

В.А. ПЕРЕПЕЛИЦЫН

**ОСНОВЫ
ТЕХНИЧЕСКОЙ
МИНЕРАЛОГИИ
И ПЕТРОГРАФИИ**



**ВЫСШЕЕ
ОБРАЗОВАНИЕ**

В.А.ПЕРЕПЕЛИЦЫН

**ОСНОВЫ
ТЕХНИЧЕСКОЙ
МИНЕРАЛОГИИ
И ПЕТРОГРАФИИ**

*Допущено Министерством высшего
и среднего специального образования
СССР в качестве учебного пособия
для высших учебных заведений*



Москва «Недра» 1987

Перепелицын В. А. Основы технической минералогии и петрографии. Учебн. пособие для вузов.— М.: Недра, 1987, 255 с. с ил.

Приведены основные сведения о минералогии и петрографии важнейших разновидностей технического камня: огнеупоров, керамических, минеральных вяжущих, абразивных материалов, каменного литья, шлаков и др. Описаны их химический состав, физико-химические свойства, происхождение, распространение. Охарактеризованы главные технические и диагностические свойства искусственных минералов и минеральных продуктов. Рассмотрены вопросы получения и методы изучения технического камня.

Для студентов геологических, строительных, металлургических и химических факультетов вузов.

Табл. 45, ил. 80, список лит. — 25 назв.

Рецензенты: кафедра минералогии ЛГИ им. Г. В. Плеханова;
В. Н. Анфилов, д-р геол. минер. наук (Уральский научный центр АН СССР)

В настоящее время в большинстве технических вузов краткий курс технической петрографии включен в программу подготовки инженеров-силикатчиков, металлургов, химиков-неоргаников и некоторых других специалистов. При этом технической минералогии пока не уделяется должного внимания. Краткий курс петрографии технического камня включен в программу обучения студентов-геологов лишь ведущих вузов страны.

Такое состояние в системе преподавания науки о техническом камне в значительной степени обусловлено отсутствием учебников и учебных пособий. Учебник «Кристаллография и минералогия» Н. А. Торопова и Л. Н. Булака содержит весьма краткий раздел технической петрографии.

Настоящая книга — первое в отечественной практике специальное учебное пособие, включающее описание главных разновидностей технического камня, — имеет своей целью восполнить пробел в учебной литературе и помочь студентам технических и геологических вузов и факультетов в овладении основами технической минералогии и петрографии.

В подготовке книги автору помогали петрографы Восточного института огнеупоров и комбината «Магнезит» В. М. Бежаев, Т. И. Борискова, Л. Д. Бочаров, Т. Н. Кудрявцева и В. И. Дерябина.

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- Ng*— Наибольший показатель преломления оптически двухосных кристаллов
Nm— средний показатель преломления оптически двухосных кристаллов
Np— минимальный показатель преломления оптически двухосных кристаллов
No— наибольший показатель преломления одноосных кристаллов
Ne— наименьший показатель преломления одноосных кристаллов
Nep— средний показатель преломления анизотропных моно- и поликристаллов и тонкокристаллических агрегатов
Ro и *Re*— наибольший и наименьший коэффициенты отражения одноосных кристаллов, %
 ΔR — двуотражение анизотропных кристаллов, %
(*Ng*—*Np*)— дупреломление двухосных кристаллов
(*No*—*Ne*)— дупреломление одноосных кристаллов
2V— угол между оптическими осями в двухосных кристаллах
К. о.— коэффициент отражения
ПАВ— поверхностно-активное вещество
Пл.— плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$
Пр. гр.— пространственная группа
Эл. яч.— элементарная ячейка, a_0, b_0, c_0 — ее параметры в единицах 10^{-10} м, α, β, γ — углы между кристаллографическими осями
Р. д.— рентгеновские данные (главные межплоскостные расстояния d/n по картотеке ASTM* с указанием номера карточки), d в 10^{-10} м
Тв.— твердость (по шкале Мооса)
Сп.— спайность (сов.— совершенная, в. сов.— весьма совершенная, несов.— несовершенная)
 κ — магнитная восприимчивость, единиц СИ
 ρ — электросопротивление, Ом·м
К. л. т. р.— коэффициент линейного термического расширения, градус $^{-1}$
 ϵ — диэлектрическая проницаемость
Т. пл.— температура плавления, °С
Т. кип.— температура кипения, °С
Физ. и хим.— физические и химические

* ASTM— Американское общество испытателей материалов.

Часть первая

Общие вопросы технической минералогии и петрографии

Минералогия и петрография — родственные геологические науки, объектами изучения которых является природное минеральное вещество. Классическая (геологическая) минералогия изучает твердые природные неорганические соединения — минералы, т. е. твердые фазы природных многокомпонентных систем. Название минералогии связано с развитием рудного дела и происходит от латинского слова *minera*, что в переводе означает кусок руды. В настоящее время в земной коре известно около 3000 минералов, из них $\approx 15\%$ имеют практическое значение.

Термин петрография в переводе с греческого означает описание камня. Геологическая петрография — наука, занимающаяся всесторонним изучением горных пород, т. е. природных минеральных агрегатов определенного вещественного состава и строения, образующих в земной коре самостоятельные тела. Горная порода состоит, как правило, из нескольких, реже из одного минерала. Общее число известных в настоящее время горных пород и их разновидностей превышает пятьсот названий. Практическое значение как полезные ископаемые имеют 30—40 горных пород.

Объектами исследования технической минералогии и петрографии искусственного камня являются синтетические минералы, соединения и полиминеральные продукты, созданные в производственных или лабораторных условиях. Технические минералы и полиминеральные материалы, представляющие собой продукты различных технологических процессов, существенно отличаются от природного камня многими специфическими особенностями. Учитывая это обстоятельство, в данном разделе, предшествующем описательной части, приводятся общие сведения о техническом камне, рассматриваются вопросы его номенклатуры, определяются роль и позиция технической петрографии среди смежных наук, описываются процессы синтеза минерального вещества в технике, важнейшие его свойства, методы исследования и другие вопросы.

Содержание первой части базируется в основном на результатах собственных многолетних исследований автора и отражает его позицию на ключевые вопросы технической минералогии и петрографии.

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ ОБ ИСКУССТВЕННЫХ МИНЕРАЛАХ И ТЕХНИЧЕСКИХ КАМНЯХ

Искусственные минералы. Существует два определения понятия искусственный минерал. Согласно общепринятым взглядам, к искусственным минералам относятся неорганические продукты промышленного или лабораторного синтеза, аналогичные по составу, структуре и физико-химическим свойствам природным минералам. Среди известных в настоящее время около трех тысяч природных минералов и их разновидностей около трети воспроизведены в лабораторных условиях, а наиболее ценные искусственные минералы, например алмаз, кварц, корунд, муассанит, муллит, шпинель, флюорит, криолит, графит и многие другие, выпускаются в массовом количестве на специализированных заводах или производствах.

У многих искусственных неорганических соединений нет природных аналогов, они существенно отличаются по конституции от природных минералов и не имеют специальных названий. К их числу относятся, например, иттриево-алюминиевый гранат $Y_3Al_5O_{12}$ (ИАГ), титанат бария $BaTiO_3$ и многие другие важные для техники соединения.

Иной точки зрения относительно понятия искусственный минерал придерживались основоположник технической петрографии акад. Д. С. Белянкин и американские ученые А. и Г. Винчеллы, которые называли искусственными минералами все твердые неорганические соединения — продукты технологических процессов, в том числе и не имеющие химических и структурных аналогов в природе. Число таких синтезированных соединений почти на порядок превышает количество минеральных видов, известных в настоящее время в земной коре, метеоритном веществе и в лунном грунте.

Таким образом, среди разнообразных по составу и структуре синтетических неорганических веществ более правильно выделять собственно искусственные минералы (т. е. структурно-химические аналоги природных минералов) и неорганические соединения, часто не имеющие самостоятельных названий и различающиеся химическим составом, структурой и свойствами.

Искусственные минералы целенаправленно синтезируются в промышленных или лабораторных условиях. В отличие от природных эти минералы чаще всего получают с заданным сочетанием потребительских свойств, как правило, более высоких, чем у естественных минералов¹. Например, выпускаемые кристаллы рубина значительно превосходят по чистоте и качеству лучшие природные разновидности корунда. Большая часть природных минера-

¹ Исключение составляют синтетический кальцит, слюды и некоторые другие искусственные аналоги природных минералов.

лов пока не получена в лабораторных и промышленных условиях, так как они в настоящее время не представляют практической ценности.

