

04.1;06.4

Получение стеклокерамики системы MgO–SiO₂ методом плазменной плавки

© В.В. Шеховцов¹, О.Г. Волокитин¹, В.А. Ушков², Д.А. Зорин²¹ Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск, Россия² Московский государственный строительный университет, Москва, Россия

E-mail: shehovcov2010@yandex.ru

Поступило в Редакцию 10 июня 2022 г.

В окончательной редакцию 12 октября 2022 г.

Принято к публикации 21 октября 2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований синтеза стеклокерамики системы MgO–SiO₂ методом плазменной плавки при атмосферном давлении. Согласно данным электронной микроскопии, в процессе кристаллизации расплава со скоростью 287 ± 5 K/s морфология поверхности представлена плотной упаковкой ромбододекаэдрических кристаллов Mg₂SiO₄ (отсутствует открытая пористость). При этом матрица характеризуется формированием плотного каркаса с четким линейным расположением сферических включений, соответствующих фазе MgSiO₃. В результате синтеза методом плазменной плавки получена стеклокерамика с плотностью 3.56 g/cm³ и микротвердостью до 15 GPa. Предполагается, что стеклокерамика с таким составом может рассматриваться как отличный вариант для разработки экономичного огнеупора высокого качества.

Ключевые слова: форстерит, стеклокерамика, электродуговой синтез.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.24.54017.19278

Синтез стеклокристаллических материалов системы MgO–SiO₂ является актуальной задачей ввиду широкой сферы их применения во многих высокотехнологичных производствах [1–3]. В данной системе существуют два бинарных соединения: ортосиликат магния Mg₄SiO₇ (форстерит) и метасиликат магния MgSiO₃, имеющий три полиморфные модификации (энстатит, клиноэнстатит и протозэнстатит) [4]. В связи с отсутствием полиморфных превращений в фазе форстерит полученные керамические материалы на ее основе не подвержены старению, что удовлетворяет требованиям современного материаловедения. Однако проведение экспериментальных исследований сопряжено с трудностями в связи с высокой температурой плавления (2160 ± 30 K). На этапе обсуждения актуальности исследования следует отметить, что формирование фаз системы MgO–SiO₂ актуально еще и для такой сферы, как геофизика, где исследуются процессы в земной мантии [5,6]. Альтернативным методом формирования тепловой энергии является применение электродуговой плазмы [7,8]. Данный вид источника позволяет реализовать высокие удельные тепловые потоки, что обеспечивает высокую температуру набегающего потока на твердофазные сырьевые материалы (среднемассовая температура $T \sim 5000$ K). Основными задачами развития метода плазменного воздействия на различные категории материалов являются оптимизация технологической схемы и аппаратуры, поиск потенциальных приложений, которые обеспечивают эффективный вклад в получение конкурентоспособных материалов. Возможным решением может стать применение интенсивных удельных тепловых потоков, формируемых струей термической плазмы в

рамках получения расплава из тугоплавких сырьевых материалов группы MgO–SiO₂ и его кристаллизации в условиях интенсивного теплообмена в окружающей среде. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований, посвященные получению стеклокерамики системы MgO–SiO₂ из расплава распространенного природного сырья (магнезит MgCO₃, кварцевый песок SiO₂), полученного в среде термической плазмы атмосферного давления. Отметим, что упоминаний о возможной реализации такого метода получения стеклокерамического материала авторами не обнаружено.

Для проведения серии экспериментальных исследований на первом этапе работы проведена изотермическая выдержка магнезита при 1273 K в течение 3 h с целью разложения MgCO₃ на MgO и CO₂. Выбранный режим термического разложения магнезита установлен на основе проведенных исследований с применением метода дифференциально-термического анализа (NETZSCH STA 409 PC/PG), из которых следует, что в интервале температур от 853 до 1009 K протекает диссоциация MgCO₃, характеризующаяся двумя интенсивными эндотермическими пиками. Суммарные эндотермические реакции описываются следующими параметрами: площадь 1457 J/g, высота 3.26 mW/mg. Потеря массы составляет 50.9%. Полученные данные согласуются с результатами термической обработки магнезиальных материалов [9]. Аналогичные исследования для кварцевого песка SiO₂ показали, что в интервале температур от 843.1 до 853.7 K присутствует эндотермический пик: площадь 13.16 J/g, высота 0.1913 mW/mg. В связи с удалением изоморфных примесей и газожидкостных включений

