

Второй этап заключается в образовании метастабильной по отношению к диопсиду шпинелидной фазы в интервале 750—800⁰С, являющейся основой для образования пироксенов.

Заключительный этап минералообразования выражается в твердофазовых реакциях в продуктах кристаллизации между шпинелидной и диопсидовой фазами в интервале 850—1050⁰С. Максимальное образование пироксеновых твердых растворов отмечается в области 900—950⁰С. При этом образцы имеют максимальные значения плотности, микротвердости, химической устойчивости, поскольку их свойства обусловлены свойствами диопсидоподобной фазы.

Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974. — 224 с.
2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. — 360 с.
3. Баранцева С.Е., Бабосова А.К., Скрипко Г.Г. Влияние комплексной добавки на технологические и кристаллизационные свойства стекол с пироксеновой основой. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 9, с. 84—89.
4. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1976. — 200 с.
5. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л., 1968. — 347 с.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 189 с.
7. Index Powder Diffraction Standards Philadelphia, Pennsylvania, 1970, Jant Commitee an Powder Diffraction Standards Philadelphia, Pennsylvania.
8. Зевин Л.С., Завьялова Л.П. Количественный рентгенофазовый анализ. — М., 1974. — 184 с.
9. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д.Н. Породообразующие минералы. — М., 1965. — 406 с.
10. Исследования в области получения ситаллов с повышенными термохимическими свойствами /А.А.Врубель, А.К.Бабосова, Л.А.Жунина и др. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 209—214.

УДК 660.117

И.К.НЕМКОВИЧ, Н.Г.САЕВИЧ, В.Г.КИСЕЛЕВА

РОЛЬ ИЗОМОРФИЗМА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПИРОКСЕНОВЫХ СИТАЛЛОВ*

Пироксены, по данным А.И.Цветкова, А.А.Хесса и других авторов [1—3], представляют собой диопсид, в котором кальций и магний полностью, а кремний частично могут быть заменены другими элементами. В качестве изоморфных соединений для синтеза механически прочных и химически устойчивых ситаллов целесообразно использовать окислы элементов, повышающих химическую устойчивость и механическую прочность стекол, которые обладают средней прочностью связи R—O и способствуют увеличению гибкости каркаса стекла. Это приводит к расширению областей изоморфной сместимости соот-

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

иствующих соединений и к увеличению устойчивости твердых растворов [4–6]. Исходя из структурно-химических особенностей пироксенов, можно предположить, что одним из составляющих компонентов пироксеновых ситаллов является марганец [1, 10]. Учитывая наличие большого количества марганецсодержащих отходов производства, следует считать целесообразным использование марганца для получения недорогих пироксеновых ситаллов для химической промышленности.

Окислы марганца улучшают термические, химические и электрические свойства стекла [7,8]. М.В.Охотин [9] отмечает, что одним из способов уменьшения содержания щелочей в стеклах является применение окиси марганца как компонента, снижающего варочно-выработочную вязкость, а следовательно, и температуру синтеза стекла.

Эта точка зрения подтверждена для марганецсодержащих стекол системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Показано, что использование MnO вместо щелочноземельных окислов позволяет значительно расширить область стеклообразования в сторону повышения концентрации кремнезема и улучшить физико-химические свойства исходных и закристаллизованных стекол [11, 12]. Однако для синтеза марганцевых пироксеновых ситаллов в качестве инициатора кристаллизации авторами [11, 12] использованы ядовитые фтористые соединения, что служит ограничением при их практическом применении.

Настоящая работа посвящена использованию явлений изоморфизма для синтеза механически прочных и химически устойчивых марганецсодержащих пироксеновых ситаллов. На основе стекол системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ с добавками Na_2O и Al_2O_3 исследовано влияние изоморфизма кальция и магния с марганцем на кристаллизационные и химические свойства, фазовый состав, структуру стекол и продуктов их кристаллизации. Путем изоморфного замещения кальция и магния марганцем синтезированы стекла с максимальным содержанием MnO – 20 мол.%. Синтез стекол осуществляется в газовой печи при 1450°C . Для изучения структуры и свойств использован комплексный метод, включающий градиентную кристаллизацию, дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, электронную микроскопию. Химическая устойчивость стекол определялась порошковым методом по отношению к 1 н HCl , 1 н NaOH и воде.