Чаще всего названия искусственных минералов и их естественных аналогов совпадают. Но бывают исключения, когда совершенно идентичные по конституции соединения имеют различные названия в зависимости от происхождения. Например, кубический моноксид железа, встречающийся в природе, называется иоцитом, а в технике — вюститом, природный карбид железа носит название когенит, а искусственный его аналог, весьма распространенный в сталях, — цементит.

Таким образом, различие между искусственными и естественными минералами часто условно и указывает только на происхождение минерала.

Синтетические неорганические соединения — это продукты металлургических, химических, силикатных и других производств, а также лабораторного синтеза, весьма близкие по физико-химическим свойствам к минералам, но пока не имеющие природных аналогов. Ориентировочный подсчет показал, что число синтезированных неорганических соединений в настоящее время превышает 30 000 и продолжает непрерывно увеличиваться. Практическое значение для техники имеют около пятисот разновидностей моно- и поликристаллических неорганических соединений и материалов на их основе.

Углубленное исследование минерального вещества земной коры с применением микрорентгеноспектрального и других современных методов позволяет выявить большое число неорганических соединений, существование которых в природе ранее подвергалось сомнению (например, самородные металлы — алюминий, кадмий, цинк, свинец, бескислородные и интерметаллические соединения, кремнистые и известьсодержащие шпинелиды и другие минералы, недавно установленные в неравновесных магматических и гидротермальных образованиях). Открытие многих неорганических соединений в земной коре, метеоритном веществе и лунном грунте формально дает основание называть их синтетические структурно-химические аналоги искусственными минералами.

Следовательно, в большинстве случаев различие между терминами неорганическое соединение и искусственный минерал также чисто условное. По мере развития науки и методов диагностики вещества все большее число неорганических соединений формально переходит в категорию искусственных минералов. Только в последние тридцать лет в природе открыто более 300 минералов, синтетические аналоги которых были ранее получены в лабораториях. Список таких искусственных минералов продолжает ежегодно увеличиваться на 10—20 названий. В качестве примера можно привести алюминат $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, давно описанный в глиноземистом цементе. В 1964 г. в природе открыт его структурно-химический аналог, названный майенитом. Это дает основание называть синтетический $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ искусственным майенитом.

Многие синтетические неорганические соединения не имеют самостоятельных названий, меньшая их часть носит специальные названия, например: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ — алит, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ — тиалит, NaCaPO_4 — ренанит, $\text{NaO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ — девитрит и др.

Технический камень. В отличие от терминов синтетический минерал или искусственный кристалл понятие технический камень — собирательное название минеральной продукции, получаемой из природного минерального сырья промышленным способом и в больших объемах. По содержанию понятия технический камень и горная порода в определенной степени тождественны. Техническому камню свойственны поликристаллическая структура и чаще всего полиминеральный состав. Как правило, технический камень получают из горных пород и минералов путем термического и (или) химического воздействия. При этом коренным образом изменяются минеральный состав и строение сырьевых материалов.

Важнейшими разновидностями технического камня, выпускаемого миллионами и сотнями тысяч тонн, являются синтезированное рудное сырье (железородные агломераты, окатыши, штейны и фэйштейны цветной металлургии), различные строительные материалы, огнеупоры, шлаки, керамика, стекло и др.

В преобладающем большинстве технический камень имеет силикатный, в меньшей степени — оксидный и другой составы. Главными компонентами технического камня являются химические элементы, имеющие наиболее широкое распространение в природе: кремний, кислород, алюминий, железо, магний, кальций, титан, углерод и др.

Минеральный состав массовых разновидностей технического камня представлен соединениями различных классов, среди которых преобладают силикаты и алюмосиликаты. Видная роль принадлежит простым и сложным оксидам (минералы кремнезема, оксиды железа, глинозем, шпинелиды и др.).

Несмотря на некоторые аналоги строения и свойств, технический камень в большинстве случаев существенно отличается от горных пород особенностями, обусловленными тем, что его синтез осуществляется человеком целенаправленно. Если большинство горных пород в природе образуется при высоких давлениях и при участии воды, углекислоты и других флюидов, то в технике технологические процессы получения массовых видов каменной продукции протекают чаще всего при нормальном давлении и в «сухих» условиях, когда газовая (паровая) фаза не определяет состав конечного продукта — технического камня.

Главное различие условий технического минералообразования от природного — большой диапазон колебаний термодинамических параметров: температуры (Т), давления (Р), концентрации (С).

Часто в техническом камне формируются такие сочетания соединений и искусственных минералов, которые невозможны в природе. И это закономерно, так как технолог заранее планирует состав шихты, условия синтеза и свойства получаемого камня.

Д. С. Белянкин, указывал, что в отношении технической породы роль геологии берет на себя технология.

В сравнении с геологическими процессами минералообразования, длительность которых исчисляется зачастую миллионами, а иногда и миллиардами лет, синтез технического камня происходит в несоизмеримо короткое время.

Главными термодинамическими факторами природного порообразования являются температура и давление. В техническом синтезе определяющий параметр формирования камня (за исключением алмаза, эльбора и др.) — температура, меняющаяся в широком интервале (от нормальной до нескольких тысяч градусов).

Несмотря на принципиальные отличия горных пород и технического камня по условиям образования и вещественному составу, между этими группами материалов имеются и аналогии, обусловленные, в частности, общностью некоторых процессов минералообразования и кристаллогенезиса.

Таким образом, искусственный (или синтетический) камень в широком смысле этого слова в зависимости от состава, структуры, свойств и масштабов производства условно можно разделить на три группы:

1) искусственные минералы — структурно-химические аналоги природных минералов;

2) неорганические соединения — твердые вещества, состав которых можно выразить химической формулой, не имеющие аналогов в природе;

3) технический камень — обычно поликристаллический материал, состоящий из нескольких (реже из одного) искусственных минералов или неорганических соединений, выпускаемый в массовом количестве и находящий широкое применение в технике.

Глава 2

ТЕХНИЧЕСКАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И ПЕТРОГРАФИЯ, ИХ РОЛЬ И ПОЗИЦИЯ СРЕДИ СМЕЖНЫХ НАУК

Понятие техническая минералогия относится к названию нового научного направления в области технического камня — учению об искусственных минералах и близких к ним по составу и свойствам неорганических соединениях. Металлы и металлические сплавы не являются объектами технической минералогии, так как их изучение входит в область металлографии и металловедения.

Техническая минералогия изучает твердые синтетические неметаллические неорганические вещества и материалы, состав которых можно выразить определенной химической формулой. Абсолютное большинство синтетических минералов имеет кристаллическую структуру, но размеры индивидов варьируют от субмикроскопических кристаллитов до крупных многокристаллов. Таким образом, объекты технической минералогии — это, как правило, искусственные кристаллы различных неорганических веществ с определенным химическим составом и кристаллической структурой.

Объекты технической минералогии представляют собой твердые фазы соответствующих физико-химических систем, поэтому часто минеральный состав технических продуктов называют фазовым.

Главные задачи технической минералогии — детальная расшифровка кристаллической структуры, определение состава, исследование физико-химических, диагностических и технических свойств, выявление условий синтеза, совершенствование качества и технологии получения искусственных минералов и соединений. Минералогия искусственного камня тесно связана с точными, естественными и техническими науками. Минералогические исследования как природного, так и технического камня базируются на законах физической химии, кристаллографии, кристаллохимии, коллоидной химии, физики и химии твердого тела. Минералогические данные широко используются в технической петрографии, неорганическом материаловедении, технологии искусственного камня. Важное значение минералогическая информация имеет также для многочисленных отраслей техники, использующих синтетический камень, в первую очередь для металлургии, строительства, приборостроения, теплоэнергетики и других отраслей народного хозяйства.

Техническая минералогия тесно связана с геологическими науками: классической и экспериментальной минералогией и петрографией, кристаллографией, геохимией, геофизикой и частично с учением о месторождениях полезных ископаемых. В результате обмена информацией между этими науками облегчается открытие новых минералов в природе. В качестве примера такой связи наук можно привести опубликованный в 1937 г. П. Н. Чирвинским список 188 минералов разных классов, которые сначала были синтезированы в лабораториях, а затем найдены в земной коре. В обширном списке новых минералов (661 вид), открытых в природе с 1954 по 1972 г. нами выявлено 118 соединений, химические и структурные аналоги которых ранее описаны в технических продуктах.

