

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

М.И. Рыщенко, Л.А. Михеенко, Л.П. Щукина, А.А. Батурич

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Использование традиционных фильтрующих материалов из бумаги, угля и керамики для очистки сред в химической, пищевой и медицинской промышленности зачастую ограничено ввиду их недостаточно высокой механической прочности, термостойкости и химической устойчивости. В этом смысле более надежными являются стеклокристаллические пористые материалы, сочетающие положительные качества ситаллов и фильтрующих керамических материалов.

Авторами ранее проводились исследования по получению стеклокристаллических материалов с проницаемой структурой, которые могут быть использованы в качестве фильтров многократного использования. В результате был предложен способ их получения [1,2], основанный на порошковой ситальной технологии (рис. 1). В качестве сырьевых материалов были использованы песок, каолин, мел, мраморная крошка, цинковые белила, оксид магния технический, борная кислота, кальцинированная сода, углекислый стронций.

Теоретической основой получения пористых стеклокристаллических материалов является метод направленной кристаллизации стекол соответствующего химического состава. В разработанных материалах предусматривалось получение кристаллических фаз диопсида $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ и цинкового петалита $\text{ZnAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$, которые способны придать материалам на их основе комплекс высоких эксплуатационных свойств. При разработке составов модельных стекол учитывалась стехиометрия синтезируемых фаз.

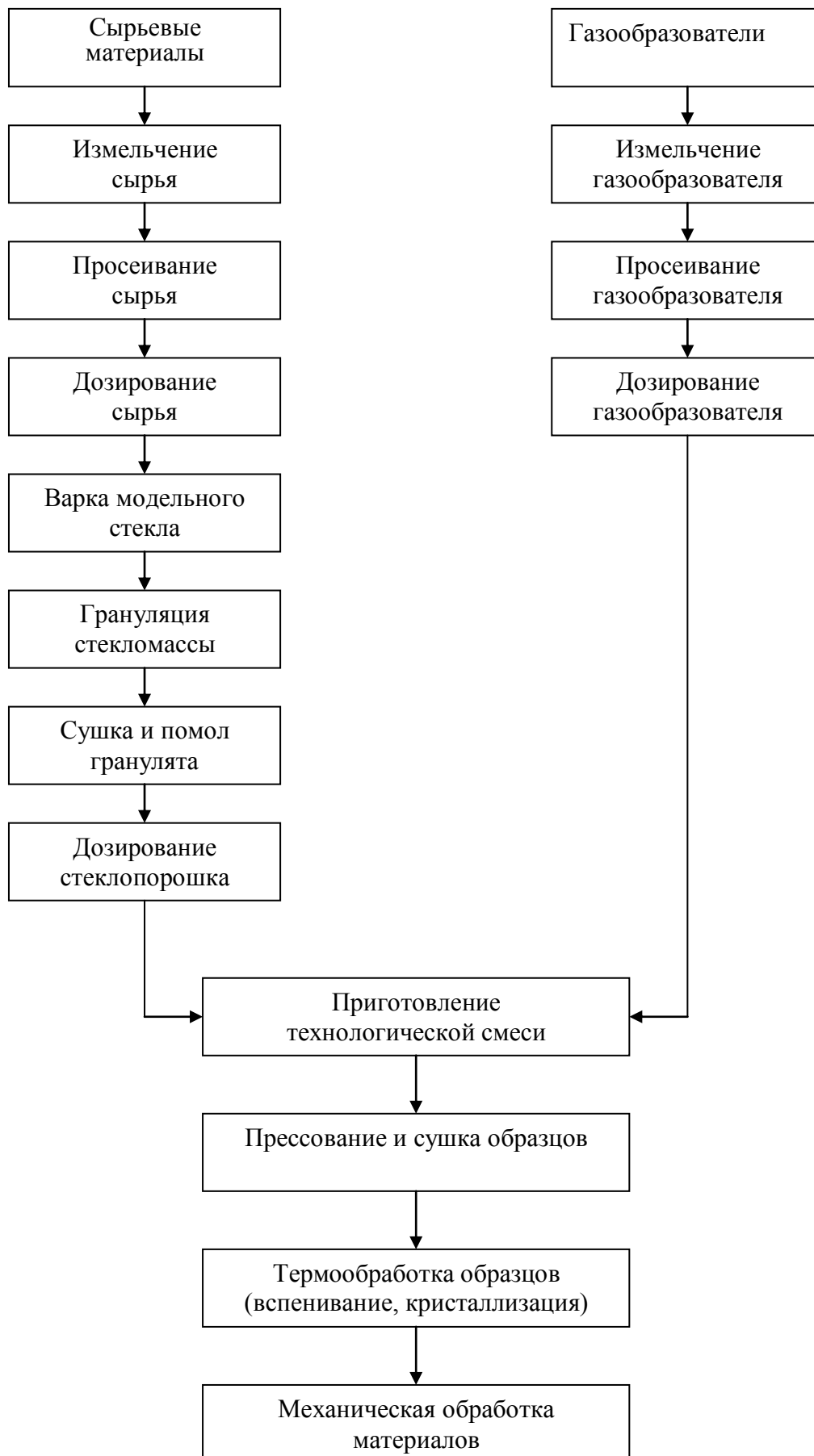


Рис. 1. Технологическая схема получения пористых стеклокристаллических материалов

