

**Поверхностная активность и прочностные (вяжущие) свойства активированных доменных шлаков / В.П. КРАВЧЕНКО, В.Ф. ГАНКЕВИЧ // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 50. – Бібліогр.: 7 назв.**

На підставі аналізу процесів, виникнення під дією на кристал зовнішнього навантаження, валентно-ненасичених зв'язків (хімічно активних, наприклад, у оксидів іон-радикалів  $O^-$ ), зроблений висновок про тотожність при диспергуванні підвищення поверхневої активності і міцнісних (в'язучих) властивостей доменних шлаків.

**Ключові слова:** поверхнева активність, валентно-насичені зв'язки, диспергування, доменні шлаки, міцність.

Based on analysis of the processes under the influence of an external crystal at breaking load valence unsaturation (reactive, for example, ion oxide radicals  $O^-$ ) concluded identity by dispersing increasing of the surface activity and strength (binding) properties blast-furnace slag.

**Key words:** surface activity, valence-saturated bonds, dispersion, blast furnace slag, strength.

**С.Г. МАМОНТОВА**, канд. геол.-мин. наук, науч. сотрудник,  
**М.А. МИХАЙЛОВ**, канд. геол.-мин. наук, вед. науч. сотрудник,  
**Л.А. БОГДАНОВА**, вед. спец. ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия

## **ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ НА ФАЗОВЫЙ ПОРТРЕТ СИНТЕЗА БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА В СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ**

Установлено, что керамическая и золь-гель методики получения бериллиевого индиалита твердофазным способом отличаются как на фазовом, так и на локальном уровнях организации кристаллообразующей среды. Это подчеркнуто своеобразием поведения суммарных показателей сложности ассоциаций фаз, возникающих по каждой из методик.

**Ключевые слова:** бериллиевый индиалит, структурный тип берилла, золь-гель синтез.

Разработка новых способов синтеза бериллиевого индиалита (БИ, идеальный состав  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ ), относящегося к перспективным для применения в качестве лазерных сред материалам [1], подразумевает получение однородных монокристаллов. Поиск способов улучшения параметров твердофазного синтеза (ТФС) БИ имеет самостоятельное, и не только прикладное, но и фундаментальное значение, поскольку выявляет разные пути самоорганизации структурных элементов I главы кристаллохимии, два из которых

© С.Г. Мамонтова, М.А. Михайлов, Л.А. Богданова, 2013

(Mg и Al) могут образовывать как тетраэдры, так и октаэдры в субсолидусной области. Известно [2], что БИ структурно подобен кордиериту ( $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ ), для которого разработано множество способов ТФС [3]. По аналогии с кордиеритом показано, что увеличение дисперсности частиц исходных компонентов БИ в ряду: механическое измельчение смесей сухих оксидов  $\rightarrow$  механоактивация смесей сухих оксидов  $\rightarrow$  использование золь-гель методики пробоподготовки – позволило не только значительно ускорить ТФС БИ, но и добиться монофазности конечного продукта, избавившись от примеси кристобалита (характерной для спекания сухих оксидов) [4, 5]. Особо подчеркнём, что золь-гель синтез кардинально меняет механизм фазовых преобразований при кристаллизации БИ по отношению к керамической технологии (спеканию оксидов). При синтезе БИ из стехиосмеси оксидов, он образуется выше 1175 °С несколькими путями: как результат взаимодействия форстерита и энстатита с хризобериллом и кристобалитом, а также путём непосредственного преобразования фазы со структурой петалита (ФСП) [6]. В золь-гель варианте из ксерогеля состава  $\text{Mg}_{1,81}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{5,84}\text{O}_{18}$  в условиях повышения температуры образуется сначала фаза со структурой  $\beta$ -кварца (ФСКВ) состава  $(\text{Mg}_{0,19}\text{Be}_{0,12}\text{Al}_{0,24}\text{Si}_{0,67})\text{O}_2$  с примесью фаз, максимально развившихся при более высоких температурах: двух видов ФСП ( $\text{Mg}_{0,95}\text{Be}_{0,60}\text{Al}_{1,22}\text{Si}_{3,32})\text{O}_{10}$ ,  $(\text{Mg}_{1,01}\text{Be}_{0,60}\text{Al}_{1,27}\text{Si}_{3,25})\text{O}_{10}$  и нестехиометричного БИ, отвечающего формуле  $\text{Mg}_{1,84}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,19}\text{Si}_{5,89}\text{O}_{18}$  [5]. Подчеркнём, что БИ в последнем случае кристаллизуется уже с 900 °С. Отметим, что данные по керамической и золь-гель методикам относятся к шихтам БИ разного состава.