потеря массы не превышает 1%. На втором этапе материалы смешивались в стехиометрическом соотношении $\text{MgO}/\text{SiO}_2 \sim 1.34$, что соответствует теоретическому составу форстеритовой керамики Mg_2SiO_4 . Приготовленная шихта проходила помол в планетарной шаровой мельнице до фракции менее $71 \mu\text{m}$. Полученный порошок гранулировался через лабораторное сито с размером ячейки 2mm для того, чтобы исключить выдувание его из зоны плазменного воздействия. В качестве связующего использовался поливиниловый спирт марки 6/1, применяемый при формовке порошков для керамики. Полученный агломерированный порошок массой 7g засыпался в графитовый тигель (анод), и производился запуск электродугового плазмотрона (катода). Параметры эксперимента были следующими: сила тока 100A , напряжение 120V , расход плазмообразующего газа (воздух) 12l/min , время плавления 30s . В процессе экспериментов фиксировалась температура внешней стенки графитового тигля методом инфракрасной термометрии (пирометр GM 2200, диапазон измерения $200\text{--}2200^\circ\text{C}$). Температура внешней стенки графитового тигля в течение 30s при рассматриваемых параметрах составляет $2320 \pm 20 \text{K}$, после окончания воздействия плазменной дуги скорость остывания тигля составляет $287 \pm 5 \text{K/s}$. При данных параметрических характеристиках эксперимента на выходе получают полусферические образцы: диаметр/толщина $25/12 \text{mm}$, масса $6.5 \pm 0.3 \text{g}$, объемная плотность 3.35g/cm^3 . Полученные образцы исследовались методами рентгеновской дифрактометрии с использованием CuK_α -излучения со скоростью сканирования 2deg/min в диапазоне $2\theta = 10\text{--}90 \text{deg}$ (Shimadzu XRD 6000, Япония) и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом (Quanta 200 3D, США). Твердость стеклокерамических образцов измерялась на микротвердомере ПМТЗ (при массе нагружения 500g по методу Виккерса).

Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, исходные материалы (рис. 1, кривые 1 и 2) представлены модификациями MgO и SiO_2 , степень кристалличности составляет 97 и 98% соответственно. Установленные фазы соответствуют известным сведениям о типичном фазовом составе применяемых в работе [10] материалов. Дифрактограмма синтезированного образца при стехиометрическом соотношении $\text{MgO}/\text{SiO}_2 \sim 1.34$ (рис. 1, кривая 3) показывает, что матрица материала представлена форстеритом Mg_2SiO_4 ($a = 1.824 \text{nm}$, $b = 0.884 \text{nm}$, $c = 0.519 \text{nm}$, орторомбическая сингония) и высокотемпературной модификацией клиноэнстатита MgSiO_3 ($a = 0.476 \text{nm}$, $b = 1.022 \text{nm}$, $c = 0.599 \text{nm}$, орторомбическая сингония). В то же время присутствует слабоинтенсивный пик в районе $44\text{--}47.5 \text{deg}$, соответствующий модификации диоксида кремния — кристаллит SiO_2 ($a = 0.711 \text{nm}$, $b = 0.702 \text{nm}$, $c = 0.698 \text{nm}$, тетрагональная сингония). Содержание стеклофазы не превышает $12 \text{wt.}\%$.

