

Укрупнение кристаллов при 1000°C способствует появлению дефектов как в самих кристаллах, так и на границах со стеклообразной фазой. В связи с этим прочность образцов при более высоких температурах обработки резко падает (см. рис. 3).

Таким образом, проведенное экспериментальное исследование показало, что наиболее плотная и однородная структура наблюдается у образцов, термообработанных по режиму 2 (см. табл. 1). При термообработке по данному режиму свойства петроситалла достигают своего максимального значения.

Образцы имеют более мелкодисперсный характер кристаллизации и меньшую дефектность структуры, что повышает механическую прочность и позволяет рекомендовать петроситалл в качестве износостойкого материала.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М., 1979. - 360 с.
2. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. Пер. с англ. яз. А.Т.Аладьева, Н.С.Костюкова. - М., 1967, с. 111-122.
3. Филипович В.Н. О связи между структурами расплава, стекла и ситалла. - В сб.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. - М.-Л., 1965, с. 15-29.
4. Влияние условий термообработки на структуру, фазовый состав и свойства кристаллизующего стекла, полученного на основе природного сырья Белоруссии / В.Н.Пашкевич, Л.Г.Дашинский, Ю.М.Костюнин, Л.А.Жунина. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1981, вып. 10, с. 84-88.

УДК 666.112.9

Л.А.Жунина, докт.техн.наук, профессор,
Е.А.Букенгольц, асп. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ПИРОКСЕНОВЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДИОПСИДА, ГЕДЕНБЕРГИТА И СПОДУМЕНА

Метод изоморфного замещения на данном этапе развития науки и техники рассматривается как один из основных методов направленного минералообразования [1-3]. В настоящее время наряду с исследованиями традиционных силикатных систем большое внимание уделяется изучению многокомпонентных систем, содержащих редкие и редкоземельные элементы, а также изоморфных взаимозамещений в силикатно-германатных системах

[3]. Эти исследования дополняют представления об изо- и гетеровалентном изоморфизме, раскрывают механизм сложных изоморфных взаимодействий.

Помимо этого, при использовании изоморфных замещений как метода получения отдельных соединений или изоморфных материалов (твердых растворов, иногда переменного состава) можно варьировать важнейшие физико-химические свойства и по заданным параметрам получать технические продукты, обладающие комплексом необходимых свойств.

Целью данной работы является изучение твердофазных взаимодействий в системах диопсид — геденбергит, диопсид — сподумен, сподумен — геденбергит, а также физико-химических свойств продуктов изоморфной замены.

В качестве объекта исследования были выбраны три двойные пироксеновые системы, в которых методом изоморфных замещений исследовались процессы минералообразования.

Синтез образцов для исследования осуществлялся путем реакции в твердом состоянии. Для приготовления смесей были использованы следующие материалы: CaCO_3 ; $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$; $m \text{MgCO}_3$; $\text{Mg}(\text{OH})_2 \times n \text{H}_2\text{O}$ — марки ч.д.а.; Al_2O_3 ; Li_2CO_3 — марки ч.; кварцевый песок. Исходные материалы подвергались предварительной обработке путем просева на сите 0,25. В каждой бинарной смеси было исследовано по шесть составов: 100% А; 75% А и 25% В; 50% А и 50% В; 25% А и 75% В; 5% А и 95% В; 100% В. Смеси тщательно перемешивались в фарфоровых ступках, а затем прессовались на прессе ПСУ-10 с усилием $100,07 \cdot 10^6$ Па в таблетки диаметром 25 мм и высотой 10 ± 5 мм. Выдержка при заданном усилии 5–6 с. Отпрессованные таблетки подвергались обжигу с изотермической выдержкой в течение 1 ч. Температура обжига для системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ определялась по закону Бовена, для системы $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ – $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ составляла 1200°C и для системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ — $1350^\circ \pm 10^\circ$. Получение образцов достигалось двукратным обжигом с промежуточным растиранием. Фазовый состав образцов исследовался с помощью рентгенофазового анализа на установке ДРОН-2,0.

