

А.М. Игнатова

Пермский государственный технический университет

ПРАВИЛА УПРАВЛЕНИЯ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ МАТЕРИАЛА КАМЕННОГО ЛИТЬЯ

Ставится цель разработки основных правил управления структурой силикатов применительно к каменному литью, а соответственно, и его физико-химическими свойствами, на основании исследований кристаллохимической систематики силикатов и теории пространственной решетки. Представлено четыре основных правила и их теоретическое обоснование, приведена сводная таблица по результатам исследования.

Каменное литье как продукт переплавки горных пород (в основном магматического, осадочного и метаморфического происхождения) и техногенных отходов различных производств (доменные шлаки, топливные золы, отвалы обогатительных производств и т.д.) является материалом на основе силикатов. При затвердевании каменное литье способно образовывать стеклообразное строение или строение с различной степенью кристаллизации (стеклокристаллическое, слюдокристаллическое).

Кристаллическое состояние силикатов представляет особенный интерес, так как именно в этом состоянии определяются практически все структурно-зависимые рабочие и технологические свойства каменного литья. Исследования в области минералогии силикатов неразрывно связаны с исследованиями по кристаллографии. При этом устанавливаются взаимосвязи между свойствами кристаллического вещества и его химическим составом, а также общие принципы, управляющие соотношениями между морфологическими, физическими и химическими результатами кристаллографических исследований.

На настоящее время достаточно полно разработана кристаллохимическая систематика силикатов и сложились представления о принципах строения и образования различной структуры силикатов и химических соединений на их основе. Несмотря на это, пока не в полном объеме известны закономерности, устанавливающие связь структуры материала каменного литья как силикатного материала с его рабочими и технологическими свойствами. Проблема управления свойствами каменного литья через кристаллическое состояние силикатов и вывода их свойств на основании теории пространственной решетки является актуальной.

Целью настоящей работы является разработка основных правил управления структурным миром силикатов применительно к каменному литью, а соответственно, и его физико-химическими свойствами, на основании исследований кристаллохимической систематики силикатов и теории пространственной решетки.

Силикаты при обычных температурах и давлениях, как показывает симметричная статистика минералов, относятся к низкосимметричным минералам, т.е. минералам низшей категории – триклинных, моноклинных и ромбических сингоний (табл. 1).

Таблица 1

Распределение минеральных видов по их симметрии

Сингония	Все минералы	Оксиды	Сульфиды, арсениды	Карбонаты	Силикаты
Триклинная и моноклинная	37,9	13,4	22,0	33,3	55,0
Ромбическая	23,0	19,1	24,9	25,7	17,8
Тетрагональная	9,5	19,7	9,8	5,1	6,3
Тригональная	9,9	8,3	11,1	19,2	6,9
Гексагональная	7,4	10,2	7,9	12,8	7,1
Кубическая	12,3	29,3	24,3	3,9	6,9

Кристаллические структуры силикатов принято рассматривать как структурные модели из атомов или ионов, как соприкасающиеся сферы с характерным радиусом, построенные по принципу плотнейшей анионной упаковки, в которой катионы заполняют пустоты в соответствии со своим размером. Принципы построения силикатных структур основаны на способности катиона кремния входить в тетраэдрическую координацию с четырьмя анионами кислорода, чему благоприятствует отношение ионных радиусов $R_{Si}: R_O = 0,28$ (табл. 2). Следовательно, тетраэдрический комплексный анион $[SiO_4]^{4-}$ (с четырьмя отрицательными зарядами) представляет собой стереометрическую единицу, лежащую в основе всех обычных силикатных структур.

В наиболее распространенных классификациях силикатов при обычных температурах и давлениях в качестве определяющего параметра используется тип сочленения $[SiO_4]$ -тетраэдров, а именно сочленение через вершины тетраэдров (при высоких давлениях сочленение возможно и по ребрам, и по плоскостям тетраэдров). В связи с этим принципом различают изолированные и сложные конфигурации следующих комплексных групп кремнийкислородных сочленений и соответственно им – типов структурных мотивов (рис. 1):

– $[SiO_4]^{4-}$ – тетраэдрический комплексный анион с четырьмя отрицательными зарядами, островковый мотив;

