

Л. А. Жунина, А. К. Бабосова, Г. Г. Скрипко,
Л. Г. Дашинский, В. Д. Мазуренко, Г. И. Фунтузина

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОVOГО СОСТАВА

Изыскание материалов, способных противостоять воздействию агрессивных сред, и использование их при конструировании высококоррозионноустойчивой аппаратуры приобретает в настоящее время весьма важное значение, так как химическая промышленность выдвигает перед химическим аппаратуростроением с каждым годом все более сложные задачи. Для новых химических процессов требуются новые материалы, устойчивые к различным видам воздействия (коррозионному, эрозивному, температурному, механическому, электромагнитному и многим другим) [1].

В качестве конструкционного материала для химической промышленности могут быть использованы пироксеновые ситаллы, которые отличаются высокой износостойкостью, прочностью и повышенной химической устойчивостью. Изделия из пироксеновых ситаллов могут быть получены самых разнообразных форм и размеров [2].

Целью настоящей работы является разработка и исследование цирконийсодержащего пироксенового ситалла с высокой химической устойчивостью. На первом этапе исследования изучались свойства цирконийсодержащих стекол пироксеновых составов, подлежащих в дальнейшем ситаллизации. Возможность получения химически устойчивого стеклокристаллического материала на базе пироксеновых составов системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (\text{R}_2\text{O}, \text{R}_2\text{O}_3)$ с введением Zr_2O_2 до сих пор не исследовалась.

Использование двуокиси циркония как компонента для повышения кислото- и щелочестойкости исходных стекол, а следовательно, и стеклокристаллических материалов на их основе, представляется весьма перспективным. Установлено, что ZrO_2 оказывает самое благоприятное влияние на щелочестойкость силикатных стекол и эмалей [3—6]. При определенном сочетании ZrO_2 с окисью кремнезема возможно получение кислотоустойчивых стекол [5].

Целесообразность использования пироксеновых составов стекол системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ для химически устойчивых ситаллов оправдывается рядом факторов. В процессе кристаллизации этих стекол формируется диоксидоподобная (пироксеновая) фаза, обладающая высокой химической устойчивостью, износостойкостью, механической прочностью и являющаяся основой многих порообразующих минералов [7, 8]. Для пироксенов характерна цепочечная структура и плотная упаковка структурных элементов [9], что придает ценные качества как искусственному, так и природному пироксеновому минералу.

Пироксены имеют соотношение $\text{O} : \text{Si} = 3$ и представляют собой метасиликаты с радикалом $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}^{4-}$. В решетку пироксена могут входить различные ионы восьмерной координации (Ca , Na), шестерной (Mg , Fe^{2+} , Mn , Ni , Li , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr , Ti) и четверной (Si , Al) [7]. В пироксенах растворяются и сложные составляющие (вес. %): железистые авгиты — 22,1, глиноземистые — 20,6, титановые — 19,8, хромовые — 16,3, ванадиевые — 15,4, силикат Чермака — 40% и др. [7, 8]. Участие циркония или цирконийсодержащих минералов в изоморфизме пироксенов в литературе не освещено.

Рассматривая структурно-химические особенности циркония [10, 11], следует указать, что цирконий способен к образованию ортосиликатов с соотношением $\text{O} : \text{Si} \geq 4$ типа циркона $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, обладающего островной структурой простого типа, близкой к структуре оливина $(\text{MgFe})_2[\text{SiO}_4]$. Благодаря простоте структурного мотива циркон легко выкристаллизовывается в процессе глушения эмалей, стекол [6] и является эффективным стимулятором ситаллизации многих стекол [11].

Однако цирконий участвует также в образовании более сложных структур с тройными кольцами (ловозерит — $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{12}(\text{OH})_6]$) и др. [10]. В этом случае кристаллизационные процессы затруднены, так как системе необходимо преодолеть большой энергетический барьер для структурного упорядочения [11]. Таким образом, структуры пироксенов и цирконийсодержащих минералов различны.

С целью выявления возможности участия циркония в изоморфизме пироксенов необходимо рассмотреть его структурно-химические и энергетические особенности по сравнению с элементами, входящими в структуру пироксена — кальцием, магнием, кремнием.