Техническая петрография, или петрография технического камня, изучает разнообразные минеральные продукты: силикатные и оксидные материалы, неметаллические включения в металлах и сплавах, синтезированное твердое сырье, стекло, ситаллы, строительные, композиционные и другие материалы. Главной задачей этой науки является систематическое изучение минерального или фазового состава, микроструктуры и свойств технического камня в зависимости от физико-химических условий технологии производства, а также поведения технических материалов при эксплуатации в различных средах. Петрографическая информация и данные других методов анализа минерального вещества используются в научно-исследовательских работах по улучшению качества, совершенствованию технологии производства, созданию новых технических материалов и повышению эффективности их применения в народном хозяйстве. Объект технической петрографии — это сочетания или композиции фаз многокомпонентных систем.

Задачи, решаемые с использованием петрографических методов исследования, близки к задачам нового научного направления — неорганического материаловедения. Так как искусственные минералы и технические камни — типичные представители неорганических материалов, техническая петрография тесно связана с неорганическим материаловедением.

Чтобы понять эту связь технической петрографии с неорганическим материаловедением, рассмотрим некоторые общие представления о материалах.

По составу все многообразие окружающих нас материалов можно подразделить на две группы: органические и неорганические вещества. Среди известных в настоящее время нескольких миллионов соединений абсолютное большинство (более 90 %) относится к органическим веществам, содержащим углерод, химически связанный с другими элементами¹.

В связи с научно-технической революцией и развитием органического синтеза число органических соединений продолжает быстро увеличиваться.

По химическому и фазовому составу неорганические материалы разделяются на металлические (металлы и сплавы), неметаллические и композиционные. Среди конструктивных материалов, широко применяемых в современной технике, доля неметаллических материалов пока относительно невелика и составляет около 6 %, но имеет тенденцию к заметному росту.

Композиционные материалы — это гетерофазные материалы, состоящие из компонентов различной физико-химической природы, выполняющих специфические функции. По составу основы (матрицы) различают керамические, металлические и полимерные композиционные материалы.

Объекты технической минералогии и петрографии, как и природный камень, относятся к неорганическим материалам, которые могут быть конструктивными материалами в исходном состоянии или в сочетании с металлами и сплавами (керметы) и органическими веществами (например, органоинеральные материалы типа бетонополимеров).

Вариант классификации материалов по составу и происхождению на различных уровнях организации вещества приведен на рис. 1. По происхождению материалы подразделяются на две группы: природные (естественные) и синтетические (искусственные).

Первый, или низший, уровень организации вещества — химические соединения, состав которых может быть выражен простыми химическими формулами в виде атомов и молекул. На этом уровне среди неорганических веществ можно выделить три группы: природные минералы, искусственные минералы и синтетические неор-

¹ Соединения углерода CO, CO₂, карбиды и соли угольной кислоты (карбонаты) как исключения относятся к неорганическим соединениям.

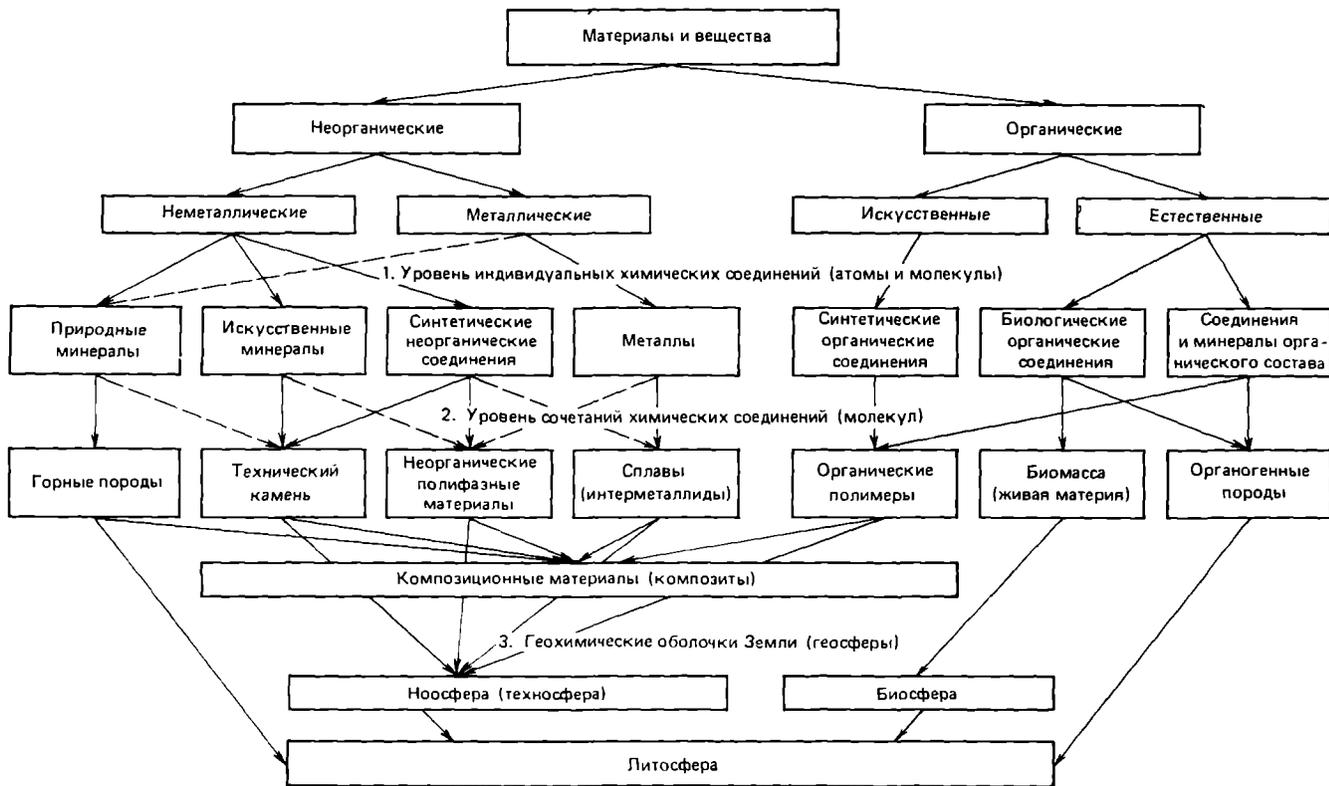


Рис. 1. Классификация материалов по составу и происхождению

ганические соединения, включающие неметаллические (минеральные) вещества, металлы и сплавы.

Молекулярный уровень органических веществ представляет собой совокупность синтетических органических соединений, биологического органического вещества, а также немногочисленных природных минералов (точнее, соединений) органического состава.

На уровне сочетаний химических соединений природные минералы образуют закономерные комплексы в виде горных пород и руд, а искусственные минералы и синтетические неорганические соединения (кроме металлов и сплавов) составляют технический камень или технические минеральные продукты. Сочетания металлических соединений образуют сплавы. Комбинации минералов, сплавов и органических соединений образуют композиционные материалы.

Искусственное органическое вещество на уровне сочетаний химических соединений представляет собой всевозможные синтетические полимеры и другие органические вещества сложного состава. Биологическое вещество составляет биомассу, а минералы и природные органические соединения слагают органогенные горные породы.

В глобальном масштабе горные породы любого состава слагают земную кору — литосферу, а живая материя образует верхнюю геохимическую оболочку — биосферу. Из синтезированных неорганических и органических материалов состоит самостоятельная геохимическая оболочка, называемая техносферой или ноосферой, т. е. сферой разумной деятельности человека (по В. И. Вернадскому).

Успешное развитие технической петрографии достигнуто во многом благодаря связи смежных с ней геолого-минералогических наук, с одной стороны, и физико-химических и технических дисциплин — с другой (рис. 2). Как следует из этого рисунка, техническая минералогия и петрография наиболее тесно связаны с классической минералогией и петрографией и особенно с экспериментальными направлениями этих наук. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг считал, что исследование в области технической петрографии нередко проливает свет на естественные процессы в области генезиса магматических пород и метаморфизма. Основоположники технической петрографии Д. С. Белянкин и В. В. Лапин также неоднократно отмечали, что исследование технических пород дает ценную информацию и для экспериментальной петрографии.

Петрографический анализ — наиболее эффективный метод изучения технического камня. С технологией искусственного камня техническая петрография неразрывно связана общей теоретической базой, основой которой являются физическая химия соответствующих силикатных, оксидных и других систем.

Кроме того, техническая петрография тесно контактирует с кристаллографией, физикой и химией твердого тела и другими науками, с которыми связано неорганическое материаловедение.