– $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ – двойной (диортогруппа) тетраэдрический комплексный анион с шестью отрицательными зарядами, образованный с помощью одного аниона кислорода («мостика») в одной из вершин: линейный двойной тетраэдрический мотив;

– $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ – тройной кольцеобразный комплексный анион с тремя мостиками из ионов кислорода и шестью отрицательными зарядами: тройной кольцеобразный мотив;

– $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ – кольцеобразный комплексный анион, состоящий из четырех кремнекислородных тетраэдров с четырьмя мостиками из ионов кислорода и восьмью отрицательными зарядами: четверной кольцеобразный мотив;

– $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$ – шестерной комплексный анион, с шестью ионами кремния и мостиками из ионов кислорода и двенадцатью отрицательными зарядами: шестерной кольцеобразный мотив;

– $[\text{Si}_5\text{O}_{16}]^{12-}$ – комплекс из центрального тетраэдра $[\text{SiO}_4]$ с четырьмя связанными с ним такими же группами с двадцатью отрицательными зарядами: четверной кольцеобразный мотив с занятым центром;

– $[\text{SiO}_3]_{\infty}$ – бесконечная цепочка непрерывно связанных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, при этом осуществляется повторное образование кислородных мостиков вдоль некоторой линии, соединяющих два конечных иона кислорода, с тремя отрицательными зарядами в каждом звене, отвечающими свободным валентностям тех атомов кислорода, которые находятся не в общих вершинах: бесконечный цепочнообразный мотив;

– $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$ – две цепочки $[\text{SiO}_3]_{\infty}$ связаны друг с другом боковыми мостиками из кислородных анионов, в результате получается бесконечная двойная цепочка с шестью отрицательными зарядами в каждом звене, отвечающими свободным валентностям тех атомов кислорода, которые находятся не в общих вершинах: бесконечный двойной цепочный мотив, или ленточный мотив;

– $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}$ – двумерная сетка, содержащая гексагональное кольцо из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, связанных друг с другом по каждому направлению, только два отрицательных заряда ионов кислорода в каждом отдельном анионе действуют как химически валентные: тройной бесконечный цепочный мотив (или слой), пластинчатый мотив;

– $[\text{SiO}_4]_{\infty}$ – тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ скомбинированы по всем пространственным направлениям, при этом все ионы кислорода служат структурными мостиками: каркасный мотив, или сотовый мотив.

Образование структур с отдельными тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$ (с островным расположением) и полимеризация более сложных форм, цепочек, двух- и трехмерных сеток тесно связаны с физико-химическими условиями самого процесса кристаллизации. В процессе равновесной кристаллизации ранние кристаллические выделения обогащены силикатами с единичными тетраэдрами

[SiO₄], образующими в структуре островные мотивы. При понижении температуры из-за избытка катионов в расплаве число анионов кислорода становится недостаточным для насыщения всех катионов.

Отношение количества ионов кислорода к ионам кремния в расплаве в процессе равновесной кристаллизации изменяется, в комплексных анионных радикалах оно колеблется в пределах 4–2. Числовые выражения отношения в этих пределах соответствуют различным типам структур силикатов, значение отношения O/Si и соответствующие этому отношению структуры представлены в табл. 2.

В результате понижения числового отношения ионов кислорода к ионам кремния несколько тетраэдров объединяются в структурную единицу при помощи образующихся кислородных мостиков (кольцевые мотивы). Таким образом, при понижении температуры развиваются цепочные структуры, а также образуются двумерные сетки. На завершающем этапе кристаллизации возникают каркасы. При быстром падении температуры в этих трехмерных аранжировках скорость атомных перераспределений становится слишком малой для образования правильной кристаллической формы. Так именно и образуются не полностью упорядоченные каркасы, характерные для структур переохлажденных стекол. Затвердеванием процесс кристаллизации завершается.