Цирконий может находиться в координациях $6[\text{ZrO}_6]$ и $8[\text{ZrO}_3]$. Степень ионности связи (%); $\text{Zr} - 0,56$; $\text{Si} - 0,50$; $\text{Mg} - 0,70$; $\text{CaO} - 0,75$. Энергия диссоциации окисла (ккал):

Zr—485, Si—424, Mg—222, Ca—257. Прочность единичной связи (*ккал*): для Zr шестикоординационного—81, Zr восьмикоординационного—61, Si—106, Mg—37, Ca—32. Ионные радиусы по Полингу (Å): Zr—0,80; Si—0,41; Mg—0,65; Ca—0,99 [11].

По энергетическим характеристикам цирконий стоит ближе к кремнию, чем к кальцию и магнию. Однако по геометрическим характеристикам и координации цирконий существенно отличается от кремния (ионный радиус Zr в 2 раза больше ионного радиуса Si) и приближается к кальцию, но отличается от последнего так же, как от магния, по энергетическим характеристикам. В результате высокой энергии диссоциации окисла (485 *ккал*) и большой прочности единичной связи (81 *ккал*) шестикоординационный цирконий относится к стеклообразователям, а восьмикоординационный цирконий (энергия диссоциации окисла—485 *ккал*, прочность единичной связи—61 *ккал*) к промежуточным компонентам [11] и может участвовать при благоприятных условиях в кристаллизационном процессе стекла. Таким образом, по энергетическим и кристаллохимическим показателям видно, что участие циркония в изоморфизме пироксенов затруднительно.

Кроме энергетических и кристаллохимических факторов, при кристаллизации стекла весьма существенную роль играют кинетические условия (вязкость системы и др.). Поскольку пироксеновые стекла имеют невысокую вязкость, можно допустить, что при благоприятных внешних условиях цирконий в какой-то степени сможет участвовать в изоморфизме пироксенов. Это предположение подвергнуто нами экспериментальной проверке.

Весьма существенным является также исследование роли циркония в стекле, его растворимость в стеклах пироксеновых составов, способность к выделению цирконийсодержащих минералов в процессе кристаллизации стекла и др.

При введении циркония в определенной концентрации повышается химическая устойчивость стекла и продуктов его кристаллизации [3—6]. Поэтому весьма существенным является разработка такой композиции составов, которая обеспечит наиболее высокую химическую устойчивость цирконийсодержащего стекла и продуктов его ситаллизации.

В качестве исследуемого объекта взято пять стекол пироксенового состава с содержанием окислов в следующих пределах (вес. %): SiO₂ 65—70, CaO 10—20, MgO 10—20. Для изучения влияния двуокси циркония на кристаллизационные и химические свойства выбранных стекол последняя вводи-

лась методом эквимолекулярного замещения двуокиси кремния в количествах 1, 3, 5, 7 мол. %.

Верхняя граница (7 мол. % ZrO_2) определялась критической концентрацией SiO_2 (55—75%) в исходных составах [12]. И. В. Гребенщиковым с сотрудниками [5] критическая концентрация определяется равной 65—70% SiO_2 . Содержание SiO_2 в стекле ниже указанных границ ведет к снижению химической устойчивости стеклокристаллических изделий [12] и стекла [5].

Экспериментальная часть работы состояла на первом этапе из опытных варок, изучения стеклообразования и кристаллизационной способности стекол, исследования продуктов их кристаллизации методом рентгенофазового анализа и изучения химической устойчивости стекел методом порошка. Синтезировались две серии стекол:

I серия — $CaO - MgO - SiO_2$ ($ZrO_2 - 0,1, 3, 5, 7$ мол. % + 6% Na_2O ;

II серия — $CaO - MgO - SiO_2$ ($ZrO_2 - 0, 1, 3, 5, 7$ мол. %) + 6% Na_2O + 7% Al_2O_3 .

Выбор Na_2O в качестве добавки обусловлен тем, что улучшает варочно-выработочные и кристаллизационные свойства стекол пироксенового состава [13—20]. Наряду с улучшением выработочных свойств добавка Al_2O_3 увеличивает температуру деформации стекла, повышает модуль упругости и сдвига и его химическую устойчивость. Оптимальные количества Na_2O и Al_2O_3 в этой области составов определены нами ранее [13—20]. Указанные добавки вводились сверх 100 вес. %.

При синтезе экспериментальных стекол использовались сырьевые материалы квалификации «ч. д. а.» и «ч». Стекла варились в корундизовых тиглях емкостью 50 г в пламенной печи при максимальной температуре варки 1500° с выдержкой 2 ч. Кристаллизация стекол производилась градиентным методом в интервале температур $600—1200^\circ$.