Цель настоящей работы – получение и описание фазовых портретов [7] стехиометричного и нестехиометричного БИ в субсолидусной области по обоим методикам (керамической и золь-гельной) на локальном и фазовом уровнях и оценка эволюции структурной сложности систем.

**Методика.** Для выполнения цели работы были приготовлены композиции  $\text{KPI}^{\text{окс}}$  и  $\text{MnO}^{3\text{T}}$  и проведена температурная развёртка процессов их твердофазного синтеза, а также уточнены соотношения фаз в ТФС состава  $\text{KPI}^{3\text{T}}$ .

Для синтеза по керамической технологии шихта состава  $\text{Mg}_{1,81}\text{Be}_{1,09}\text{Al}_{2,27}\text{Si}_{5,84}\text{O}_{18}$  ( $\text{KPI}^{\text{окс}}$ ) готовилась измельчением смеси сухих оксидов MgO (чда), BeO (ч),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ч),  $\text{SiO}_2$  (осч) в шаровой центробежной мельнице «Пульверизетте-6» в течение 120 минут;  $\text{SiO}_2$  – рентгеноаморфный реактив.

Шихта состава  $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$  ( $\text{MnO}^{3\text{T}}$ ) предварительно синтезировалась

золь-гель способом: в водный раствор  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (хч),  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (чда)  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (чда) добавлялся этанол и тетраэтоксисилан (осч). Золь  $\text{MnO}^{3\Gamma}$  образовывался при перемешивании раствора магнитной мешалкой в условиях нагрева до  $\sim 70^\circ\text{C}$ , далее происходило гелирование при комнатной температуре, затем аквагель высушивался при  $T \sim 200^\circ\text{C}$ . Отметим, что по данным дифференциально-термического анализа, все летучие компоненты ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) удаляются из аквагеля состава КП1 при нагреве до  $T \leq 700^\circ\text{C}$  [8]. Температурная развёртка ТФС обеих композиций осуществлялась в едином режиме: нагрев шихты в алундовом тигле, изотермическая выдержка (1 час), закалка образца на воздухе, отбор пробы, повторная постановка тигля в печь, вывод температуры на следующую полку и т.д. Закалки проводились от  $800$  до  $1300^\circ\text{C}$  через пятьдесят градусов и завершились при  $1340$  (для  $\text{MnO}^{3\Gamma}$ ) или  $1350^\circ\text{C}$  (для КП1<sup>окс</sup>). Продукты синтеза анализировались методом рентгеноструктурного фазового анализа (дифрактометр D8-ADVANCE, количественная оценка содержания фаз в спёке по программе TOPAZ). Сопоставление величин суммарной структурной сложности ассоциаций фаз ( $\text{IG}_{\Sigma\text{total}}$ , бит), возникающих на каждом температурном этапе, проводилось по методике [9].  $\text{IG}_{\Sigma\text{total}}$  представляет собой сумму величин  $\text{IG}_{\text{total}}$  каждой фазы;  $\text{IG}_{\text{total}}$  рентгеноаморфных фаз принята равной нулю.

**Результаты исследования и обсуждение.** При сопоставлении результатов ТФС стехиометричного и нестехиометричного БИ, подтверждено кардинальное различие твердофазных процессов, проведённых по разным методикам, установленное в [5]. Так, на первой стадии спекания композиций  $\text{MnO}^{3\Gamma}$  и КП1<sup>3Г</sup>, ксерогель *полностью* раскристаллизовывается, превращаясь, в основном, в ФСКВ (рисунок а, б) – фазу, отсутствующую в твердофазных спёках оксидов  $\text{MnO}^{\text{окс}}$  и КП1<sup>окс</sup> (рисунок в, г).

