

УДК 666.3 : 666.651.2 : 549.623.8

В.И.ВЕРЕЩАГИН

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ДЕЙСТВИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК В СИЛИКАТНЫХ И ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Обобщены результаты исследований по модифицирующему действию малых количеств добавок (до 1 мол.% на синтез, спекание, структуру и свойства кристаллических фаз и материалов системы $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ и других оксидных систем). Предложены физико-химические критерии оценки и прогнозирования действия добавок, включающие термодинамический критерий - отношения величин свободной энергии образования оксидов и кристаллохимические критерии - относительная разница радиусов и зарядов ионов. Приведены примеры практического использования промежуточной системы критериальной оценки модифицирующего действия добавок в силикатных и оксидных системах при получении керамики и керамических пигментов

Исследованиями отечественных и зарубежных ученых в 1960 – 1980 годах (А.С.Бережной, П.П.Будников, Н.М.Павлушкин, Д.И.Полубояринов, С.Г.Тресвятский и др.) установлено влияние добавок в количествах 0,5 – 5,0 мол.% на синтез и спекание кристаллических фаз в оксидных системах. При этом опубликованные результаты в ряде случаев были противоречивы и не позволяли установить общей закономерности.

Исследованиями автора по модифицированию добавками керамических материалов системы « $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ » установлено различие в действии микродобавок (0,1 – 1,0 мол.%) и макроколичеств добавок (1,0 – 10,0 мол.% и более) в оксидных системах. При этом установлено, что в большинстве случаев действие добавок в микроколичествах более эффективно, чем тех же добавок в макроколичествах, далее микродобавки влияют не только в системах простых оксидов (анион O^{2-}), но и в силикатах, в которых характерны сложные анионные группы от $[SiO_4]^{4-}$ до $[Si_xO_y]^{z-}$ образующихся в результате полимеризации тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$ в одном, двух и трех направлениях [2 – 7]. Установленные факты позволили разработать ряд составов и способов получения керамических материалов с кристаллическими фазами системы « $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ » [7 – 12].

По результатам исследования модифицирования микродобавками фаз системы « $MgO - Al_2O_3$ » установлено ряд закономерностей от соотношения радиусов катионов добавки и модифицируемого оксида и от разницы электроотрицательностей атомов добавки и модифицируемого оксида (табл. 1).

Таблица 1

Характеристика зависимостей эффективности добавок в системе $MgO - Al_2O_3$ от их природы

№	Фазы системы	Физико-химические процессы	Интервал температур, °С	Исследование добавки		Диапазон эффективных концентраций, ат.%	Характер зависимости
				Инертные и пассиваторы	Активаторы		
	1	2	3	4	5	6	7
1	$\gamma-Al_2O_3$ $\chi-Al_2O_3$	Образование $\alpha-Al_2O_3$	950 – 1300	Ni, Be, B, Sc, Ce, Br, Th, Co	V, Mn, Mo, La, Co, Mg, Zn, Zr, Cr	0,1 – 1,0	Усиление эффекта с уменьшением разницы радиусов катионов добавки и Al
2	$MgO + Al_2O_3$	Синтез $MgAl_2O_4$	950 – 1400	B, Zr, Ba	Be, Sr, Sc, Y, La, Hf, Th	0,1 – 0,8	Усиление эффекта с уменьшением произведения $Z \cdot r$ в группах добавок

натяжения по механизму зернограничного проскальзывания на начальных стадиях спекания. На завершающих стадиях спекания в этом случае более интенсивнее должен быть процесс зернограничной диффузии. Частичное растворение добавок в решетке спекаемого оксида активизирует процесс объемной диффузии, что подтверждается снижением энергии активизации под действием добавок как на начальных стадиях, так и на завершающих стадиях спекания.

Проверка предложенного метода оценки вероятной эффективности добавок для других оксидов подтвердила эффективность добавок Ca^{2+} , Mn^{2+} , Y^{2+} , Cr^{3+} , в диоксиде циркония (ZrO_2); Ca , Mn^{4+} , Cu^{2+} , V^{3+} , в диоксиде олова (SnO_2). Для спекания Y_2O_3 прогнозируется эффективность добавок Be^{2+} , Ce^{4+} , Ta^{5+} . По таким диаграммам, как и по диаграмме Тресвятского-Лопато, оценивается характер взаимодействия добавки с модифицируемым оксидом. По мере увеличения разницы радиусов катионов происходит уменьшение растворимости добавки и усиление процессов химического взаимодействия.

Предложенный графический метод дает возможность оценивать характер действия добавок и в силикатных минералах с учетом особенности структурного мотива кремнекислородных тетраэдров.