Стекла синтезировались с двуокисью циркония марки «ч» и природным минералом цирконом. Стекла, в состав которых ZrO_2 вводилась через циркон, быстрее провариваются, чем составы, синтезированные с ZrO_2 в виде реактива. Стекла II серии легче провариваются по сравнению со стеклами I серии.

Изучение кристаллизационной способности стекол I серии показало, что они кристаллизуются с поверхности с образованием рыхлой, пористой структуры. С увеличением количества ZrO_2 в составе стекла температура начала объемной кристаллизации повышается на 100° по сравнению с исходным стеклом, не содержащим ZrO_2 . Температура деформации стекол

с увеличением двуокиси циркония имеет тенденцию к повышению (рис. 1, а).

Структура продуктов кристаллизации стекол II серии более плотная, мелкозернистая. Стекла II серии обладают большей кристаллизационной способностью по сравнению со стеклами I серии (нижний предел кристаллизации стекол II серии снижается в среднем на 50° , верхний остается без изменения и составляет более 1200°) (рис. 1, б).

Введение Al_2O_3 в составы стекол II серии способствует понижению температуры деформации стекла на 100° (рис. 1, б). Это явление можно объяснить ослаблением структурных связей и деструкцией структуры стекла в результате изменения координации циркония в присутствии алюминия и образования в стекле, кроме диопсидовых группировок [17, 18], других структурных комплексов [23].

Продукты кристаллизации стекол I серии (рис. 2, а), по данным рентгенофазового анализа [21, 22], при 1035° представляют собой диопсидоподобную фазу независимо от содержания в стекле ZrO_2 в пределах 0—7 мол. %. Как видно из рисунка, повышение содержания ZrO_2 в продуктах кристаллизации стекол I серии приводит к некоторому росту межплоскостных расстояний. Если в стекле, не содержащем ZrO_2 (рис. 2, а, 1), основные линии, характерные для диопсида,

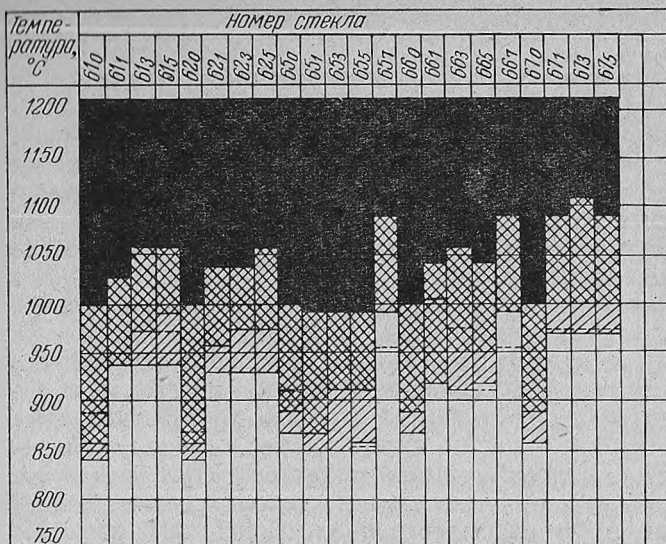
равны 2,999 и 1,623 Å, то в продуктах кристаллизации стекла, содержащего 7 мол. % ZrO_2 (рис. 2, а, 5), межплоскостные

расстояния имеют большие значения (3,003 и 1,625 Å). Линия кристобалита (4,076 Å) в бесциркониевом составе (рис. 2, а, 1) постепенно ослабляется (рис. 2, а, 2) и при содержании ZrO_2 3, 5, 7 мол. % исчезает (рис. 2, а, 3, 4, 5). По-видимому, происходит образование $ZrSiO_4$, который участвует в изоморфизме пироксена.

Это предположение подтверждается значительным изменением характера линий диопсидоподобной фазы при росте содержания циркония в стекле (рис. 2, а). Отсутствие цирконийсодержащих фаз в продуктах кристаллизации стекол I серии подтверждает, что цирконий входит в кристаллическую решетку пироксена. Одновременно, по-видимому, обогащается цирконием стеклообразная фаза.