Область проявления ФСП, непосредственно преобразующейся в БИ, при золь-гель технологии значительно более широкая, чем в керамической. Важно подчеркнуть, что БИ начинает формироваться из ФСП уже на первых стадиях преобразования ксерогеля путём реконструктивного полиморфизма [5]. При этом происходит последовательное постадийное избавление промежуточных структур (ФСКВ, а следом и ФСП) от избыточных катионов, (предположительно от магния), расположенных в полостях их кристаллических решёток. Этот механизм соответствует образованию «начинённых производных структур» (stuffed derivatives of silica structure) по Бюргеру [10]. Отметим также, что кристобалит при синтезе КП1<sup>окс</sup> имеет более широкое распростра-

нение по отношению к  $MgO^{окс}$  (рисунок в, г). Кроме того выявлено, что одним из элементов подобия процессов ТФС по обеим методикам является участие примеси метастабильного энстатита (рисунок).

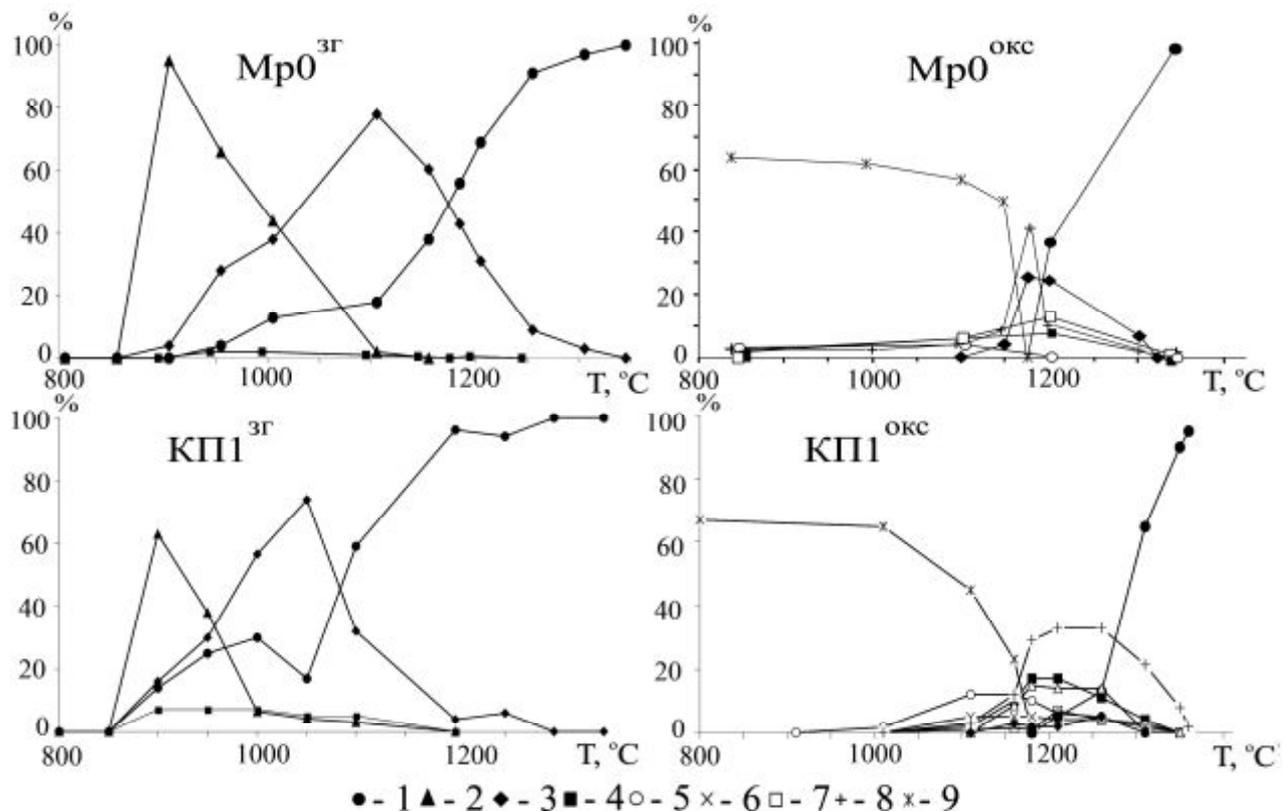
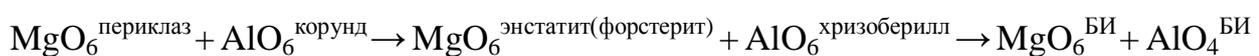


