного микроанализа, соответствует общей формуле хромпикотита (Mg, Fe²⁺)(Cr, Al)₂O₄, являющегося одной из разновидностей хромшпинелидов. При последующей термообработке отмечено формирование во круг кристаллов хромпикотита сферолитоподобных образований из основных кристаллических фаз, идентифицируемых рентгенофазовым анализом как диопсид, алюмоавгит и алюмодиопсид. Установлено также, что хромпикотит

сохраняет свою структуру на всех этапах кристаллизации стекла на основе гранитоидов в отличие от имеющихся в литературе предположений о вероятности его «растворения» в пироксеновых кристаллических фазах [4].

На рис. 1 представлено электронно-микроскопическое изображение поверхности скола петроситалла СГ. При увеличении в 2000 раз отчетливо видно довольно однородное распределение кристаллов хромпикотита кубической сингонии (а), а при увеличении в 10 000 раз четко просматриваются гексаэдрические кристаллы различных размеров (от 0,5 до 5 мкм), соответствующие габитусу хромшпинелидов.

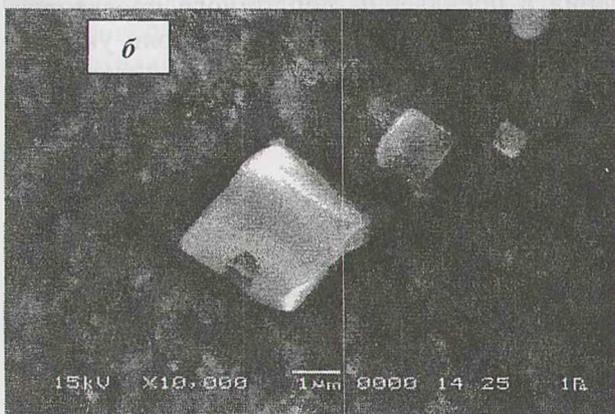


Рисунок. Электронно-микроскопическое изображение поверхности петроситалла при увеличениях 2000 (а) и 10 000 (б) раз

Количественный микронзондовый анализ кристаллических включений показал, что они содержат (мас. %): FeO – 10,1–12,0; Al₂O₃ – 12,0–13,5; Cr₂O₃ – 38,0–44,0; это согласуется с химическим составом хромпикотита. Состав кристаллической матрицы петроситалла СГ

соответствует содержанию (мас. %): SiO₂ – 58,0–59,2; MgO – 11,2–12,1; CaO – 8,0–9,3; Al₂O₃ – 17,2–19,0; FeO 5,2–6,3, что подтвердило возможность образования при кристаллизации пироксенового твердого раствора, причем оксид хрома полностью входит в хромпикотит [2, 4].

Установлено, что формирование кристаллической пироксеновой фазы на хромпикотитовых образованиях происходит вначале по сферолитовому типу путем образования радиально-лучистых игольчатых кристаллов. Затем групповой рост сферолитов, согласно [5], подчиняется закону геометрического отбора, окончательную структуру материала создают сферолиты, разрастающиеся до крупных образований и переплетающиеся друг с другом, в то время как другие сферолиты из-за отсутствия пространства прекращают свой рост. Общая картина структуры образцов петроситалла соответствует пироксеновой с сохранившейся стабильной хромпикотитовой фазой, формирующейся уже при охлаждении минерального расплава.

Таким образом, показана целесообразность и перспективность использования сканирующей электронной микроскопии для прецизионного изучения особенностей кристаллизационных процессов ситаллизирующихся стекол.

Проведенное исследование позволило дополнить сведения об особенностях процесса кристаллизации стекол, полученных на основе минеральных расплавов. Это в свою очередь внесет свой вклад в расширение класса высокоизносостойчивых стеклокристаллических материалов, пополнив его петроситаллами, синтезированными на основе горных пород Республики Беларусь.

Литература

1. Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. – М.: Мир, 1965. – Т. 2. – 406 с.
2. Ситаллообразующая способность стекол на основе гранитоидов / С. Е. Баранцева, Н. М. Бобкова, В. Г. Лугин, В. М. Кононович // Стекло и керамика. – 2004. – № 7. – С. 9–12.
3. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. – М.: Стройиздат, 1970. – С. 96–129.
4. Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н. Пироксеновые ситаллы. – Мн., 1974. – 222 с.
5. Григорьев Д. П. Онтогенез минералов. – Львов: Изд. Львовского ун-та, 1961. – 284 с.