Методом рентгенофазового анализа полученных стеклокристаллических материалов установлено присутствие в них таких кристаллических фаз, как диопсид, ганит $ZnAl_2O_4$, β -кварц и еще одна фаза (назовем фазу-х) - предположительно, цинковый петалит. Следует отметить, что наличие последнего соединения в материале является весьма желательным, поскольку Zn-петалит характеризуется собственным нулевым значением температурного коэффициента линейного расширения и, в силу этого, способен значительно повысить устойчивость материалов к термическим нагрузкам, что существенно для фильтров, регенерируемых способом прокаливания. Однако идентификация этого соединения методом РФА оказалась затруднительной по причине отсутствия в литературе данных об его межплоскостных расстояниях. В то же время известно, что по структуре цинковый петалит подобен литиевому петалиту и так же, как последний, способен образовывать твердые растворы с β -кварцем [3]. На основании этих литературных данных, а также собственных рентгенографических исследований, показавших наличие фазы-х при некотором отклонении значений межплоскостных расстояний β -кварца от стандартных, мы предположили, что фазой-х является именно цинковый петалит.

С целью разностороннего рассмотрения вопроса о наличии в синтезированных материалах фазы цинкового петалита в качестве одного из прочих доказательных методов был применен рентгенофлуоресцентный анализ. Этот метод реализуется с помощью оригинального анализатора материалов «Спрут», который разработан на кафедре физики металлов и полупроводников НТУ «ХПИ» и предназначен для неразрушающего элементного анализа материалов по спектрам рентгеновской флуоресценции. Прибор аттестован Госстандартом Украины как средство измерения и внесен в Государственный реестр продукции, выпускаемой в Украине (№ У703-96).

Физический принцип рентгенофлуоресцентного анализа заключается во взаимодействии первичного рентгеновского излучения с атомами облучаемой пробы, при котором из внутренних электронных оболочек

выбиваются электроны. Возникающие при этом вакансии заполняются электронами, переходящими из вышележащих уровней. При этом излучаются рентгеновские кванты с энергией E_i , равной разности энергий соответствующих электронных уровней, причем в нашем случае численное значение энергии постоянно и равно 35 В. Величина E_i является характеристической для возбуждаемого элемента и ее можно использовать для качественного анализа. Количество испускаемых квантов с энергией E_i пропорционально концентрации, что является информацией для количественного анализа. Следует также отметить, что в основе рентгенофлуоресцентного анализа лежит поэлементное разложение излучения в вакууме с диапазоном исследуемых элементов от Na (11) до U (92).

Методика измерения состоит в том, что проба облучается спектром рентгеновской трубки и испускает флуоресцентное излучение, которое содержит наборы квантов с различными E_i . Для выделения каждого такого набора из общего потока применяется либо энергетическая дисперсия, либо резонансное отражение от кристалла. Однако приборы с энергетической дисперсией не могут быть признаны средством измерения многокомпонентных систем, какими и являются исследуемые нами материалы, из-за низкого энергетического разрешения, малого диапазона линейности регистрирующей аппаратуры и высокого уровня фона. В кристалл-дифракционной методике (резонансное отражение от кристалла) применяются две рентгенооптические схемы: Брэгга-Соллера и Иоганссона с фокусирующим кристаллом. Важным преимуществом схемы “Спрут” (Брэгга-Соллера) по сравнению с классической схемой Иоганссона является отсутствие фона на малых углах отражения от кристалла-анализатора. Этот фон делает крайне затруднительным измерение спектральных линий с $\lambda \leq 8 \cdot 10^{-11}$ м на стандартных кристаллах-анализаторах и не позволяет применить для измерения элементов III периода таблицы Менделеева (Mg, Al, Si, P, S и др.) новые рентгенооптические элементы с огромными коэффициентами отражения. Замена стандартных кристаллов этими новыми

элементами позволила в 5-7 раз повысить скорость счета линий K_{α} элементов III периода при высокой их контрастности [4].