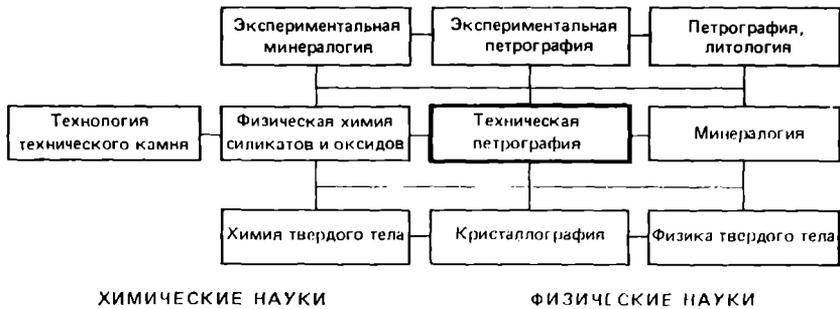


Рис. 2. Позиция технической петрографии среди смежных наук

Определенные связи существуют также между технической петрографией и геохимией. Действительно, технология синтетических продуктов является частью техногенеза, геохимия которого развита в трудах В. И. Вернадского, А. Е. Ферсмана, А. И. Перельмана и др. Согласно классификации А. Е. Ферсмана, технологию многих разновидностей технического камня следует отнести к третьему геохимическому типу техногенеза.

Глава 3

ПРОЦЕССЫ СИНТЕЗА МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА В ТЕХНИКЕ

Способы получения минерального вещества в промышленности разнообразны и многочисленны. Наибольшее распространение в практике получили методы выращивания кристаллов в твердой фазе, из расплавов, растворов и паров. Наряду с этим для получения многих искусственных минералов и неорганических соединений применяют специальные способы: реакционное спекание, транспортные химические реакции, синтез при высоких давлениях и температурах, кристаллизация из гелей, электролиз и др.

В настоящее время наиболее широкое развитие имеют следующие методы синтеза технического камня, монокристаллов и неорганических соединений:

- 1) высокотемпературный твердофазный синтез;
- 2) получение кристаллических и аморфных материалов из расплава;
- 3) кристаллизация из раствора;
- 4) кристаллизация из раствора — расплава;
- 5) кристаллизация из газовой (паровой) фазы.

У каждой разновидности технического камня и искусственных минералов (соединений) специфические особенности технологии производства. Кроме того, любая технология технического камня —

это совокупность приемов и операций целенаправленного изменения вещественного состава и структуры исходного сырья с целью получения материалов и изделий с заданным комплексом физико-химических и технических свойств.

Технологическая схема получения обычных керамических и огнеупорных изделий предусматривает дробление, измельчение, рассев порошков, смешивание компонентов и термическую обработку.

С точки зрения физической химии и технической петрографии обычная керамическая технология технического камня представляет собой циклическое воздействие на исходное природное минеральное или синтетическое вещество механических напряжений и высоких температур, обуславливающих желаемую конституцию целевого продукта, т. е. его оптимальный минеральный (фазовый) состав и текстурно-структурные особенности.

Условно технологические процессы, относящиеся к данному способу, можно разделить на низко- и высокотемпературные.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МИНЕРАЛОВ

Для получения технического камня применяют природные и синтетические сырьевые или исходные материалы, которые, как правило, подвергают предварительному дроблению, измельчению, разделению по крупности частиц, обогащению различными способами, смешиванию, прессованию и другим технологическим операциям, осуществляемым обычно при нормальной температуре.

Структурные превращения минерального вещества при низкотемпературных механических воздействиях нередко оказывают решающее влияние на свойства технического камня, получаемого путем твердофазного высокотемпературного синтеза, так как именно эти процессы наряду с последующими высокотемпературными превращениями определяют формирование структуры и текстуры материалов и изделий.

Совокупность различных физических, физико-химических и химических превращений минерального вещества, происходящих в результате воздействия механической энергии и вызывающих его различные структурные и фазовые изменения, названы нами механогенезом. По температурным условиям можно выделить два типа механогенеза: низко- и высокотемпературный. Классификация различных проявлений механогенеза приведена в табл. 1.

Главными технологическими процессами, обуславливающими низкотемпературные механические напряжения, являются дробление, измельчение и прессование.

Для технической петрографии наибольшее значение имеют механогенные превращения, фиксируемые под микроскопом. К числу их относятся возникновение оптических аномалий в кристаллах, связанных с нарушениями кристаллической структуры: скольжением, механическим двойникованием, блокованием, зарождением и развитием трещин. Ниже рассмотрен поляризационно-оптический метод анализа напряжений в минеральных индивидах (см. гл. 7).

5 Таблица 1. Механогенные структурные превращения [механогенез] в технике

Термодинамический фактор	Технологические процесс и условие	Геологический аналог процессов	Превращения в техническом камне	
			общие	«элементарные»
$P_{\text{мех}}$	Дробление Измельчение	Брекчирование Катаклаз Милонитизация Тектонические процессы	Хрупкое разрушение Упругая деформация Механохимические процессы Эффект Ребиндера	Движение дислокаций Зарождение трещин Рост трещин Химические реакции
	Прессование	Некоторые процессы диагенеза Динамический метаморфизм	Перераспределение конденсированных фаз и пор Формирование первичной текстуры изделия	Полиморфные превращения Адсорбционные явления Искажение кристаллической структуры. «Скольжение» Образование перепрессовочных трещин и сводовых пор
$P_{\text{терм}}$	Термические напряжения первого рода	Физическое выветривание (дезинтеграция) Закалочные явления и др.	Хрупкая деформация Формирование рыхлых зон Разрушение	Скольжение Механическое двойникование Блокование Сбросообразование и др. Пластическое течение Образование вискерсов давления Зарождение трещин
$P_{\text{стр}}$	Термические напряжения второго рода (физические, химические, физико-химические) Низкотемпературные напряжения	Термальный метаморфизм Контактный метаморфизм Метасоматоз Автометаморфизм	Разрыхление «Разбухание» Усадочные явления Структурное растрескивание Скалывание «Шелушение»	Рост трещин Проявление кристаллизационного давления Проявления усадочных напряжений Воздействие химических напряжений Воздействие физико-химических напряжений

* $P_{\text{мех}}$, $P_{\text{терм}}$, $P_{\text{стр}}$ — напряжения, обусловленные соответственно внешними механическими нагрузками, термическими воздействиями и структурными превращениями.

При длительном тонком измельчении минералов установлены также различные химические превращения: удаление кристаллизационной воды (например, гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ переходит в ангидрит CaSO_4), диссоциация карбонатов (сидерит FeCO_3 переходит в FeO), полиморфные превращения, переход в аморфное состояние и другие преобразования.

Механогенез в технике по структурным проявлениям в определенной степени приближается к подобным процессам катаклаза, брекчирования и милонитизации, происходящим при динамическом метаморфизме, тектонических и других геологических процессах в природе.

Следующим переделом керамической технологии считается формирование изделий, которое часто осуществляется путем прессования при нормальной температуре и высоком удельном давлении (≈ 1000 МПа и более). Одностороннее прессование обуславливает формирование первичной, обычно анизотропной текстуры прессовки (заготовки изделия). В связи с субпараллельным расположением дисперсных частиц нормально (перпендикулярно) направлению прилагаемого давления прессования полуфабрикат керамического изделия приобретает субпланарную ориентированную текстуру. Степень ориентации текстуры зависит от формы частиц. У плоских (таблетчатых) форм текстурная анизотропия выражена отчетливо. Такие же ориентированные текстуры наблюдаются у сланцев и других метаморфических пород — продуктов динамического и динамотермального метаморфизма. Характерной особенностью первичной текстуры керамических прессовок является наличие макро- и микропор, скрытых и видимых перепрессовочных трещин. Конечная цель прессования — придание формы будущему изделию и, в сущности, уплотнение шихты путем перераспределения твердых частиц, связующих компонентов и пор.

Наряду с чисто физическими явлениями разрушения и механохимическими (трибохимическими) реакциями низкотемпературный механогенез сопровождается более сложными физико-химическими превращениями. К числу последних относится, например, эффект Ребиндера, представляющий собой понижение прочности и пластичности твердого тела, способствующее образованию трещин вследствие адсорбции поверхностно-активных веществ. По отношению к природным минералам поверхностно-активны такие вещества, как растворы различных солей и органических веществ. Эти вещества нашли широкое применение в бурении, резании и измельчении горных пород и минералов.

Механогенные превращения минерального вещества, материалов и изделий в технике могут быть связаны и с другими источниками внутренних и внешних напряжений, например термических и структурных.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ПРОЦЕССЫ ТВЕРДОФАЗНОГО СИНТЕЗА

Определяющая стадия обычной керамической технологии — термическая обработка, т. е. тепловое воздействие по заданному режиму при температурах ниже точки плавления основного материала.