Таблица 2

Систематизация комплексных кремнекислородных анионов в зависимости от соотношения O/Si

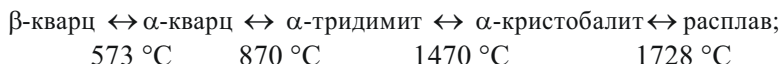
O/Si	Формула и сочетания анионов	Максимальный заряд аниона	Заряд на один атом кремния	Тип минерала и формула
4	[SiO ₄], тетраэдр	-4	-4	Оливин, (Fe, Mg) ₂ [SiO ₄]
3,5	[Si ₂ O ₃], сдвоенный тетраэдр	-6	-3	Окерманит, Ca ₂ Mg [Si ₂ O]
3	[Si ₃ O ₉], кольцо	-6	-2	Бенитоит, BaTi [Si ₃ O ₉]
3	[Si ₆ O ₁₈], кольцо	-12	-2	Берилл, Be ₂ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈]
3	[Si ₄ O ₉] _n , цепочка	-2n	-2	Диопсид, CaMg [Si ₄ O ₆]
2,75	[Si ₄ O ₁₁] _n , лента	-6n	-1,5	Тремолит, Ca ₄ Mg ₅ [Si ₄ O ₁₁] (OH) ₂
2,5	[Si ₂ O ₅] _n , слой	-2n	-1	Гальк, Mg ₃ [Si ₂ O ₅] ₂ (OH) ₂
2	[(Al _x Si _{n-x})O _{2n}], каркас	-	-	Альбит, Na [Si ₃ AlO ₈]
2	[SiO ₂]	-	-	Кварц, [SiO ₂]

Изученные закономерности формирования структуры в процессе кристаллизации позволяют сформулировать *первое правило* получения заданной структуры каменного литья. Управляя тремя параметрами: температурой,

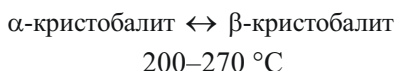
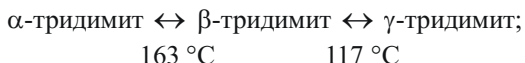
скоростью охлаждения и временем кристаллизации – можно зафиксировать требуемую структуру каменного литья в твердом состоянии.

Соединение SiO_2 , составляющее основу всех силикатов, и каменного литья в том числе, проявляет сильно развитый полиморфизм. Полиморфизм – это явление образования одним и тем же веществом модификаций с различными структурами и свойствами под воздействием различных физико-химических процессов. Все полиморфные модификации имеют одинаковый химический состав, но различную структуру. Известно 10 полиморфных модификаций SiO_2 :

– высокотемпературные:



– низкотемпературные:



Условия существования всех указанных модификаций кремнезема отмечены на диаграмме фазовых равновесий диоксида кремния (рис. 2).

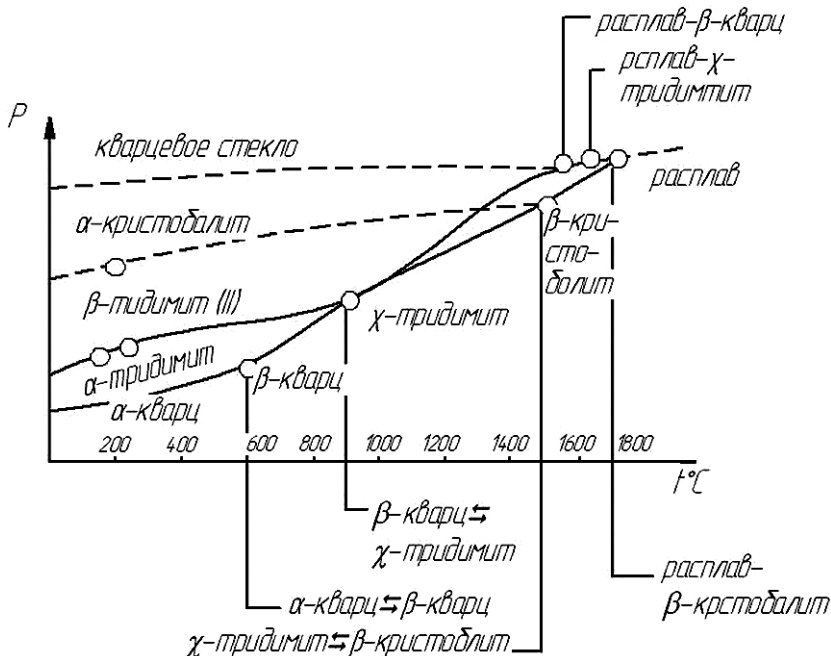


Рис. 2. Диаграмма фазовых равновесий диоксида кремния

Суть полиморфных превращений в силикатах заключается в том, что при кристаллизации угол между соседними тетраэдрами в зависимости от температуры изменяется. Каждому значению этого угла соответствует своя полиморфная модификация кремнезема. Низкотемпературным полиморфным модификациям соответствует угол 144° , а структуре кристобалита – 180° . Столь значительная разница в величине угла сильно сказывается на коэффициенте термического расширения. Кроме того, все полиморфные превращения протекают в течение определенного времени, при форсированном охлаждении многие из них не успевают завершиться, в силу чего возникают сильные внутренние напряжения, и резкое смещение или полиморфное перестроение способно привести к трещинам и разрушению материала.