Из рис. 2, б видно, что в продуктах кристаллизации стекол II серии также формируется диопсидоподобная (пироксеновая) фаза [21, 22]. Аналогично продуктам кристаллизации стекол I серии, не содержащим Al_2O_3 (рис. 2, а), в продуктах кристаллизации стекол II серии, содержащих Al_2O_3 , наблю-

а



б

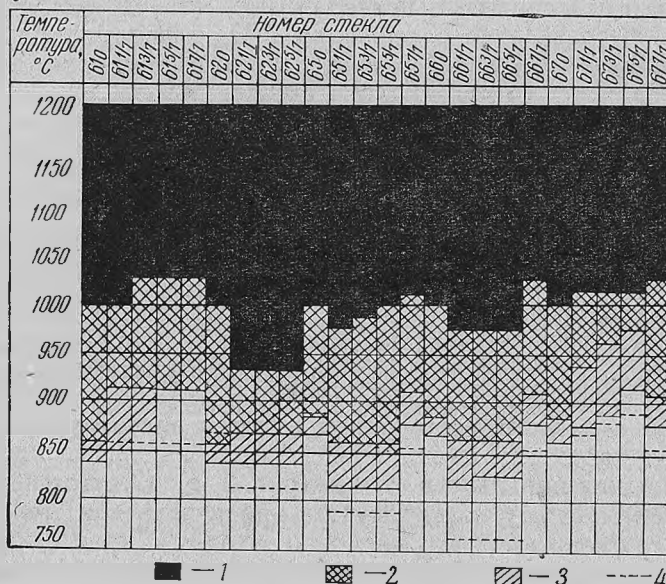


Рис. 1. Кристаллизационная способность и температура начала деформации пироксеновых цирконийсодержащих стекол: а — составы I серии (индекс внизу номера стекла соответствует количеству ZrO_2 , введенному в стекло взамен SiO_2); б — составы II серии (дробный индекс внизу номера стекла обозначает: числитель — количество ZrO_2 , введенного взамен SiO_2 , знаменатель — количество Al_2O_3 , введенного в стекло в качестве добавки):

1 — сплошная кристаллизация; 2 — кристаллическая корка; 3 — кристаллическая пленка; 4 — температура деформации.

дается тенденция к увеличению межплоскостных расстояний по мере роста ZrO_2 в стекле (рис. 2, б).

Однако для составов II серии характерна значительно большая деформация кристаллической решетки и большее изменение конфигурации линий рентгеновского спектра. На рис. 2, б наблюдаются дуплеты и триплеты более сложной конфигурации, чем на рис. 2, а, так как выделение нескольких кристаллических фаз приводит к значительному изменению пропорций отдельных элементов рентгеновского спектра. Значительные изменения характера дуплетов и триплетов на линиях, характерных для диоксидоподобной фазы, показывают на значительные изменения состава и структуры твердых растворов пироксенов. По-видимому, в составах стекол II серии в изоморфизме пироксена участвуют более сложные составляющие, чем в составах I серии.

В составе, содержащем 5 мол. % ZrO_2 (рис. 2, б, 4), выделяется вторая кристаллическая фаза — форстерит (2,458; 2,513; 2,768; 1,748 Å). В продуктах кристаллизации стекла, содержащего 7 мол. % ZrO_2 (рис. 2, б, 5), появляются линии 3,157; 2,834; 1,818 Å, которые могут быть отнесены к бадделиту; возможно, выпадает также циркон с пониженной плотностью (удельный вес < 4) в результате нахождения части ZrO_2 в виде аморфной фазы [22]; основные линии этой фазы — 2,96; 1,806; 1,547 Å.

Повышенная кристаллизационная способность стекол II серии объясняется выделением в продуктах их кристаллизации, кроме ведущей пироксеновой фазы, цирконийсодержащих фаз и форстерита (рис. 2, б). Эти фазы, по-видимому, в какой-то степени участвуют в изоморфизме пироксенов. Выделение циркониевых фаз в присутствии Al_2O_3 в стеклах других составов наблюдалось также в работе [23].

Учитывая, что структура пироксена и цирконийсодержащих фаз различна [10] и энергетические характеристики катионов Ca, Mg, Zr и Si существенно отличаются друг от друга [11], можно полагать, что цирконийсодержащие фазы имеют ограниченную растворимость в решетке пироксена. Вероятно, часть циркония входит в состав стеклообразной фазы.