Морфология частиц исходного магнезита и кварцевого песка (рис. 2, а) представлена слоистой структурой

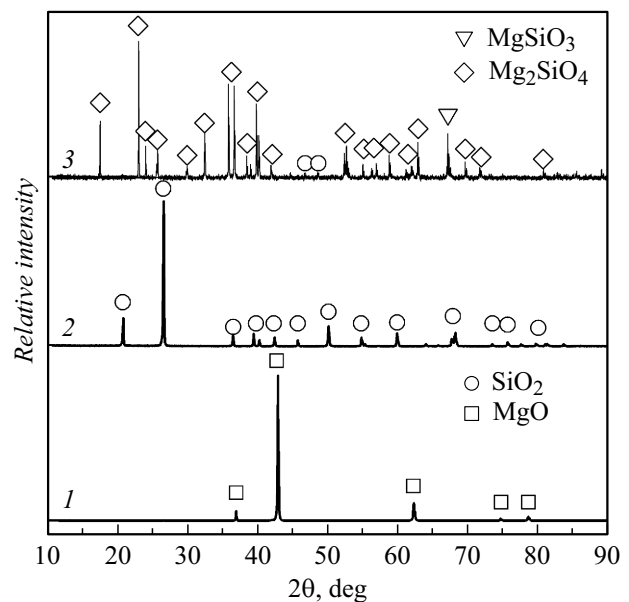


Рис. 1. Типичные рентгеновские дифрактограммы продукта изотермической реакции магнезита MgO (1), кварцевого песка SiO_2 (2) и продукта электродугового плазменного синтеза при стехиометрическом соотношении $\text{MgO}/\text{SiO}_2 \sim 1.34$ (3).

плотноструктурированных призматических агломератов. По результатам энергодисперсионного анализа (область спектра $130 \times 100 \mu\text{m}$) в составе магнезита доминируют O и Mg , а в составе кварцевого песка — Si , также присутствуют в количестве долей и единиц массовых процентов Al , Ca , Fe (рис. 2, d). По данным сканирующей электронной микроскопии, поверхность синтезируемого керамического образца представлена плотной упаковкой ромбододекаэдрических кристаллов размером $a = 240 \pm 10 \mu\text{m}$, $b = 180 \pm 20 \mu\text{m}$ (рис. 2, b). Согласно данным энергодисперсионного спектра с поверхности кристалла (область спектра $80 \times 75 \mu\text{m}$), элементный состав соответствует $\text{O} \sim 38.28 \text{wt.}\%$, $\text{Mg} \sim 32.49 \text{wt.}\%$, $\text{Si} \sim 29.23 \text{wt.}\%$, что характерно для фазы Mg_2SiO_4 (рис. 2, d). Полученные электронные снимки (рис. 2, c) поверхности скола синтезированного образца свидетельствуют о формировании плотного каркаса с четким линейным расположением сферических включений, в центре которых расположен рубец.

Энергодисперсионный спектр с поверхности сферических включений свидетельствует о доминировании $\text{Si} \sim 34.19 \text{wt.}\%$ по отношению к $\text{Mg} \sim 17.04 \text{wt.}\%$, что характерно для состава MgSiO_3 (рис. 2, d). Элементный состав фазы, равномерно обтекающей данные включения, соответствует $\text{Si} \sim 22.68 \text{wt.}\%$, $\text{Mg} \sim 32.29 \text{wt.}\%$, что типично для Mg_2SiO_4 . В обоих случаях присутствуют примеси Al , Ca , Fe , концентрация которых не превышает $2 \text{wt.}\%$, что обусловлено исходным содержанием используемых материалов. Отсутствие примесей на поверхности достигается за счет интенсивного