Как уже отмечалось выше, акцентом рентгенофлуоресцентного анализа в данной работе являлась попытка доказать наличие фазы цинкового петалита в разработанных материалах. Для этого были исследованы интенсивности линий цинка, алюминия, кремния, т.е. элементов, входящих в состав интересующей нас фазы. Следует отметить, что для каждого из приведенных элементов существует 100 %-ный эталон с максимальной интенсивностью линии. У цинка эталонная интенсивность составляет 69000 импульсов в секунду (имп/с), у алюминия – 2800 имп/с, у кремния – 5000 имп/с. В таблице приведены экспериментально снятые интенсивности характеристических линий Zn, Al, Si в материалах разных составов, отличающихся друг от друга различным содержанием оксидов цинка, алюминия и кремния.

Т а б л и ц а

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа материалов

Элемент	Интенсивности линий элементов для разных составов и эталонов, имп/с						100 % эталон
	П-50	П-70	ПД-15-35	ПД-35-15	ПД-25-45	ПД-45-25	
Цинк	8459	11854	2539	5920	4237	7618	69000
Алюминий	107	150	32	75	54	97	2800
Кремний	1380	1292	906	991	1226	1311	5000

На основании данных таблицы были рассчитаны массовые количества (%) оксидов цинка, алюминия и кремния, которые соответствовали их содержанию в составах модельных стекол. Незначительные отклонения фактического содержания оксидов от заданного объясняется взаимным влиянием химических элементов при реализации методики. Таким образом, проведенный рентгенофлуоресцентный анализ позволил установить количественные соотношения оксидов цинка, алюминия и кремния (1:1:8 соответственно), которые практически соответствуют стехиометрии

цинкового петалита, заложенной в химические составы на стадии их разработки.

Дополнительным доказательством присутствия в исследуемых материалах Zn-петалита явилось изучение их структуры с использованием прямого метода электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп-микроанализатор РЭММА-101А). На рис. 2 представлены микро- снимки образцов синтезированных стеклокристаллических материалов, которые были получены в интервале температур 720-780 °С по скоростному режиму термообработки как с использованием газообразователей, так и без них.

На рис.2 (а-г) представлено беспористое закристаллизованное стекло состава ПД-45-25, в котором при увеличении в 450 и 600 раз можно увидеть отдельные кристаллические новообразования. Рентгеновский микроанализ позволил установить присутствие в отдельных кристаллах таких элементов, как Zn, Al, Si, причем кремний, судя по интенсивности его пика на характеристических спектрах, находится в преобладающем количестве. Эти данные с учетом предыдущих результатов рентгенофазового анализа могут свидетельствовать о наличии твердого раствора на основе β -кварца с растворенной в нем фазой, которая, по всей вероятности, и является цинковым петалитом.

На рис. 2 (д) представлена поверхность пористого стеклокристаллического материала состава ПД-45-25. Из снимка видно, что поверхность синтезированного материала характеризуется равномерной открытой пористостью с размером пор от 10^{-4} до $7 \cdot 10^{-4}$ м. В межпоровом пространстве (рис.2(е)) наблюдаются обширные области кристаллизации с небольшими прослойками остаточной стеклофазы, причем рентгеновский микроанализ закристаллизованных областей также установил присутствие в них микроучастков, содержащих Zn, Al и Si.

Рис. 2 (ж) позволяет подробно рассмотреть и изучить сложную пористую структуру материала состава П-70 в объеме. Материал равномерно