Поскольку цирконий значительно изменяет химическую устойчивость стекла [3—6], нами исследовано влияние циркония на щелоче- и кислотоустойчивость изучаемых составов стекол. Исследование химической устойчивости стекол в растворе 2N NaOH показало, что введение ZrO_2 в стекла I и II серий значительно повышает щелочестойчивость (рис. 3). Щелочестойчивость стекол I серии (рис. 3, а) по мере увели-

чения ZrO_2 растет в большей степени, чем щелочустойчивость стекла II серии (рис. 3, б), содержащих Al_2O_3 . Это, по-видимому, объясняется деполимеризацией структурной сетки стекла в связи с изменением координационного состояния циркония и алюминия и образованием, кроме диоксидов струк-

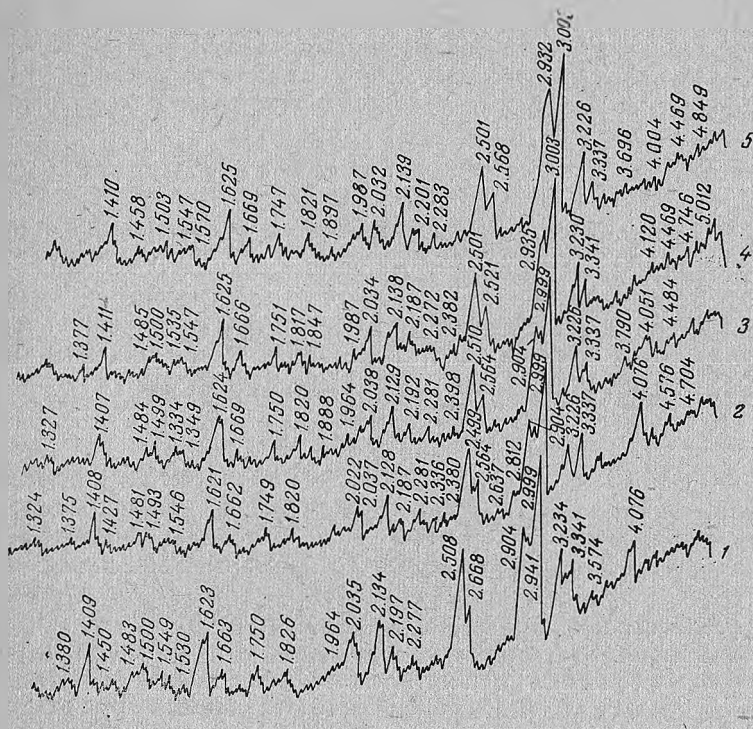
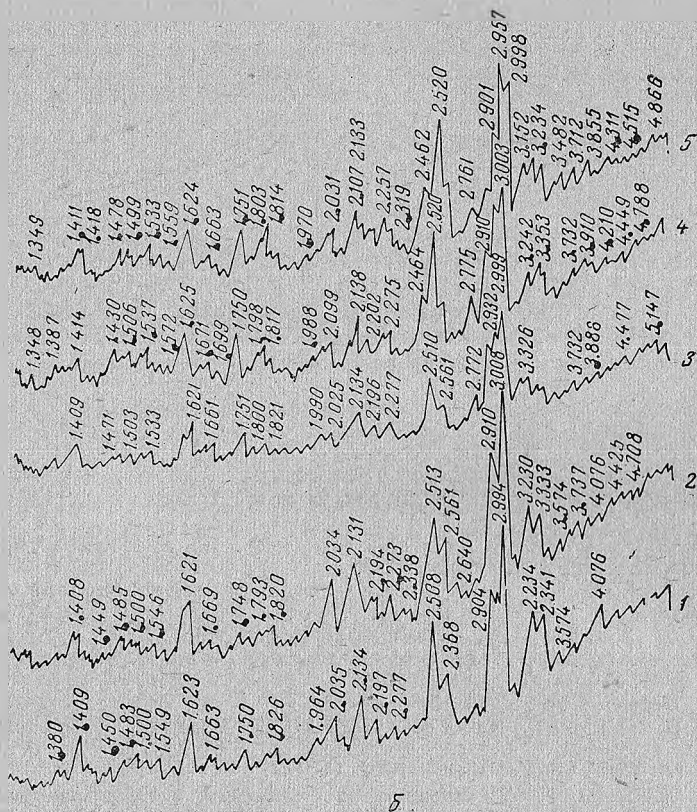


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекла а — составы I серии; б — составы II серии; 1—0 мол. % ZrO_2 ; 5—7 мол. % ZrO_2 .

турных групп [17, 18], других структурных комплексов [23]. По этой же причине температура деформации стекол II серии ниже, чем стекол I серии (рис. 1).