Периоды	Подгруппы																	
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb		
1	(H)																	
2	Li 0,68	Be 0,34	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>MgSiO_3 (крупные кр.)</p> <p>MgSiO_3 (мелкие кр.)</p> <p>Слабые модификаторы и инертные добавки</p> </div> <div style="text-align: right;"> <p>B (0,20)</p> <p>C</p> <p>N</p> <p>O</p> <p>F</p> <p>Ne</p> </div> </div>															
3	Na 0,98	Mg 0,24	<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <p>Al (0,67)</p> <p>Si (0,39)</p> </div> <div style="text-align: right;"> <p>P</p> <p>S</p> <p>Cl</p> <p>Ar</p> </div> </div>															
4	K 1,83	Ca 1,04	Sc 0,83	Ti 0,64	V	Cr 0,64	Mn 0,91	Fe 0,80	Co 0,78	Ni 0,74	Cu	Zn 0,83	Ga 0,62	Ge 0,44	As 0,69	Se	Br	Kr
5	Rb 1,49	Sr 1,20	Y 0,97	Zr 0,82	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd 0,89	In 0,92	Sn 0,67	Sb 0,90	Te	I	Xe
6	Cs 1,65	Ba 1,38	La 1,04	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg 2,17	Tl 1,05	Pb 1,26	Bi 1,20	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Ac	Ku														
				Ce 1,02	Лантаниды													
				Th 0,95	Актиниды													

Рис. 2. Расположение модификаторов крупнокристаллического клиноэнстатита (MgSiO_3) и мелкокристаллического протоэнстатита (MgSiO_3) в периодической системе элементов по экспериментальным данным

На диаграмме, построенной для магнезиальных систем, все наиболее эффективные модификаторы мелкозернистого протоэнстатита (MgSiO_3) располагаются в верхнем секторе диаграммы, где относительная разность радиусов катионов превышает значения 0,45 (45%), модификаторы крупнокристаллической клиноэнстатитовой модификации (MgSiO_3) наоборот располагаются в нижнем секторе диаграммы, а в боковых секторах находятся атомы инертных добавок или слабых модификаторов протоэнстатита. Модификаторы мелкозернистого форстерита проходят по зоне с относительной разностью радиусов катионов 0,25 до 0,35, т.е. соответствует ограниченной растворимости добавок. Дополнительным фактором для этих добавок является тугоплавкость силикатных соединений.

Для сравнительной оценки эффективности добавок, принадлежащих к одной подгруппе таблицы Д.И.Менделеева, в-работе предложен структурно-энергетический коэффициент эффективности ($K_{\text{эф}}$), включающий отношение приведенных (к одному атому) значений свободной энергии

образования оксидов (термодинамический критерий) и относительную разницу радиусов ионов (кристаллохимический критерий):

$$K_{\text{эф}} = \frac{\Delta F_g^1 / \Delta F_0^1}{|\Delta r| / r_0},$$

где $K_{\text{эф}}$ – структурно-энергетический коэффициент эффективности модифицирующего оксида в конкретном материале; ΔF_g^1 , ΔF_0^1 – приведенные (к одному атому) значения свободной энергии образования оксидов добавки и основного вещества; $|\Delta r| / r_0$ – относительная разница кристаллохимических радиусов катионов добавки и спекаемого оксида; $\left(\Delta F^1 - \frac{\Delta F}{m \cdot Z \cdot r} \right)$, где ΔF – свободная энергия образования оксида (энергия Гемгольца); m – число атомов металла в формуле оксида; Z – заряд катиона; r – радиус катиона.

Условием использования предложенного коэффициента является неравенство $|\Delta r| \neq 0$.

Рассчитанные значения коэффициента $K_{\text{эф}}$ хорошо согласуются с экспериментальными данными и подтверждают экспериментальные зависимости снижения эффекта с увеличением радиусов катионов в группах одноподобных добавок.

Этот метод был использован при поиске эффективных добавок для получения ферритов в системе «ZnO – MnO – Fe₂O₃».

С помощью данной методики были определены модификаторы полиморфных фаз метасиликата магния, а именно мелкозернистый протоформы MgSiO₃ и крупнозернистый клиноформы MgSiO₃ (рис. 2).

Модифицирование мелкозернистого протоэнстатита (MgSiO₃) обеспечивает получение высокопрочной, стабильной, нестареющей стеатитовой керамики [22]. Количество вводимой модифицирующей протоформу – MgSiO₃ рассчитывается из предложенного механизма. Так, при модифицировании микродобавками MgSiO₃, полученного термическим разложением талька или кристаллизацией расплава стехиометрического состава, был установлен эффект термохимического диспергирования пироксенов, суть которого заключается в следующем: если в пироксенах равномерно вводить катионы, отличающиеся по кристаллохимическому радиусу от радиуса центрального катиона более чем на 50 %, то при обжиге смеси происходит разрушение крупных кристаллов до размеров 0,5 – 1,0 мкм, т.е. до тех предельных размеров, мельче которых наступает переход к рентгеноаморфному состоянию. Согласно предложенной модели, катионы такого рода добавок при вхождении в кристаллическую решетку пироксена разрывают длинные пироксеновые цепочки на короткие участки. Увеличение энергии системы вследствие ее диспергирования компенсируется уменьшением энергии решетки и удельной межфазной энергии модифицированных микродобавками кристаллов ($\Delta U_{\text{дис}} \leq \Delta E + d\gamma/dc$). Совершенствование кристаллической решетки MgSiO₃ и формирование округлой формы микрокристаллов, покрытых силикатным расплавом (стеклом), установлено экспериментально. Следствием предложенной модели являются формулы для определения границ оптимальных количеств модификаторов, диспергирующих пироксены:

$$P_0^1 = \frac{c}{n \cdot R} \cdot 100 \text{ (мол. \%)},$$

$$P_0 = \frac{c \cdot M_2}{n \cdot R \cdot M_1} \cdot 100 \text{ (мас. \%)},$$

где P_0^1 , P_0 – количество оксида добавки; c – параметр элементарной ячейки пироксена по оси C ; R – размер образующихся кристаллов; M_1 , M_2 – молекулярные веса пироксена и модифицирующего оксида; n – число атомов металла в формуле оксида-модификатора.

Нижняя граница концентрации добавки, диспергирующей пироксены, определяется соотношением параметра решетки по оси C и средним размером диспергированных кристаллов. Экспериментальные и расчетные величины размеров микрокристаллов и граничных концентраций находят хорошее согласование (табл. 2).

Экспериментальные и расчетные значения размеров микрокристаллов и граничных концентраций модифицирующих добавок

Модифицирующий оксид	Граничная концентрация добавки в MgSiO ₃ , мол. %		Размеры микрокристаллов, мкм	
	эксперимент.	расчетн.	эксперимент.	расчетн.
BeO	0,10	0,11	0,5	0,5-0,53
SrO	0,11	0,11	0,5	0,49-0,51
BaO	0,12	0,12	0,5	0,45-0,58

Расчетные и экспериментальные концентрации одноптипных оксидов-модификаторов мелкокристаллических пироксенов в мол. % имеют близкие значения, что также следует из рассмотренной модели модифицирования. Характер количественного действия добавок выражен насыщением. Экспериментально установлено, что для ускорения протекания процесса и лучшего контроля мелкокристаллической структуры продукта целесообразно вводить добавку в количестве приблизительно на порядок больше минимального количества, полученного расчетом по формуле

$$5P_0 \leq P \leq 10P_0.$$

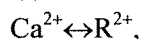
По мере уменьшения радиуса катионов, возрастает скорость диспергирования и снижается температура завершения процесса от 1400 (добавка BaO) до 1280°C (добавка BeO), что связано с увеличением подвижности катионов и силы ионного поля Z/r^2 , где Z – заряд катиона, r – радиус.

Основываясь на положениях предложенной модели, было предсказано действие добавок Se^{4+} , T^{4+} , Tl^{3+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} и др. Эффект термохимического диспергирования экспериментально подтвержден при введении соответствующих добавок в диопсид и сподумен.

Подтверждением модели механизма действия модификаторов при диспергировании пироксенов является и тот факт, что происходит формирование и стабилизация протоэнстатитовой модификации MgSiO₃, отличающейся большим параметром решетки по C по сравнению с другими модификациями MgSiO₃.

Введение добавок, которые могут изоморфно замещать магний в кристаллических соединениях, обеспечивает формирование крупнокристаллических клинопироксенов (клиноэнстатита и диопсида) в продуктах обжига талька и тремолита.

Данный подход обеспечил разработку технологии окрашивания дисперсных MgSiO₃ и CaSiO₃, кипячение в растворах солей железа, марганца, кобальта, меди и никеля [14]. Установлено протекание ионного обмена в поверхностном слое данных пироксеновых минералов по схеме



где R^{2+} – Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} . Установленные закономерности модифицирования пироксенов были реализованы при получении керамических пигментов из природного сырья: талька, тремолита, диопсида [20,21]. Ион водорода (H^+) – протон также может использоваться в качестве модификатора приповерхностных слоев оксидов в концентрациях менее 0,1 атм. % [15]. С позиции протонного модифицирования оксидов природный гидроксид алюминия диаспор $AlO(OH)$ можно рассматривать как протонированный $\alpha-Al_2O_3$, что подтверждается образованием $\alpha-Al_2O_3$ из диопсида при 500 °C без промежуточных форм Al_2O_3 (γ_1 - θ_1 - δ_1 и др.) [6].

Использование чистого «рафинированного» гидроксипатита в качестве биоактивного покрытия титановых имплантантов менее эффективно по сравнению с гидроксипатитом, модифицированного микродобавками в количествах, допустимых по медицинским стандартам [23 – 26].