РФА образцов в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ – $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ показал, что при концентрации диопсидобразующих компонентов до 25% определяются α -кварц, α -гематит, а также межплоскостные расстояния (3,48; 2,84; 2,209 Å), которые не удалось идентифицировать для определенного кристаллического соединения (см. рис. 1, а). При больших концентрациях диопсидобразующих компонентов определяются α -кварц, α -гематит и диопсид. По-

ставленный контрольный опыт, в котором вместо $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ вводился оксалат двухвалентного железа, показал наличие α -кварца, α -гематита и фаялита. Можно предположить, что соединение $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$ не разлагается полностью, а образует новое железосодержащее соединение. Нами делалась попытка синтезировать геденбергит из смеси этих веществ как спеканием в твердой фазе, так и из расплава [4]. В обоих случаях получается соединение, отличное от стехеометрического геденбергита, по-видимому, из-за присутствия оксида трехвалентного железа и образования значительного количества соединения типа $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{SiO}_6$ (см. рис. 1, б).

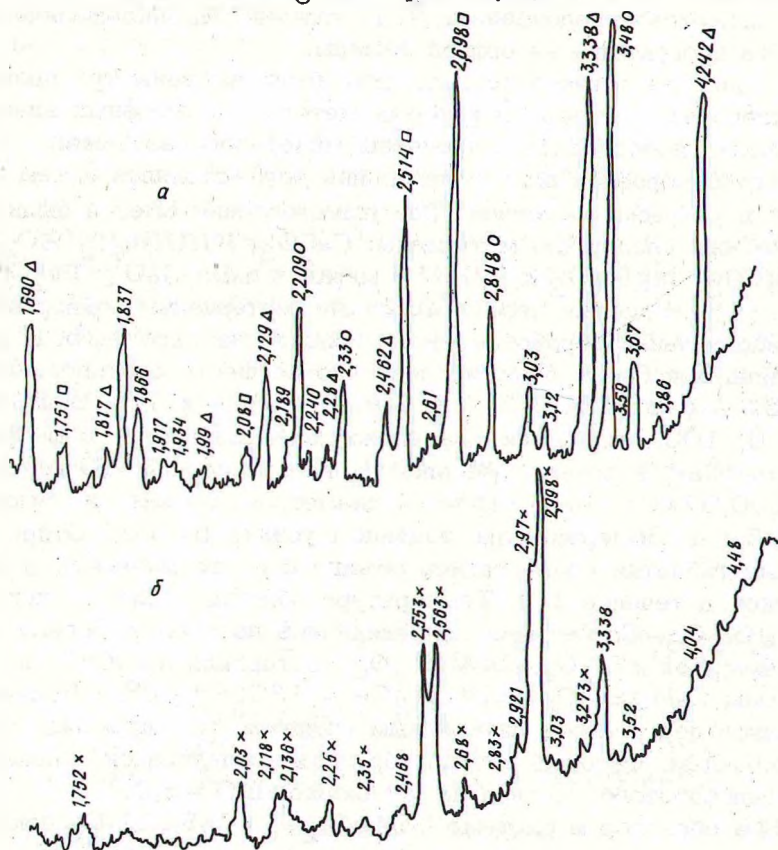


Рис. 1. Рентгенограммы образцов, полученных путем термообработки шихт, соотношение компонентов в которых соответствовало стехеометрическому геденбергиту:

а — образец получен в результате твердофазовой реакции; б — образец получен кристаллизацией из расплава. Усл. обозн.: □ — $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; Δ — $\alpha\text{-SiO}_2$; x — $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})\text{SiO}_6$; ○ — фаза, которую не удалось идентифицировать для определенного кристаллического соединения.

Исследования в системе $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ показали, что в результате спекания образуется α -кварц, α -гематит, а также при содержании сподуменобразующих компонентов выше 50% - α -сподумен. Кроме того, при малых концентрациях Li_2O и Al_2O_3 появляется соединение, аналогичное соединению, образующемуся при твердофазовом спекании в ряду диопсид - геденбергит.