Рисунок – Соотношение фаз в слитках, полученных по золь-гель (а, б) и керамической (в [7], г) методике: 1 – БИ, 2 – ФСКВ, 3 – ФСП, 4 – энстатит, 5 – форстерит, 6 – шпинель, 7 – хризоберилл, 8 – кристобалит, 9 – рентгеноаморфная фаза.

На локальном уровне твердофазное преобразование смеси оксидов реализуется по двум механизмам изменения координационного числа:

1) «векторному»



2) «маятниковому» для магния и «векторному» для алюминия



При использовании же золь-гель технологии для магния реализуется «векторный» механизм:



Порядок изменения фазовых портретов ТФС по обеим методикам можно представить и в виде эволюции величин показателей структурной сложности ассоциаций фаз, возникающих на каждом температурном этапе.

Представим расчёт  $IG_{\Sigma total}$  на примере состава  $MgO^{3r}$ .

**900 °C:**  $IG_{\Sigma total} = IG_{total}^{ФСКВ} \cdot K1 + IG_{\Sigma total}^{ФСП} \cdot K2 = 8,265 \cdot 0,96 + 104 \cdot 0,04 = 12,094$  бит (здесь  $K_i$  – содержание  $i$ -фазы в ТФС-ассоциации);

**950 °C:**  $IG_{\Sigma total} = IG_{total}^{ФСКВ} \cdot K1 + IG_{\Sigma total}^{ФСП} \cdot K2 + IG_{\Sigma total}^{БИ} \cdot K3 + IG_{\Sigma total}^{энстатит} \cdot K4 = 8,265 \cdot 0,66 + 104 \cdot 0,28 + 120,175 \cdot 0,04 + 265,754 \cdot 0,02 = 44,697$  бит; и т.д.

**1000 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 64,095$  бит; **1100 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 105,574$  бит;

**1150 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 109,915$  бит; **1175 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 112,018$  бит;

**1200 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 115,161$  бит; **1250 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 118,719$  бит;

**1300 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 119,69$  бит; **1340 °C:**  $IG_{\Sigma total} = 120,175$  бит.

С повышением температуры при ТФС,  $IG_{\Sigma total}$  увеличивается для всех композиций, однако режимы изменения  $IG_{\Sigma total}$  в каждой из методик различаются. В случае керамической технологии, величина  $IG_{\Sigma total}$ , изменяясь по экспоненциальному закону, слабо увеличивается на начальных этапах синтеза (800 – 1100 °C), резко возрастая в интервале 1100 – 1200 °C. При использовании золь-гель прекурсоров, наблюдается резкое возрастание величины  $IG_{\Sigma total}$  в интервале 900 – 1000 °C (для  $KP1^{3r}$ ) и 900 – 1100 °C (для  $MgO^{3r}$ ), в дальнейшем изменяясь незначительно для обоих составов.

## Выводы.

Показано, что фазовые портреты ТФС БИ по керамической и золь-гель технологии на фазовом и локальном уровнях имеют характерные отличия.