Предварительное исследование кислотоустойчивости экспериментальных стекол в 20,24% HCl показало, что по мере роста ZrO_2 взамен SiO_2 кислотоустойчивость снижается. Это подтверждает мнение И. В. Гребенщикова с сотрудниками

[5] о том, что замена кремнезема на любой из окислов, кроме окислов титана, ниобия и тантала, ведет к снижению кислотоустойчивости стекла. Исходя из данных [5], а также на основании собственных экспериментов авторы считают, что с целью повышения кислотоустойчивости цирконийсодержащих



№ 67 (1035°, 2 ч):

ZrO₂; 2—1 мол. % ZrO₂; 3—3 мол. % ZrO₂; 4—5 мол. %

пироксеновых составов стекол и ситаллов желательно иметь наиболее высокую концентрацию кремнезема. Поэтому целесообразно двуокись циркония вводить не за счет кремнезема, а как добавку.

Выполненный этап исследования показывает, что цирконий значительно повышает щелочеустойчивость пироксеновых составов стекол и участвует в формировании кристаллической

решетки пироксена. Это открывает перспективу для синтеза цирконийсодержащих пироксеновых ситаллов с высокой химической устойчивостью.

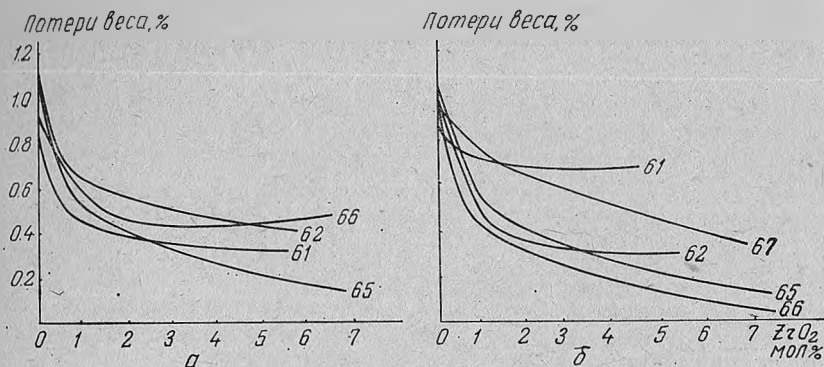


Рис. 3. Щелочестойкость пироксеновых цирконийсодержащих стекол в растворе 2N NaOH:

а — составы I серии; б — составы II серии.

Литература

1. С. И. Ивахин. Всесоюз. совещание по основным направлениям конструирования и технологии изготовления аппаратуры с химически устойчивыми и жаропрочными покрытиями. Тезисы докл. Киев, 1968, стр. 5.
2. М. И. Кузьменков и др. Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 7. М., 1968, стр. 20.
3. Ф. К. Алейников, И. И. Жидквичюте. В сб.: Стеклообразные системы и материалы. Рига, 1967, стр. 151.
4. Ю. В. Рогожин и др. «Стекло и керамика», 1967, № 12, стр. 22.
5. Тр., посвященные 75-летию со дня рождения акад. И. В. Гребенщикова. Л., т. XXXI, вып. 160, 1963, стр. 19.
6. А. Петцольд. Эмаль. М., 1958, стр. 105.
7. А. И. Цветков. Тр. Ин-та геол. наук АН СССР петрограф. сер. вып. 138, 1951.
8. H. H. Hess. Amer. Mineral, 1949, Vol. 34.
9. Н. В. Белов. Тр. VI совещания по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М., 1962, стр. 7; Журнал ВХО, 1958, т. 3, № 1-3, стр. 46; Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961.
10. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1966, стр. 54.
11. Н. М. Павлушин. Основы получения ситаллов, ч. 1. М., 1967, стр. 17, 66, 152.
12. Tashiro Meguni, Takagi Kioshi. Пат. США, кл. 106—39, 3282712. Пресс-информация, сер. «Стекло, керамика и огнеупоры», 1968, № 8, стр. 1.
13. Л. А. Жунина и др. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, стр. 404.
14. И. И. Китайгородский и др. Мат-лы к Всесоюз. совещанию «Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе». Минск, 1965, стр. 24.

15. Л. А. Жунина и др. Там же, стр. 26.
16. Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков. В сб.: Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 31.
17. Л. А. Жунина и др. Изв. АН БССР, сер. хим., 1965, № 4, стр. 52.
18. Л. Г. Дащинский и др. Изв. АН БССР, сер. хим., 1965, № 4, стр. 64.
19. З. И. Говорушко и др. В сб.: Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 41.
20. З. И. Говорушко и др. В сб.: Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 51.
21. Index to the x-Ray. Powder Data Till, ASTM, 1962.
22. В. И. Михеев. Рентгенометрический распределитель минералов. М., 1957.
23. П. А. Стабровская. Автореф. дисс. Киев, КПИ, 1963.