Стекла, по данным электронной микроскопии, характеризуются микро-неоднородной структурой (рис. 1). Введение в стекло MnO вместо RO способствует увеличению однородности стекла. Полученные закономерности изменения химической устойчивости стекол от содержания MnO приведены на рис. 2 и свидетельствуют о том, что увеличение MnO в стекле вместо RO приводит к резкому возрастанию кислотоустойчивости стекла. Минимальными потерями в 1 н HCl обладают стекла, содержащие до 12 мол. % MnO . Дальнейшее увеличение его содержания в стекле повышает потери в 1 н HCl независимо от вида щелочноземельного элемента. Щелочестойкость стекол

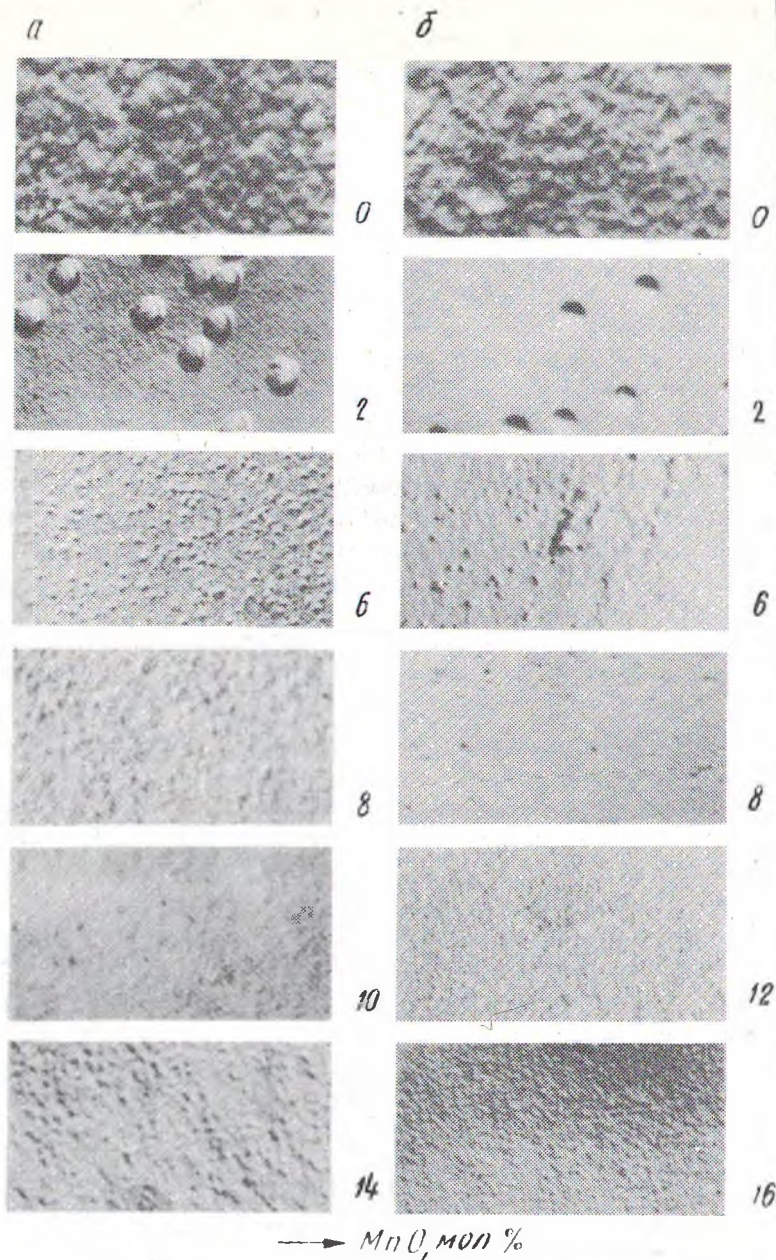


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки структуры стекол.
 Замена:
 CaO на MnO (а) ; MgO на MnO (б).