Оценив явление полиморфизма в каменном литье, можно сформулировать **второе правило** формирования структуры каменного литья: с помощью полиморфных превращений можно снизить коэффициент температурного расширения каменного литья до нуля.

Разнообразие структур каменного литья увеличивается еще и за счет явления изоморфизма. Изоморфизм – явление сходства структур веществ, обладающих несколько разным химическим составом. Изоморфные вещества обнаруживают весьма характерное свойство, заключающееся в способности при совместной кристаллизации из так называемых твердых растворов или расплавов образовывать вполне однородные кристаллы с переменным содержанием исходных компонентов, т.е. замещать друг друга в одних и тех же позициях кристаллической структуры. Главное условие изоморфизма – близость размеров атомов или ионов. В каменном литье катионом, способным изоморфно замещать кремний в тетраэдре, является Al^{3+} , так как его ионный радиус близок к ионному радиусу Si^{4+} .

Катион Al^{3+} крупнее катиона Si^{4+} , поэтому в силикатах Al^{3+} встречается по отношению к кислороду как в тетраэдрической координации $[AlO_4]$ (замещая Si^{4+} , входит в состав кремнекислородного мотива), так и в октаэдрической координации $[AlO_6]$ (находится вне кремнекислородного мотива). Al^{3+} может также частично входить в кремнекислородный мотив, а частично находится вне его. Группа $[AlO_4]$, однако, вносит в единицу структуры добавочный отрицательный заряд, так как Al^{3+} , занимая место Si^{4+} , насыщает только три, а не четыре свободные валентности кислорода, вследствие чего остается один свободный отрицательный заряд. Таким образом, в образовавшихся силикатах $[(Al, Si)O_4]_\infty$ один щелочной ион, например Na^+ , может всегда войти вместе с одним ионом Al^{3+} для нейтрализации полной структуры. Кубический α -карнегит ($NaAlSiO_4$) имеет кристаллическую структуру, совершенно точно совпадающую со структурой α -кристобалита. Данное явление наблюдается в структурах диортосиликатов. В кольцевых структурах

возможно замещение $[\text{SiO}_4]$ на $[\text{AlO}_4]$, при этом образуются новые комплексы, состоящие как из $[\text{SiO}_4]$, так и из $[\text{AlO}_4]$.

Явление изоморфизма позволяет соединять кремнекислородные мотивы в сложные комплексные соединения, причем даже в отсутствие других катионов. В этом случае произойдет чередование тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и октаэдров $[\text{AlO}_4]$. Октаэдрический или тетраэдрический тип координации в данном случае будет зависеть от отношения ионных радиусов, соответствие типа координационных типов от отношения ионных радиусов и координационного числа представлено в табл. 3.

Таблица 3

Координационные числа и координационные конфигурации как функции отношений ионных радиусов

Координационное число	Тип координации	Отношение ионных радиусов
2	Гантель	$<0,15$
3	Треугольник	$0,15-0,22$
4	Тетраэдр	$0,22-0,41$
6	Октаэдр	$0,41-0,73$
8	Куб	$0,73-1,37$

Явление изоморфизма в каменном литье позволяет нам вывести **третье правило**: с помощью явления изоморфизма можно чередовать тетраэдрические и октаэдрические структурные мотивы в каменном литье и получать сложные комплексные соединения.