Различают следующие виды термической обработки: прокаливание (кальцинацию), обжиг, отжиг, закалку и др. К тепловым воздействиям относится также сушка, представляющая собой процесс удаления влаги из материалов или полуфабрикатов.

При термической обработке минерального вещества происходят различные фазовые и структурные превращения, протекающие преимущественно в твердом состоянии или с ограниченным количеством примесного (модифицирующего) расплава. Совокупность всех высокотемпературных твердофазных минеральных и структурных изменений называем пирогенезом (от греч. пир — огонь, генез — происхождение). Они проявляют наибольшую аналогию с физико-химическими превращениями, происходящими при термальном метаморфизме минералов и горных пород.

ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОВЕДЕНИЯ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД ПРИ НАГРЕВАНИИ

Главный термодинамический и технологический фактор твердофазного минералообразования в технике — температура. Из физики и химии твердого тела известно, что при нагревании смесей твердых веществ, особенно находящихся в активной дисперсной форме (в результате предварительного измельчения), протекают различные физические превращения и химические реакции. Общая последовательность главных превращений: спекание, собирательная рекристаллизация → плавление → испарение, т. е. переходы из твердого состояния в жидкое (расплав), а затем газообразное, относящиеся к фазовым превращениям первого рода.

В настоящее время принято выделять четыре агрегатных состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное и плазму. Иногда дополнительно различают пятое — особо плотное состояние вещества (при сверхвысоких давлениях и температурах), образующееся в условиях термобарогенеза (например, алмаз и рингвудит Mg_2SiO_4). В связи с промышленным освоением и внедрением в производство плазменных печей при анализе высокотемпературного минералообразования, очевидно, необходимо учитывать возможность существования четырех агрегатных состояний вещества в технике.

Кальцинацией принято называть термическую обработку материала, осуществляемую при температурах, достаточных для окисления органических примесей, разложения гидратов и карбонатов. Необходимость обжига материалов обусловлена тем, что в природном и техническом сырье преобладают минералы, термодинамически неустойчивые при высоких температурах: карбонаты,

гидросиликаты, гидроксиды, органические примеси и др. При этом кальцинация и высокотемпературный обжиг нередко совмещены в одном тепловом агрегате.

В соответствии с тремя высокотемпературными переделами сравнительно широкий интервал тепловой обработки минералов и горных пород в производстве технического камня условно можно разделить на три области: низкотемпературную ($<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$), средних температур ($1000\text{—}1500\text{ }^{\circ}\text{C}$) и высокотемпературную ($>1500\text{—}2000\text{ }^{\circ}\text{C}$). В низкотемпературной области происходят в основном процессы термической диссоциации: разложение кристаллогидратов, испарение адсорбированной влаги, дегидратация и декарбонизация, распад гидросиликатов, а также окисление органических примесей (рис. 3). В результате твердофазных топомических процессов образуются своеобразные высокотемпературные псевдоморфозы продуктов термической диссоциации по природным минералам. В связи со значительной потерей летучих компонентов ($<50\%$ массы) и отсутствием спекания в этой температурной области вещество находится в состоянии весьма высокой кристаллической дисперсности, пористости и минимальной механической прочности. В связи с максимально развитой поверхностью пор, тонкокристаллической структурой и явно неравновесным составом новообразований кальцинированное сырье обладает наибольшей величиной свободной энергии, что обуславливает его высокую химическую и физическую активность. Это свойство используют для активированного спекания материалов. Характерной особенностью строения прокаленного сырья является псевдоаморфная микроструктура, так как размеры кристаллов обычно менее одного микрометра. Таким образом, низкотемпературный интервал ($<1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) можно рассматривать как область разрушения (диссоциации) природных минералов. Разрушению и изменению структуры в этом интервале не подвержены корунд, чистый кварц (кроме $\beta\rightarrow\alpha$ -инверсии), шпинель, циркон и другие термически инертные природные минералы с высокой энергией кристаллической решетки.

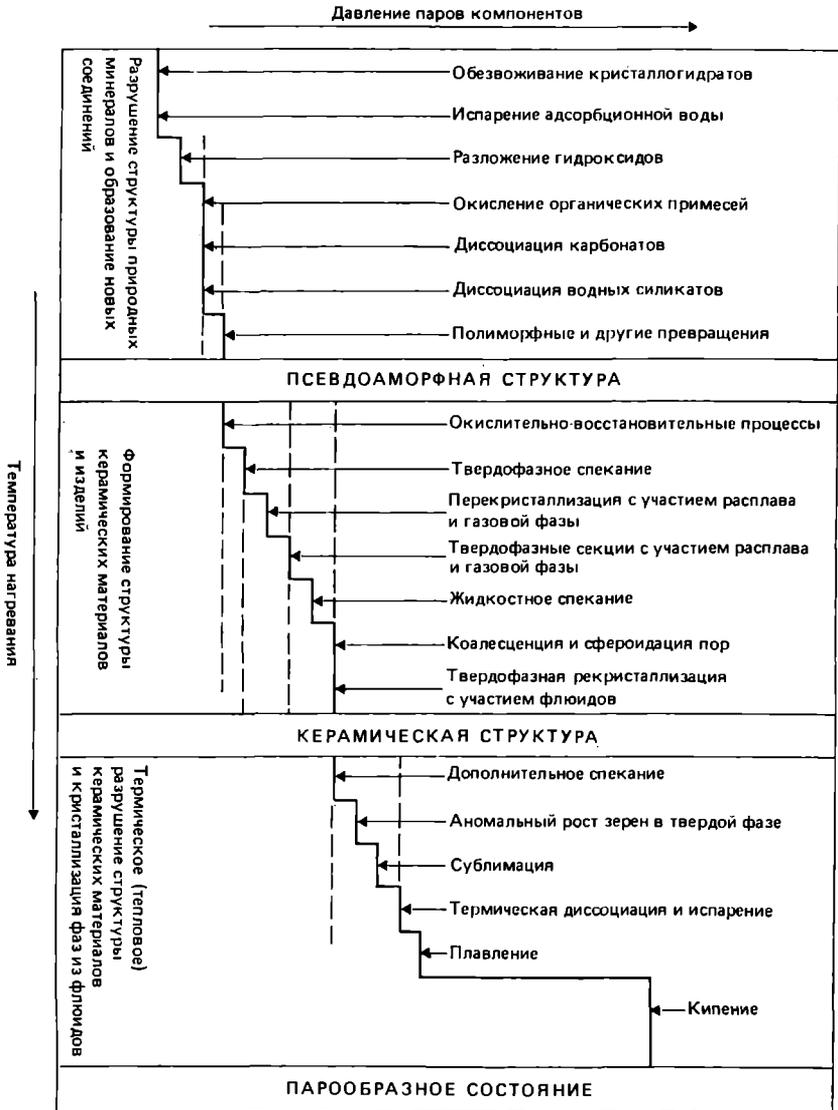
При дальнейшем повышении температуры интенсифицируются твердофазные процессы и появляется примесный расплав, оказывающий воздействие на превращения в твердой фазе.

В среднетемпературной области высокоактивные продукты диссоциаций природных минералов подвергаются глубоким фазовым и структурным превращениям, протекающим преимущественно в твердом состоянии и направленным на приближение системы к равновесию.

Движущей силой всех высокотемпературных процессов является уменьшение свободной энергии системы. В зависимости от физико-химической природы среднетемпературные процессы условно можно разделить на химические, физические и физико-химические.

К важнейшим физико-химическим процессам термообработки относятся спекание и рекристаллизация (перекристаллизация)

Рис. 3. Последовательность структурно-фазовых превращений природных минералов и горных пород при нагревании
 $(P = 1,013 \cdot 10^5 \text{Па}, P_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{Па})$



материала. Спекание — это сложный физико-химический процесс, включающий массоперенос вещества путем диффузии атомов (ионов, вакансий) и вязкого течения твердого тела, а также и различные явления с участием жидкой и газовой фаз, в результате чего происходит уплотнение и упрочнение обжигаемого материала.

Относительная температура спекания высокоогнеупорных оксидов составляет 0,6—0,8 температуры плавления и зависит от природы вещества, его дисперсности, состава спекающей добавки и других факторов. При этом необходимо учитывать влияние кристаллической структуры соединений на относительную температуру спекания. В частности, величина последней у силикатов значительно выше, чем у оксидных соединений с высокосимметричными структурами, и приближается к температуре плавления.