определяется не только содержанием MnO в стекле, но и видом щелочноземельного катиона. Если при замене CaO на MnO наблюдается рост потерь стекла в 1 н $NaOH$ с 1,8 до 2,9%, то замена MgO на MnO уменьшает потери стекла в 1 н $NaOH$ более чем в 2 раза (с 1,8 до 0,7%). Кристаллизация по-разному влияет на химическую устойчивость марганцевых стекол. Закристаллизованные стекла, содержащие до 12–16 мол.% MnO , имеют более высокие потери в 1 н HCl и 1 н $NaOH$ по сравнению с исходными. Для составов с концентрацией MnO свыше 12–16 мол.% более химически устойчивыми являются кристаллические продукты.

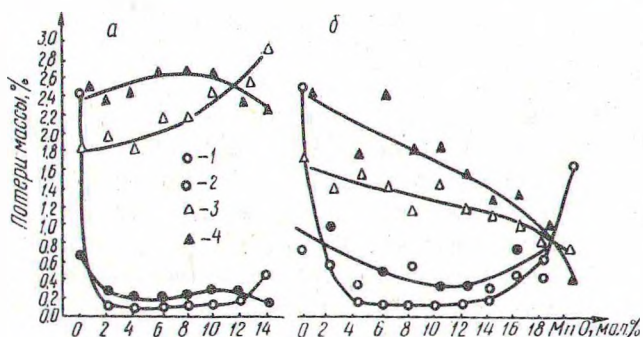


Рис. 2. Химическая устойчивость стекол и продуктов их кристаллизации. Замена: CaO на MnO (а), MgO на MnO (б); 1 — кислотоустойчивость стекол; 2 — то же для продуктов кристаллизации; 3 — щелочестойчивость стекол; 4 — то же для продуктов кристаллизации.

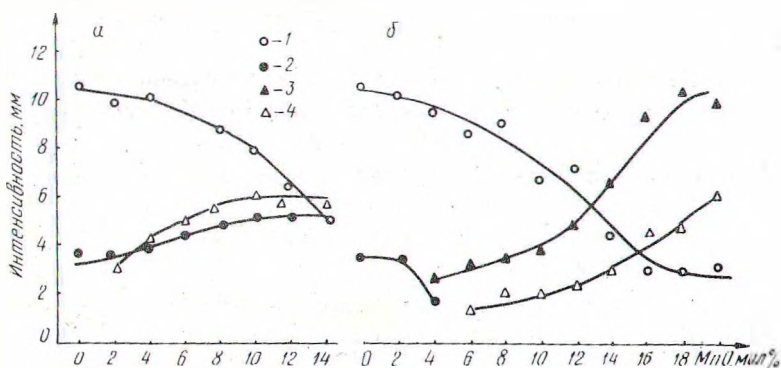


Рис. 3. Зависимость интенсивностей основных дифракционных максимумов кристаллических фаз от содержания MnO . Замена: CaO на MnO (а), MgO на MnO (б); 1 — диопсид, 3,01 Å; 2 — энстатит, 2,87; 3 — йохансенит, 2,91; 4 — $\beta - MnSiO_3$, 2,89 Å.

Наблюдаемое по данным градиентной кристаллизации и ДТА снижение температуры образования кристаллических фаз в марганецсодержащих стеклах при увеличении MnO обусловлено пониженной величиной энергии активации кристаллизационного процесса в связи с уменьшением вязкости этих стекол. Продукты кристаллизации исходного безмарганцевого стекла представляют собой твердые пироксеновые растворы на основе диопсида $CaMgSi_2O_6$, энстатита $MgSiO_3$ и жадеита $NaAlSi_2O_6$. Введение марганца в стекло вместо кальция вызывает образование наряду с указанными фазами марганецсодержащей и кристаллической фазы $\beta - MnSiO_3$. При замене MgO на MnO основной фазовый состав закристаллизованных стекол представлен диопсидом $CaMgSi_2O_6$, йохансенитом $CaMnSi_2O_6$, фазой $\beta - MnSiO_3$ и небольшим количеством жадеита $NaAlSi_2O_6$.