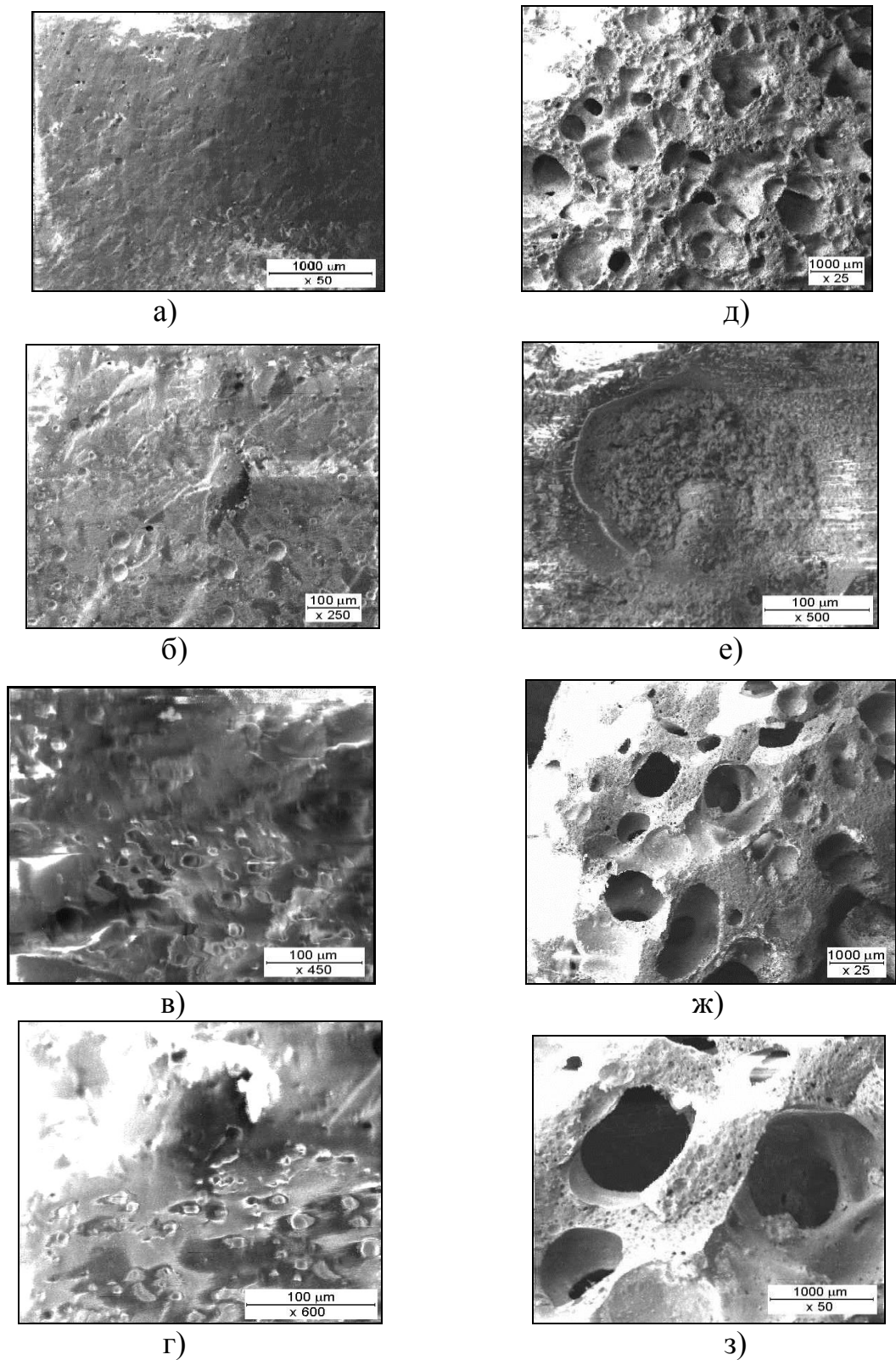


Рис.2. Электронные микроснимки стеклокристаллических материалов *a, б* – закристаллизованное модельное стекло состава ПД-45-25; *в, г* – кристаллические новообразования в стекле состава ПД-45-25; *д* – поверхность пористого стеклокристаллического материала состава ПД-45-25; *е* – участок поверхности пористого стеклокристаллического материала состава ПД-45-25; *ж, з* – поперечный срез пористого стеклокристаллического материала состава П-70

пронизан порами ($d = 10^{-3}$ м), также интенсивно поризованы и межпоровые перегородки ($d = 5 \cdot 10^{-5}$ м). Рис. 2 (з) представляет увеличенное изображение предыдущего образца, где наглядно прослеживается сообщающаяся структура пористого пространства.

Аналогичному комплексному исследованию с применением рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов и электронной микроскопии были подвергнуты образцы всех материалов, приведенных в таблице. Результаты этих взаимодополняющих исследований согласованно свидетельствуют о наличии твердого раствора β -кварца и Zn-петалита в фазовом составе материалов. На приведенных микроснимках образцов отчетливо видна структура с равномерно распределенными сообщающимися порами, что позволяет рекомендовать разработанные нами стеклокристаллические материалы в качестве фильтров для очистки различных сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыщенко М. И., Михеенко Л. А., Федоренко Е. Ю. Разработка технологических параметров получения пеноситаллов с использованием термического анализа // Вопросы химии и химической технологии. – 1999. – № 2. – С. 29-30.
2. Рищенко М. І., Міхеєнко Л. О., Щукіна Л. П. Технологія закристалізованих поруватих матеріалів, що містять в якості основних фаз діюксид, сподумен та ганіт // Сб. науч. трудов ОАО «УкрНИИОгнеупоров им. А. С. Бережного». – 2001. – № 101. – С. 165-168.
3. Стрнад З. Стеклокристаллические материалы / ред. Б. Г. Варшала. – Москва : Стройиздат, 1988. – 256 с.
4. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях : сб. науч. тр. / пер. с нем., ред. Х. Эрхардт. – Москва : Металлургия, 1985. – 256 с.