Процессы спекания обычно сопровождаются ростом кристаллов, или собирательной рекристаллизацией. Скорость роста обратно пропорциональна диаметру кристаллов.

Формирование структуры обычных керамических материалов и изделий связано с процессами спекания и собирательной рекристаллизации¹ (перекристаллизации²), протекающими в твердой фазе с участием примесных расплавов и газовой фазы. Эти процессы могут продолжаться и при высокотемпературной эксплуатации материалов. Критерий этих процессов в микроструктуре изделий и материалов — развитие кристаллического сростка. Постоянным структурным элементом спеченных материалов являются поры, количество, размер и морфология которых также характеризуют интенсивность спекания. Поры при спекании могут подвергаться собирательному укрупнению — коалесценции.

Спекание и рекристаллизация сопровождаются образованием твердых растворов, химических соединений, полиморфными превращениями, термической диссоциацией, окислительно-восстановительными реакциями и другими процессами. В среднетемпературной области общее число фаз должно уменьшаться в связи с возгонкой и термической диссоциацией соединений, обладающих высокой упругостью пара, в частности щелочных оксидов, P_2O_5 , V_2O_5 , ZnO и др. Высшие оксиды переходных металлов в результате термической диссоциации переходят в низшие: $Fe_2O_3 \rightarrow FeFe_2O_4 \rightarrow FeO$; $CuO \rightarrow Cu_2O$; $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 \rightarrow Mn_3O_4 \rightarrow MnO$ и т. д.

Конечным продуктом термической обработки при средних температурах является керамический материал или керамическое изделие (в зависимости от технологической подготовки исходного сырья), обладающие обычно достаточно высокими показателями физико-химических свойств (рис. 4): механической прочностью, низкой пористостью, умеренной удельной поверхностью пор, оптимальной плотностью вещества. В результате термообработки

¹ Твердофазный высокотемпературный рост кристаллов за счет уменьшения поверхностной энергии.

² То же с участием расплавов или паров.

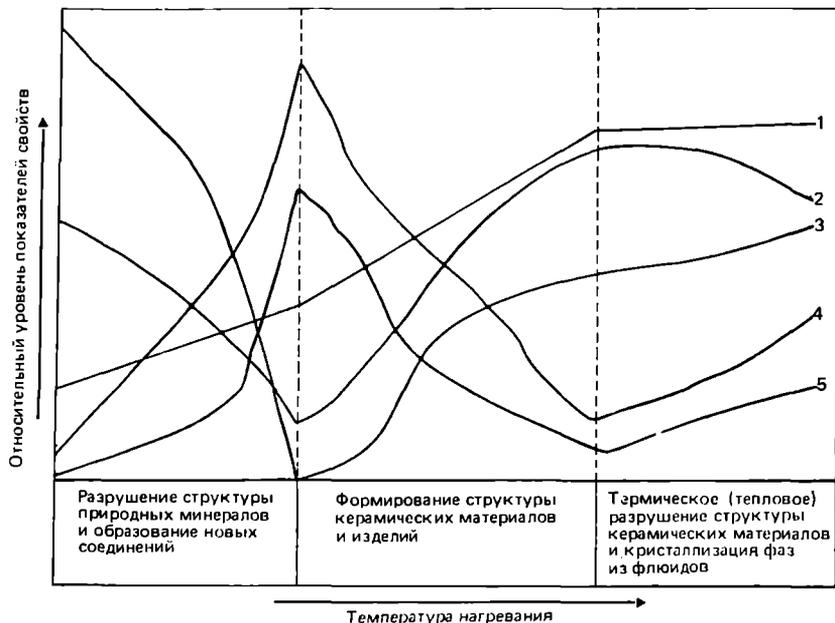


Рис. 4. Идеализированная схема изменения некоторых физико-химических свойств природного минерального вещества при нагревании ($P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$, $P_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5 \text{ Па}$)

1 — плотность; 2 — механические свойства (прочность, твердость и др.); 3 — размер кристаллов; 4 — удельная поверхность; 5 — истинная пористость

первичная полнокристаллическая структура природного сырья через промежуточное псевдоаморфное состояние переходит во вторичную кристаллическую структуру. При этом, как и при метаморфизме в природе, должны сохраняться некоторые текстурно-структурные особенности первичных минералов, т. е. должно наблюдаться образование высокотемпературных псевдоморфоз. Таким образом, среднетемпературная область — это область формирования структуры.

В высокотемпературной области интенсифицируются и завершаются ранее описанные твердофазные фазовые и структурные превращения. Согласно условной химической классификации, нижней границей высокотемпературной области следует считать температуру $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. При этой и более высоких температурах энергия теплового движения частиц становится соизмеримой с энергией связи между атомами (ионами) в молекулах (кристаллах) большинства минералов. В этой области должны резко усиливаться диффузионные процессы, реакционная способность веществ, скорость различных превращений, в том числе термической диссоциации и сублимации. Прочностные свойства должны резко ухудшаться в связи с высокой подвижностью дислокаций, обеспе-

чивающих переход вещества в термопластичное состояние. При достижении довольно высокой температуры каждое соединение имеет тенденцию к термической диссоциации. Высокоогнеупорные оксиды при достаточно высоких температурах ($\geq 0,8T_{\text{пл}}$) диссоциируют по реакции $MeO_{(\text{ТП})} = Me + 1/2O_2$. Равновесие этой реакции выражается уравнением $\Delta G_T = 1/2RT \ln P_{O_2}$, где ΔG_T — изменение свободной энергии при диссоциации. В связи с этим ΔG_T и P_{O_2} характеризуют термическую устойчивость (стабильность) оксидных соединений.

При длительном воздействии высоких температур происходит термическое старение неорганических материалов, представляющее собой группу менее изученных физико-химических процессов. Наибольшее значение при этом имеют фазовые и структурные изменения, обуславливающие резкое снижение прочностных свойств материалов, а именно аномальный рост кристаллов (интенсивная вторичная собирательная рекристаллизация и перекристаллизация с участием жидкой и газовой фаз), термическая диссоциация и возгонка межкристаллических более легкоплавких соединений, интенсивное развитие вторичной пористости, внутренние напряжения в изделях за счет интенсивного роста зерен.

Прочностные свойства хрупких поликристаллических материалов, к которым относится технический камень, весьма чувствительны к изменениям микроструктуры. Величина разрушающих напряжений σ в них обратно пропорциональна размеру кристаллов d : $\sigma = N \cdot d^{-1/2}$, где N — константа опыта.

В результате интенсивного протекания термического старения, термической диссоциации и других физико-химических процессов в высокотемпературной области происходят постепенное снижение механической прочности, увеличение пористости и поверхности, а также уменьшение термической стойкости в связи с крупнокристаллической структурой. При приближении к температуре плавления материал теряет свои эксплуатационные качества в связи с высокой пластичностью (размягчением). На основании этого высокотемпературную область ($\geq 0,8T_{\text{пл}}$) можно считать областью термического разрушения структуры неорганических материалов. Таким образом, условной границей средне- и высокотемпературной областей следует считать максимальный температурный уровень наивысших показателей физико-керамических свойств искусственного камня. Верхняя граница этой области определяется температурой начала плавления, или огнеупорностью материала.

Итак, в сравнительно широком температурном интервале термообработки минерального вещества в практике технологии и эксплуатации технического камня условно можно выделить низко-, средне- и высокотемпературную области. В низкотемпературной области (< 1000 °С) происходит разрушение природных минералов с образованием псевдоаморфных структур термически относительно стабильных соединений. В области средних температур осуществляется формирование керамического тела (черепка),

обусловленное в основном процессами спекания и рекристаллизации. Высокотемпературная область ($\geq 0,8 T_{пл}$) характеризуется частичным или полным тепловым разрушением структуры материала.

Целесообразность условного разделения температуры на указанные области подтверждается также циклическим изменением физико-химических свойств минерального вещества, резкие колебания которых наблюдаются на границах областей. Следовательно, выделение трех областей термообработки природного сырья является оправданным и с позиций материаловедения.

Поведение минерального вещества при нагревании в условиях производства и применения керамических материалов имеет определенные аналоги и с некоторыми наиболее высокотемпературными процессами контактового метаморфизма в природе.

ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ И РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ

К важнейшим технологическим процессам в производстве керамических и других разновидностей технического камня относится спекание. Спеканием называют термическую обработку порошка или смеси порошков, а также предварительно сформированных полуфабрикатов изделий при температуре ниже плавления. Целью спекания является упрочнение и уплотнение (уменьшение пористости) материала (изделия). Как правило, спекание сопровождается уменьшением объема, называемым усадкой. Спекание — завершающий и определяющий этап керамической технологии.