В состав каменного литья, кроме катионов кремния, входят ионы щелочных (Na, K), щелочноземельных (Mg, Ca), переходных (Fe, Mn, Ti, Zr и др.) металлов, они, как правило, крупнее иона кремния и в кремнекислородные мотивы не входят, а располагаются вне его. Катионы щелочных металлов Na^+ , K^+ в разы превосходят катион кремния по размерам, не так давно было установлено, что в силикатах, в составе которых присутствуют такие крупные катионы, устанавливается такая структурная единица, как диортогруппа $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, она представляет собой два связанных между собой по вершинам тетраэдра. Это позволило говорить о приспособляемости кремнекислородных ионов к катионным мотивам. Именно за счет приспособляемости относительно небольшие катионы (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}) располагаются в каменном литье среди ортотетраэдров, а крупные катионы – среди диортогрупп. Когда в каменном литье основной структурный мотив представлен тетраэдром $[\text{SiO}_4]$, оно имеет общее ребро октаэдром относительно небольшого катиона, если доминирующий мотив в каменном литье представлен $[\text{Si}_2\text{O}_7]$, то вершина этого мотива опирается на ребра полиэдров более крупных катионов.

Таблица 4

Сводные данные о структуре, свойствах и способствующих им добавок в каменном литье

Тип соединения кремнекислородных тетраэдров	Стеклообразная	Стеклокристаллическая	Слодокристаллическая	Структурообразующая добавка для каменного литья	Свойства	
					Рабочие	Технологические
Островная	+	Представлена кристаллитами	-	Na ₂ O, K ₂ O, FeO,	Высокая твердость (8–9 по Моосу), высокая хрупкость, низкая кислотостойкость	Высокая жидкотекучесть
Кольцевая	+		-	CaO	Высокая твердость (7,5–8 по Моосу), высокая хрупкость, средняя кислотостойкость, низкая щелочестойкость, высокий коэффициент температурного расширения	Возможно создать условия самораспада
Цепочная	+	+	-	MgO MnO	Средний показатель твердости (5–6 по Моосу), обладает низким коэффициентом температурного расширения, а значит, повышенной термостойкостью	Удовлетворительные показатели жидкотекучести, расслоенность в расплавленном состоянии
Ленточная	+	+	-	TiO ₂ , Cr ₂ O ₃	Те же, однако термостойкость выше	Те же
Слоистая	-	+	+	Фториды щелочных металлов, например KF	Обладает небольшой твердостью, проявляет высокую устойчивость к перепадам температур, а также проявляет термостойкость Ясно выраженная спайность минералов, способны легко раскалываться по плоскостям, параллельным плоскости кремнекислородных слоев	Легко обрабатывается режущим инструментом
Каркасная	-	+	+	Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	Из всех силикатов обладает наименьшей твердостью, но повышенной химической стойкостью и, скорее всего, низким коэффициентом температурного расширения	Не установлены

Кроме катионов металла, в состав каменного литья могут входить анионы O^{2-} или $(OH)^-$. Таким образом, небольшие катионы алюминия и кремния размещаются в тетраэдрических позициях, более крупные катионы – в октаэдрических, в силу этого в структуре каменного литья образуются чередующиеся слои, которые соединяются между собой посредством свободных анионов, образуя двух- и трехслойные пакеты. В двухслойном пакете, называемом каолинитовым, объединяется один тетраэдрический и один октаэдрический слой (1:1). В трехслойном пакете, соответствующем слоистому строению, октаэдрический слой зажат между двумя тетраэдрическими (2:1).

Опираясь на изученный характер расположения катионов в структуре каменного литья, можно сформулировать *четвертое правило* формирования его структуры: в зависимости от размеров катионов, входящих в состав каменного литья, устанавливается последовательность расположения бесконечных структурных мотивов и форма их соединения.

Таким образом, на основе изученной кристаллохимической систематики силикатов сформулированы основные правила формирования структуры каменного литья:

1. Управляя тремя параметрами: температурой, скоростью охлаждения и временем кристаллизации, – можно зафиксировать требуемую структуру каменного литья в твердом состоянии.

2. С помощью полиморфных превращений кремнезема можно снизить коэффициент температурного расширения каменного литья до нуля.

3. С помощью явления изоморфизма можно чередовать тетраэдрические и октаэдрические структурные мотивы в каменном литье и получать сложные комплексные соединения.

4. В зависимости от размеров катионов, входящих в состав каменного литья, устанавливается последовательность расположения бесконечных структурных мотивов и форма их соединения.

Учитывая основные правила формирования структуры, нами составлена сводная систематика строения силикатов, природных минералов, обладающих данным строением, и на основании сопоставления этих данных выявлены рабочие и технологические свойства каменного литья в зависимости от его структуры (табл. 4).

Получено 5.05.2010