На рис. 3 показана зависимость интенсивностей основных дифракционных максимумов диопсида, энстатита, йохансенита и фазы $\beta - MnSiO_3$ от концентрации MnO в стекле (3,01; 2,87; 2,91; 2,890 Å) соответственно. Судя по интенсивности соответствующих дифракционных максимумов, постепенное повышение концентрации MnO в стекле за счет выведения из состава CaO увеличивает количество марганецсодержащей фазы $\beta - MnSiO_3$ и энстатита и снижает содержание диопсида (рис. 4, а). Сохранение на дифрактограмме безкальциевого стекла спектра диопсида свидетельствует о том, что в марганецсодержащих стеклах формируется, наряду с другими фазами, изоструктурная с диопсидом фаза, что указывает на наличие изоморфизма между кальцием и марганцем. Однако формирование фазы $\beta - MnSiO_3$ и увеличение количества энстатита с уменьшением концентрации кальция в стекле, который составляет строительную основу диопсида, свидетельствуют о несовершенстве изоморфизма между кальцием и марганцем. Продукты кристаллизации стекол при замене MgO на MnO представляют собой твердые пироксеновые растворы на основе диопсида $CaMgSi_2O_6$, йохансенита $CaMnSi_2O_6$ и фазы $\beta - MnSiO_3$ (рис. 4, б).

Следовательно, изменение количественного соотношения окислов кальция, магния и марганца в стекле изменяет фазовый состав, структуру и свойства исходных и закристаллизованных стекол.

Автором [12] исследовано влияние MnO на структуру и свойства стекол системы $CaO - MgO - SiO_2$ с добавками Na_2O . Показано, что диопсидовая решетка не допускает замены CaO на MnO более 40% и MgO на MnO более 50% от содержания CaO и MgO в стекле.

В исследуемых алюмосодержащих стеклах имеет место ограниченный изоморфизм между кальцием и марганцем, а для пары $Mn^{2+} - Mg^{2+}$ наблюдается образование непрерывного ряда твердых пироксеновых растворов на основе диопсида, йохансенита и фазы $\beta - MnSiO_3$. Это указывает на то, что марганец, несмотря на близость относительной разницы ионных радиусов пар Ca^{2+} (1,06 Å) $- Mn^{2+}$ (0,91 Å) и Mn^{2+} (0,91 Å) $- Mg^{2+}$ (0,78 Å), легче замещает

и диопсиде ион магния, чем кальция. В структуре диопсида, согласно общей формуле пироксенов, XYZ_2O_6 кальций занимает место X и имеет восьмерную координацию, магний — место Y в шестерной координации [1, 10]. Следовательно, марганец в закристаллизованных стеклах находится преимущественно в шестерной координации, вследствие чего ему легче занять место Y в общей формуле пироксенов XYZ_2O_6 , так как смена координационного числа элемента в кристаллической решетке значительно затрудняет изоморфные замещения [10—12]. Таким образом, на примере исследованных двухвалентных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Mn^{2+} показано влияние не только размерных, но и координационных характеристик взаимозамещающих ионов на возможность и степень совершенства изоморфизма в пироксеновых стеклокристаллических материалах.

Полученные закономерности влияния изоморфизма кальция и магния с марганцем на структуру и свойства закристаллизованных стекол использованы при разработке марганецсодержащих пироксеновых ситаллов с повышенными физико-химическими и механическими свойствами и свидетельствуют о том, что путем направленного изоморфизма можно в известной степени управлять структурой и свойствами стеклокристаллических материалов.

Л и т е р а т у р а

1. Цветков А.И. Изоморфное замещение в группе бесщелочных пироксенов. — Тр. ин-та геолог. наук АН СССР. Петрографическая серия. — М., 1951, вып. 138, № 41, 107 с.
2. Несс Н.Н. Amer. Mineral. 34, 1949, р. 621.
3. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. — М., 1965, т. 2, 406, с.
4. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1970. — 352 с.
5. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1974.
6. Паулин Г. Природа химической связи. — М., 1949.
7. Китаргородский И.И., Соломин Н.В. Влияние химического состава на некоторые физико-химические свойства стекла. — Тр. ГИС. — М., 1934, с. 83—96.
8. Асланова М.С., Эдельштейн С.В. Влияние некоторых окислов металлов на физ.-химич. свойства бесщелочных алюмоборосиликатных стекол: Сб. науч.-исследоват. работ. — М., 1952, вып. 2, с. 128—137.
9. Охотин М.В. Снижение содержания щелочи в бутылочном стекле. — Стекольная и керамическая промышленность. М., 1944, № 3, с. 10—13.
10. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев, 1966, 545, с.
11. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974. — 222 с.
12. Таскаев В.Н. Синтез и исследование марганецсодержащих химически устойчивых пироксеновых ситаллов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Минск, 1967.