С точки зрения физической химии спекание представляет собой сложный процесс уменьшения избыточной свободной энергии дисперсной системы путем уменьшения ее поверхности и приближения к более равновесному состоянию. В основе спекания лежит термически активируемое самопроизвольное заполнение свободного пространства между частицами материала, осуществляемое различными путями. В результате спекания резко уменьшается поверхность межчастичных границ и пор, что приводит как бы к сращиванию частиц исходного порошка в менее пористый и более прочный монолит, называемый керамическим телом или черепком.

Обычно спекание сопровождается рядом других физико-химических процессов, активируемых высокой температурой: ростом кристаллов, синтезом новых соединений, образованием твердых растворов, полиморфными переходами, образованием в том или ином количестве примесного расплава и другими превращениями.

Степень спекания оценивают по-разному. Д. Макензи и Р. Шуттельворс определяют этот показатель $\rho = \gamma/D$, где ρ — относительная плотность; γ — кажущаяся объемная плотность; D — истинная плотность материала.

С. Г. Тресвятский и П. Л. Володин характеризуют спекание $\epsilon_{отп} = \epsilon_2/\epsilon_1$, где $\epsilon_{отп}$ — относительная пористость; ϵ_1 — истинная пористость образца до обжига; ϵ_2 — то же после обжига.

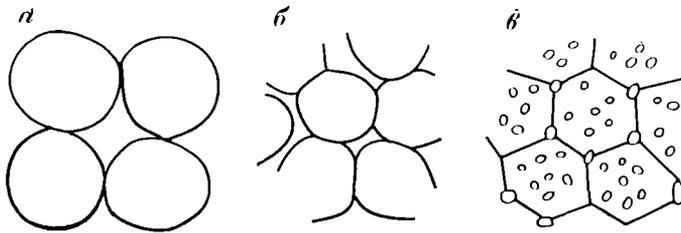


Рис. 5. Схема стадий спекания (по Я. Е. Гегузину)
а — начальная; *б* — промежуточная; *в* — конечная

А. С. Бережной предложил учитывать одновременно степень уплотнения и упрочнения: $L = C_1 \cdot (F_2 - F_1) / F_1 \cdot C_2 \cdot (\epsilon_1 - \epsilon_2) \epsilon_1$, где L — показатель спекаемости; F_1 и F_2 — показатели прочности до и после спекания; ϵ_1 и ϵ_2 — истинная пористость материала до и после спекания; C_1 и C_2 — постоянные.

По Е. Я. Гегузину [8], процесс спекания условно можно разделить на три последовательные стадии (рис. 5). На первой (начальной) стадии осуществляется локальное контактное припекание частиц и некоторое сближение их центров (рис. 5, *а*). При этом частицы еще в основном разобщены порами, так что последние являются непрерывной фазой.

На второй (промежуточной) стадии происходит увеличение площади межчастичных контактов и формирование пористого тела, в котором непрерывные фазы одновременно представляют собой твердое вещество и поры (рис. 5, *б*). Вторая стадия характеризуется резким сближением центров частиц и уменьшением их поверхности.

На третьей (завершающей) стадии наблюдается интенсивное уменьшение пористости, уменьшение числа и объема пор и формирование плотного и прочного керамического сrostка (рис. 5, *в*). Структура материала при этом приобретает вид кристаллического сrostка с дискретными внутрикристаллитными и межкристаллитными порами.

В зависимости от механизма процессов различают твердофазное и жидкостное спекание. В большинстве силикатных материалов спекание имеет смешанный характер, т. е. осуществляется в основном в твердой фазе при существенной роли примесных или технологических расплавов, а также газовой фазы.

Твердофазное спекание развивается при производстве специальной керамики, изготавливаемой из химически чистого сырья. Перенос вещества в область контакта спекающихся частиц может осуществляться путем поверхностной и объемной диффузии, диффузионно-вязкого течения. Радиус контактной площади между частицами изменяется по следующему закону: $x = kR^m \tau^n$, где x — радиус контактной площади; R — радиус частиц, m и n — коэффициенты, зависящие от механизма спекания; k — константа, зави-

сящая от температуры, геометрии и свойств вещества частиц; τ — время.

На последней стадии спекания, когда непрерывной фазой является твердое поликристаллическое вещество, уменьшение избыточной свободной энергии происходит путем увеличения размера кристаллов, снижения пористости или укрупнения пор.

Рекристаллизация в техническом камне

В технической петрографии главными критериями оценки интенсивности термической обработки материалов является размер структурных элементов: кристаллов, пор, включений и др. Спекание и рост кристаллов (или частиц аморфного вещества) в основном определяют характер микроструктуры многих неорганических материалов и изделий, получаемых путем термической обработки ниже температуры плавления.

Рассмотрим подробнее процессы твердофазного роста зерен (кристаллов) при производстве керамики. В металловедении и неорганическом материаловедении образование и рост новых зерен (кристаллов) принято называть рекристаллизацией, что в переводе с латинского означает повторная кристаллизация. В зависимости от физико-химической природы вещества и термодинамических условий различают первичную, собирательную и вторичную рекристаллизацию.

Первичная рекристаллизация (рекристаллизация обработки) происходит при нагревании только пластически деформированных материалов и представляет собой образование центров кристаллизации и рост новых зерен, не имеющих внутренних напряжений. Движущей силой этого процесса является избыточная свободная энергия материала за счет его дефектной структуры, обусловленной пластической деформацией. Достоверно установлено, что пластическими свойствами обладают не все керамические материалы, а преимущественно те, которые имеют кристаллическую структуру типа NaCl и CaF_2 . Существенное значение первичная рекристаллизация имеет при термической обработке деформированных металлов, а также тонконзмельченных порошков пориклаза, извести и других искусственных минералов, обладающих определенной, хотя и относительно малой (в сравнении с металлами) пластичностью.

В процессе первичной рекристаллизации исходные деформированные зерна (кристаллы), имеющие повышенную плотность дефектов, как бы замещаются более совершенными кристаллическими новообразованиями с другой кристаллографической ориентацией.

Первичная рекристаллизация происходит скачкообразным перемещением границ новых зерен (кристаллов) со скоростью, на несколько порядков большей, чем при обычной диффузии. Зародыши ненапряженных (новых) зерен (кристаллов) образуются

в наиболее деформированных и искаженных элементах структуры материала (границы кристаллов, линий скольжения, двойникования и др.). При отсутствии достаточной деформации первичная рекристаллизация невозможна.

Границы зародышей новых кристаллов перемещаются от центров их кривизны, так как их рост стимулирован не столько поверхностной, сколько объемной (внутренней) энергией. Температура первичной рекристаллизации у металлов составляет около $\frac{1}{3}$ абсолютной точки плавления, а оксидов достигает 0,5 части этой температуры.

При термической обработке деформированных кристаллов неметаллических материалов нередко вместо первичной рекристаллизации происходит полигонизация. Обязательные условия полигонизации — наличие деформации изгиба, достаточной плотности дислокаций, а также субзерен в кристаллах и способности последних к пластическому скольжению. Температура полигонизации, как правило, на несколько сотен градусов ниже начала первичной рекристаллизации и зависит от содержания дисперсных примесных включений, тормозящих этот процесс. Если включений много, полигонизации не происходит, а наступает первичная рекристаллизация, которая является конкурирующим более высокотемпературным процессом.

Процесс полигонизации представляет собой образование полигональной (многоугольной) субструктуры в изогнутом кристалле в процессе термической обработки. Процесс полигонизации включает стадии формирования, роста и изменения ориентировки субзерен в деформированных кристаллах при их обжиге. Полигонизация осуществляется путем термически активированного преобразования дислокационной структуры. При этом дислокации, закономерно перераспределяясь в обжигаемом кристалле, образуют новые границы субзерен, ориентированные перпендикулярно к плоскостям скольжения.

Выделяют три типа полигонизации: 1) собственно полигонизацию — образование субзерен (полигонов) в монокристалле, 2) «рекристаллизацию на месте», представляющую собой рост субзерен, и 3) полигонизацию третьего типа — увеличение взаимной разориентации субзерен при сохранении их морфологии и величины.