Исследования фазового состава в системе $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ показали, что при спекании образуются сподумен, α -кварц и алюминат лития, а при содержании сподуменобразующих компонентов до 25% - диопсид, сподумен и α -кварц.

Кроме того, результаты РФА указывают на наличие во всех трех исследуемых системах твердых растворов. В результате прочностных характеристик образцов установлено, что наибольшей прочностью отличаются образцы в ряду диопсид - сподумен ($\sigma_{\text{сж}} 180 \pm 20 \cdot 10^6$ Па). Увеличение прочности образцов наблюдалось также после повторного обжига, что, по-видимому, обусловлено более высокой степенью прохождения реакций между компонентами.

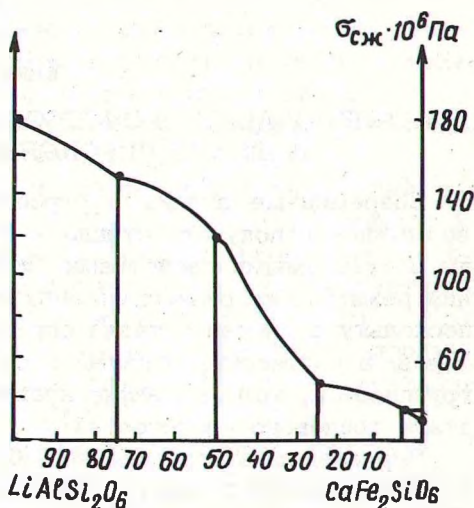


Рис. 2. Изменение предела прочности на сжатие в ряду сподумен-геденбергит в зависимости от соотношения геденбергит- и сподуменобразующих компонентов.

Таким образом, на основе системы $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ возможно получить материалы, содержащие в качестве основной фазы твердый раствор диопсида и сподумена. Получение же геденбергита, а также твердых растворов на его основе при проведении твердофазовых реакций в обычных условиях не представляется возможным из-за окисления части FeO до Fe_2O_3 и образования соединений переменного состава, вызывающих сни-

жение значений прочности образцов при сжатии, по-видимому, вследствие более высокой температуры их плавления (см. рис.2).

Л и т е р а т у р а

1. Гребенщиков Р.Г., Шилова В.И. Твердые растворы ортосиликатов и ортогерманатов стронция и бария. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорганич. мат-лы", 1972, т. 4, с. 183-187. 2. Макаров Е.С. Изоморфизм атомов в кристаллах. - М., 1973. - 379 с. 3. Сиражиддинов Н.А. Изоморфизм и фазовые превращения в алюмосиликатных и галлогерманатных системах: Автореф. дис. докт. хим. наук. - Л., 1973, с. 6. 4. Винчелл А.Н., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов Пер. с англ. яз. Н.Н.Курцевой и Н.И.Осянниковой; Под ред. В.В.Лапина. - М., 1967, с. 337.

УДК 666.117.9.038.8.046

Г.Г.Скрипко, канд. техн.наук,
ст.науч.сотр., О.С.Бабушкин,
канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ШИХТЕ ПИРОКСЕНОVOГО СОСТАВА*

Современные знания о строении и структуре стекла дают возможность получать стекла и стеклокристаллические материалы с требуемыми свойствами. Это достигается путем управления режимом на разных стадиях силикато- и стеклообразования, поскольку свойства ситалла определяются в числе других факторов, в частности, наличием и состоянием тех структурных группировок, которые зафиксированы в стекле на определенном этапе теплового процесса [1].

Пироксеновые группировки, образующиеся в процессе твердофазовых реакций в шихтах, желателно сохранять в расплаве и в стекле в качестве скоплений структурных единиц (кластеров) для обеспечения в дальнейшем активного их развития, упорядочения, роста и формирования в пироксеновую кристаллическую фазу [2-4].

В настоящей работе отразились результаты исследования процессов минералообразования, проводимого на оптимальном

* Работа выполнялась под руководством докт. техн. наук, профессора Л.А.Жуниной.