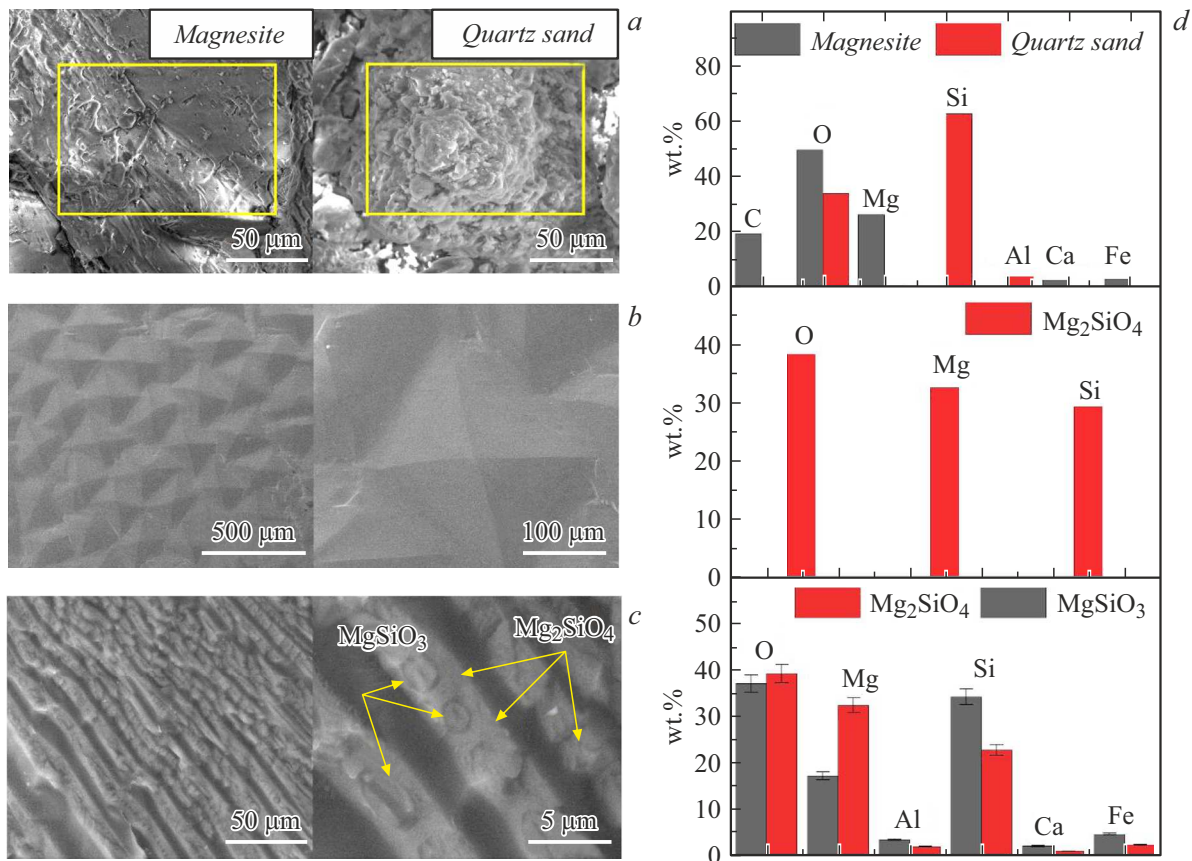


Рис. 2. Результаты сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. *a* — снимок поверхности частиц исходных материалов, *b* — снимок поверхности синтезированного керамического образца, *c* — снимок поверхности скола синтезированного керамического образца, *d* — соответствующие энергодисперсионные спектры.

влияния теплового потока от плазменной среды, что обеспечивает перегрев и частичное испарение примесей.

Таким образом, сформулирован следующий тезис физического процесса формирования керамических образцов системы MgO–SiO₂ при стехиометрическом соотношении MgO/SiO₂ ~ 1.34 из расплава, полученного в среде термической плазмы: процесс плавления в среде термической плазмы является инконгруэнтным, центром образования Mg₂SiO₄ выступает фаза SiO₂. Ионы Mg²⁺ диффундируют в поверхность SiO₂ за счет разности вязкостных сил (при температуре плавления $\eta_{\text{SiO}_2} = 10^6 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $\eta_{\text{MgO}} = 0.0573 \text{ Pa} \cdot \text{s}$), образуя первичную фазу MgSiO₃. Затем в направлении к центру SiO₂, когда осуществляется перегрев пограничного слоя (Mg₂SiO₄ → MgSiO₃ → SiO₂), за счет передачи тепла формируется фронт полиморфных превращений, вектор которого направлен к центру SiO₂. По мере того как большее количество Mg²⁺ проходит через поверхность SiO₂ и далее попадает в его ядро, со стороны поверхностного слоя MgSiO₃ протекает реакция образования фазы Mg₂SiO₄ за счет возрастания потенциала Mg в расплаве. В то же время образуется новый MgSiO₃ по направлению к ядру SiO₂. Наконец, SiO₂ полностью

переходит в фазу MgSiO₃ за счет непрерывной диффузии в жидкой фазе.