Выбор компонентов с позиций соответствия электроотрицательностей катионов позволяет решать задачи при получении бесцементных вяжущих систем [21].

Изложенные подходы выбора модифицирующих добавок и реагирующих компонентов в последние годы успешно реализуются при разработке составов и технологий керамических и других силикатных материалов их технических оксидов и природного сырья [13 – 22].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Усов П.Г., Верещагин В.И. // Электронная техника. Секция 4 - материалы. - Вып. 5. - М., 1974.
2. Верещагин В.И., Усов П.Г. Влияние микродобавок на синтез спекания, структуру и свойства материалов в системе «MgO-Al₂O₃»: Сб. рефератов докл. 11 Менделеевского съезда. - М.: Наука, 1975.
3. Верещагин В.И., Зелинский В.Ю., Погребенков В.М. // Журн. прикл. химии. -1979. - Т. 17. - Вып. 5.
4. Верещагин В.И., Шильцина А.Д., Плетнев П.М. // Огнеупоры. - 1979. - №6.
5. Зелинский В.Ю., Верещагин В.И., Хабас Т.А. // Вопросы кинетики и катализа. - Иваново, 1982.
6. Верещагин В.И., Зелинский В.Ю., Хабас Т.А., Колова Н.Н. // Журн. прикл. химии. - 1982. - №9.
7. Ас. СССР №392044. - 1973 / П.Г.Усов, В.И.Верещагин, В.А.Амелина и др. - БИ. - №32. - 1973.
8. Ас. СССР № 501051. - 1975 / П.Г.Усов, В.И.Верещагин, З.С.Коновалова. - БИ. - №4. - 1976.
9. Ас. СССР № 607826. -1978 / В.И.Верещагин, П.Г.Усов, В.Ю.Зелинский, В.М.Погребенков. - БИ. - №19. - 1978.
10. Ас. СССР № 781190. - 1980 / В.И.Верещагин, Г.Е.Ревзин, С.Г.Сенников и др. - БИ. - №43. - 1980
11. Ас. СССР № 808479. - 1980 / В.И.Верещагин, Г.Е.Ревзин, В.М.Погребенков и др. - БИ. - №8. - 1981.
12. Ас. СССР № 1353787. - 1987 / В.И.Верещагин, В.А.Майдуров. - БИ. - №43. - 1987.
13. Шаталов П.И., Верещагин В.И., Алексеев Ю.И. // Стекло и керамика. - 1990. - №6. - С.6-8.
14. Алексеев Ю.И., Верещагин В.И., Карпова Е.А. // Стекло и керамика. - 1990. - №9. - С.19-21.
15. Панин В.Е., Сергеев В.А., Верещагин В.И. - Томск, 1990. - 117 с. / Препринт ТНЦ СО АН СССР. - №1 (90).
16. Ас. СССР №1719362. - 1991 / В.И.Верещагин, С.В.Смирнов, Р.В.Шпак. - БИ. - №10. - 1991.
17. Шаталов П.И., Верещагин В.И., Алексеев Ю.И. // Стекло и керамика. - 1991. - №5. - С.19-20.
18. Ложников В.Б., Верещагин В.И. // Стекло и керамика. - 1992. - №1. - С.21-22.
19. Верещагин В.И., Смирнская В.Н., Филина С.В. // Изв. вузов. Строительство. - 1994. - №11.
20. Погребенков В.М., Верещагин В.И., Сидельникова М.Б. // Стекло и керамика. - 1995. - № 1-2. - С.30-32.
21. Погребенков В.М., Верещагин В.И., Сидельникова М.Б. // Стекло и керамика. - 1997. - №11. - С.17-20.
22. Верещагин В.И., Гурина В.Н. // Стекло и керамика. - 1997. - №11. - С.31-33.
23. Karlov A.V., Vereschagin V.I., Klimtnow V.A., Kolobov V.R. Biomedizinische Technik, Band 40, Ergänzungsband 1, 1995. - S.47-48.
24. Karlov A.V., Vereschagin V.I., Klimtnow V.A., Beschietungen und Modifikationen von Legirungsflächen für Orthopedie und Stomatologie und klinische Technik. - Band 40, Ergänzungsband 1. - 1995. - S. 47-48.
25. Karlov A.V., Svigintschev M.A., Starosvetskij S.I., Vereschagin V.I. Die Knochen geweberktion auf implantate Materialien bei induzierter Zucperkrenkcheit. - 1 Biomedizinische Technik. - Band 41. - Ergänzungsband 1. - 1996. - S. 452.
26. Karlov A.V., Vereschagin V.I., Pogrebenkov V.M. Bioaktive ceramic material für widerhtstellungen der Knochengewebe. - Biomedizinische Technik. - Band 42. - Ergänzungsband 2. - 1996. - S. 409-410.