Суммарный показатель сложности возникающих ассоциаций фаз увеличивается с ростом температуры в процессе ТФС по обеим методикам, однако режим изменения  $IG_{\Sigma total}$  имеет свои особенности.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №11-05-00712).**

**Список литературы:** 1. *Mikhailov M.A.* Crystallization of beryllian indialite from its own melt under oxidizing conditions / *M.A. Mikhailov, T.V. Demina* // Crystallography Reports. – 2010. – Vol. 55, № 4. – P. 695 – 702. 2. *Mikhailov M.A.* Structural features and isomorphous substitutions in chromium- and magnesium-containing beryls and chromium-containing beryllian indialite grown by the flux method / [*M.A. Mikhailov, I.V. Rozhdestvenskaya, I.I. Bannova et al*] // Crystallography Reports. – 2009. – Vol. 4, № 2. – P. 203 – 210. 3. *Аввакумов Е.Г.* Кордиерит – перспективный керамический материал / *Е.Г. Аввакумов, А.А. Гусев.* – Новосибирск: изд-во СО РАН, 1999. – 166 с. 4. *Печерская С.Г.* Применение механической активации для твердофазного синтеза бериллиевого индиалита / [*С.Г. Пе-*

черская, М.А. Михайлов, Л.А. Богданова, А.Г. Пройдаков] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13. – С. 313 – 316. **5.** Мамонтова С.Г. О структурных переходах от ксерогеля к бериллиевому индиалиту при твердофазном синтезе / [С.Г. Мамонтова, М.А. Михайлов, Т.В. Дёмина и др.] // Кристаллическое и твёрдое некристаллическое состояние минерального вещества: проблемы текстурирования, упорядочения и эволюции структуры: семинар с междунар. участ., 4-7 июня 2012 г.: тезисы докл. – Сыктывкар, 2012. – С. 284 – 286. **6.** М.А. Михайлов О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы MgO-BeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> / [М.А. Михайлов, Т.В. Демина, С.Г. Мамонтова, Л.А. Богданова] // ЗРМО. – 2007. – С. 199 – 213. **7.** М.А. Михайлов О создании фазовых портретов вещества / М.А. Михайлов // Современные проблемы геохимии: Всерос. совещ., 22-26 октября 2012 г.: тезисы докл. – Иркутск, 2012. – С. 288 – 291. **8.** Мамонтова С.Г. Формирование бериллиевых индиалитов в субсолидусной области при золь-гель методе подготовки прекурсора / [С.Г. Мамонтова, М.А. Михайлов, Т.В. Дёмина, Л.А. Богданова] // Изв. Сиб отд-ия секц. наук о Земле РАЕН. – 2010. – № 2(37). – (Серия: Геология, поиски и разведка месторождений рудных полезных ископаемых). – С. 77 – 82. **9.** Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world / [S.V. Krivovichev] // Mineral. Mag. – 2013. – Vol. 25. – P. 275 – 326. **10.** Дэна Дж. Система минералогии: в 11 т. / Дж. Дэна, Э.С. Дэна, К. Фрондель. – М.: Мир, 1966. – Т. III. Минералы кремнезема. – 430 с.

*Поступила в редколлегию 21.08.13*

УДК 548.3

**Влияние способа подготовки шихты на фазовый портрет синтеза бериллиевых индиалитов в субсолидусной области / С.Г. МАМОНТОВА, М.А. МИХАЙЛОВ, Л.А. БОГДАНОВА // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 50 – 55. – Бібліогр.: 10 назв.**

Встановлено, що керамічна та золь-гель методики отримання берилієвого індиаліту твердофазним способом відрізняються як на фазовому, так і на локальному рівнях організації кристалотворюючого середовища. Це підкреслено своєрідністю поведінки сумарних показників складності асоціації фаз, що виникають по кожній з методик.

**Ключові слова:** берилієвий індиаліт, структурний тип берилу, золь-гель синтез.

It is established that the ceramic and sol-gel technique to obtain beryllian indialite by solid-state method differ both on the phase, and local levels of the crystallogenic medium organization. It emphasized the originality of conduct totals complexity associations phases arising under each of the techniques.

**Keywords:** beryllian indialite, beryl type structure, sol-gel synthesis.