Анализ микротвердости шлифа синтезированного стеклокерамического образца показал, что наибольшая величина твердости составила $15.0 \pm 0.2 \text{ GPa}$ при средней в серии измерений величине 13.2 GPa . Такие величины твердости соответствуют стеклокерамическим образцам на основе системы MgO–SiO₂, полученным другими методами [11]. Следовательно, получаемый материал сравним и может рассматриваться как отличный вариант для разработки одного из экономичных огнеупорных материалов высокого качества.

В результате проведенных экспериментальных исследований показана возможность синтеза стеклокерамики системы MgO–SiO₂ из магнезита и кварцевого песка методом плазменной плавки. Согласно данным электронной микроскопии, в процессе кристаллизации расплава со скоростью $287 \pm 5 \text{ K/s}$ морфология поверхности представлена плотной упаковкой ромбододекаэдрических кристаллов Mg₂SiO₄ (отсутствует открытая пористость). При этом матрица характеризуется наличием плотного каркаса с четким линейным расположением сферических включений, соответствующих фазе MgSiO₃. В результате методом плазменной плавки

получена стеклокерамика с плотностью 3.56 g/cm^3 и микротвердостью до 15 ГПа. Полученные результаты представляют интерес для развития технологий синтеза стеклокерамических материалов.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Томского материаловедческого центра коллективного пользования, входящего в состав Томского регионального центра коллективного пользования Томского государственного университета.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке НИУ МГСУ в рамках конкурса 2022 г. на проведение фундаментальных и прикладных исследований (НИР/НИОКР) научными коллективами организаций-членов Отраслевого консорциума „Строительство и архитектура“ (договор № 6/К от 27.05.2022 г.) в целях исполнения Программы развития НИУ МГСУ на 2021–2030 гг. в рамках реализации Программы стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.P. Sahoo, S. Pradhan, J. Mukherjee, V.S. Rawat, *Opt. Laser Technol.*, **151**, 108050 (2022). DOI: 10.1016/j.optlastec.2022.108050
- [2] Y. Huh, K.J. Hong, M.S. Han, S. Kang, *Thin Solid Films*, **752**, 139258 (2022). DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139258
- [3] M. Nguyen, R. Sokolář, *Materials*, **15** (4), 1363 (2022). DOI: 10.3390/ma15041363
- [4] T. Gasparik, in *Phase diagrams for geoscientists* (Springer, Berlin–Heidelberg, 2003), p. 13–31. DOI: 10.1007/978-3-540-38352-9_2
- [5] N.G. Rudraswami, M.D. Suttle, Y. Marrocchi, S. Taylor, J. Villeneuve, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **325**, 1 (2022). DOI: 10.1016/j.gca.2022.03.015
- [6] I.B. Agama, G. Chazot, P. Kamgang, *Acta Geochim.*, **41** (1), 12 (2022). DOI: 10.1007/s11631-021-00513-y
- [7] А.Я. Пак, В.Е. Губин, Г.Я. Мамонтов, *Письма в ЖТФ*, **46** (14), 21 (2020). DOI: 10.21883/PJTF.2020.14.49661.18302 [A.Ya. Pak, V.E. Gubin, G.Ya. Mamontov, *Tech. Phys. Lett.*, **46** (7), 695 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020070226].
- [8] В.В. Шеховцов, О.Г. Волокитин, О.В. Матвиенко, *Изв. вузов. Физика*, **64** (8), 57 (2021). DOI: 10.17223/00213411/64/8/57 [V.V. Shekhovshov, O.G. Volokitin, O.V. Matvienko, *Russ. Phys. J.*, **64**, 1443 (2021). DOI: 10.1007/s11182-021-02477-1].
- [9] Н.А. Митина, В.А. Лотов, *Новые огнеупоры*, № 6, 53 (2017). [N.A. Mitina, V.A. Lotov, *Refract. Industr. Ceram.*, **58** (3), 331 (2017). DOI: 10.1007/s11148-017-0105-0].
- [10] U. Nurbaiti, T. Darminto, M. Zainuri, S. Pratapa, *Ceram. Int.*, **44** (5), 5543 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.12.198
- [11] G.A. Khater, E.M. Safwat, *J. Non-Cryst. Solids*, **563**, 120810 (2021).