Полигонизация сопровождается уменьшением внутренних напряжений и укрупнением блоков кристаллов. Эффективными методами изучения полигонизации являются рентгенографический анализ и микроскопическое исследование в комплексе с химическим травлением. На рентгенограммах монокристаллов и поликристаллических образцов в исходном состоянии (до полигонизации) наблюдаются отдельные крупные размытые рефлексы, которые при полигонизации расчлняются на несколько более мелких и четких рефлексов, остающихся на месте исходного рефлекса. Химическим травлением иногда удается выявить границы субзерен, возникшие при полигонизации.

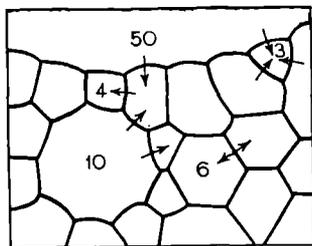


Рис. 6. Форма кристаллов в поликристаллическом образце (стрелками показано направление миграции межкристаллических границ, цифрами — число граней)

В литературе детально описана полигонизация многих металлов и сплавов. Полигонизация неорганических материалов изучена недостаточно, за исключением некоторых оксидов (например, монокристаллов рубина).

Собирательная рекристаллизация — это термически активируемый процесс твердофазного роста кристаллов в поликристаллическом материале, полученном из твердой или газовой фаз. В отличие от первичной рекристаллизации, происходящей в интенсивно деформированном материале, для протекания собирательной рекристаллизации не требуется предварительной деформации поликристаллического вещества.

Собирательная рекристаллизация тесно связана с процессом твердофазного спекания и сопровождается последним на всех его стадиях. Этот процесс, как правило, наблюдается в температурной области спекания материала, но в начальной стадии уплотнения, когда пористость превышает 50 % объема, интенсивность этого процесса незначительна, поэтому образцы имеют часто дисперсно-кристаллическую структуру. Установлено, что при спекании керамики заметный рост кристаллов начинается после уменьшения общей пористости до 10—15 % и далее интенсифицируется по мере уплотнения материала. Отрицательное воздействие пор на твердофазный рост кристаллов обжигаемого материала объясняется тем, что поры, как и кристаллы, и твердые включения, препятствуют миграции границ кристаллов. Согласно правилу Смита, предельный размер кристаллов обратно пропорционален объемной доле инородной фазы: $D = d/f$, где D — размер кристаллов; d — средний размер включения второй фазы; f — объемная доля включения второй фазы.

Движущей силой собирательного роста зерен является уменьшение свободной энергии системы за счет снижения суммарной поверхности межкристаллических границ в поликристаллическом теле:

$\Delta F = \sigma V(1/r_1 + 1/r_2)$, где ΔF — изменение в свободной энергии; σ — поверхностное натяжение; V — атомный объем; r_1 и r_2 — радиусы кривизны межкристаллической границы.

Необходимые условия для осуществления собирательной рекристаллизации — непрямолинейность и различная кривизна границ исходных кристаллов. При вогнутой поверхности поверхностная энергия имеет меньшее значение, чем при выпуклой, что приводит к перемещению криволинейной границы смежных кристаллов в направлении к центру ее кривизны (рис. 6). Прямолинейные границы при этом остаются до определенного времени в относительно стабильном состоянии. Как видно из рис. 6, один и тот

же кристалл на одном участке растет за счет другого, а на другом, наоборот, поглощается своим ближайшим соседом.

Кинетика собирательного роста кристаллов описывается уравнением $D - D_0 = k\tau^n$, где D_0 — исходный размер кристалла; D — конечный размер кристалла; k — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и природы материала; τ — время; n — коэффициент (чаще всего варьирует в пределах 0,3—0,5), зависящий от природы материала.

Скорость собирательной рекристаллизации заметно меньше первичной и снижается с увеличением продолжительности обработки. В идеальном случае, если температурно-временные условия удовлетворительные и росту кристаллов не препятствуют примеси и поры, в результате собирательной рекристаллизации формируется достаточно однородная правильная полигонально-зернистая полиэдрическая структура спеченного тела (рис. 7), то многие кристаллы имеют в сечении гексагональную форму, а их границы прямолинейные, так что все углы между границами равны и составляют $\approx 120^\circ$. Однако на практике идеальной структуры рекристаллизации, как правило, не наблюдается.

Экспериментально установлено, что инородные включения или специально введенные растворимые добавки являются ингибиторами рекристаллизации. В то же время некоторые кристаллохимически родственные материалу матрицы добавки оказывают каталитическое воздействие на рост кристаллов. Применение указанных добавок и ряда технологических операций позволяет регулировать микроструктуру керамического тела.

При достаточно длительной высокотемпературной обработке (особенно при 0,7—0,9 температуры плавления) происходит дальнейший, часто аномальный дополнительный твердофазный рост кристаллов, называемый вторичной рекристаллизацией. Вторичная рекристаллизация представляет собой резкий избирательный рост отдельных кристаллов, за счет поглощения других по принципу вышеописанного геометрического отбора в связи с различием в кривизне границ кристаллов, неравномерным распределением в них примесей, включений и пор. Механизм и движущие силы во вторичной рекристаллизации принципиально аналогичны собирательно, но между ними имеются некоторые отличия.

Как правило, вторичная рекристаллизация происходит при длительной изотермической эксплуатации керамики и металлов

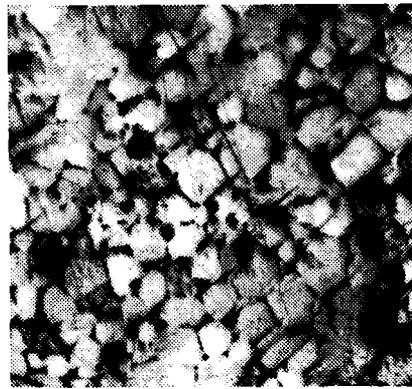


Рис. 7. Равновесная полиэдрическая структура керамики после собирательной рекристаллизации. Свет отраженный. Увел. 130

в высокотемпературных средах. Итогом этого процесса является крупнокристаллическая неравномернозернистая структура изделий, часто возникающая при так называемом их термическом старении. Аномальный рост крупных кристаллов, имеющих значительные внутренние напряжения, иногда вызывает самопроизвольное разрушение керамики или значительное снижение ее прочностных и физико-химических свойств.

Зависимость величины кристаллов от температуры и длительности старения описывается уравнением $D = k_0 \exp[-Qn/RT] \cdot \tau^n$, где D — конечный размер кристалла; k_0 — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и природы материала; Q — энергия активации роста кристаллов; T — температура; τ — время; R — универсальная газовая постоянная; n — коэффициент, зависящий от природы материала (чаще всего = 0,3—0,6).

Предельный размер кристалла при достаточно длительном высокотемпературном отжиге может достичь геометрических размеров нагреваемого образца. Так, например, в высокотемпературных трубчатых нагревателях диоксид циркония уже после 200 ч службы при температуре 2200 °С имел размеры кристаллов, равные толщине стенки трубки (~2000 мкм).

Имеется определенный опыт получения монокристаллов некоторых металлов путем вторичной собирательной рекристаллизации. Получение крупных монокристаллов неорганических соединений указанным способом теоретически также возможно, однако по технико-экономическим соображениям в настоящее время не приемлемо.

Изменение пористой структуры при керамическом синтезе технического камня

Физико-технические свойства неорганических материалов зависят не только от микроструктуры, обусловленной размерами, формой и распределением минеральных (фазовых) индивидов, но и от объемной доли и геометрии пор. В связи со спецификой керамической технологии поры в том или ином количестве являются обычным элементом строения спеченных материалов и изделий, поэтому в технологии огнеупоров и керамики принято понятие текстура для характеристики пористого строения материала. В отличие от геологического и металловедческого содержания этого термина при описании керамики текстура означает количественное соотношение твердого вещества и пор, а также морфологию, размеры и характер их распределения. Таким образом, поры представляют собой наряду с конденсированными фазами важные элементы строения искусственных материалов.

Для оценки пористой структуры (текстуры) используются такие критерии, как: истинная, открытая, закрытая, канальная, тупиковая и другие виды пористости, удельная поверхность, распределение пор по размерам, функциональным и другим признакам.

Формирование пористой структуры керамического тела начинается до термической обработки. Первичная пористая структура возникает на стадии формования (прессование, литье и др.) керамического сырца. При этом характер пористости определяется многообразием технологических параметров производства: гранулометрическим и вещественным составом шихты, давлением формования, морфологией и свойствами частиц, наличием пластифицирующих, связующих и других добавок. Размеры и объемная доля пор в сырце регулируется в заданных пределах оптимальным соотношением указанных технологических параметров.

Строение керамического полуфабриката, не подвергнутого технологическому обжигу, называют первичной пористой структурой. По происхождению и по расположению в первичной структуре условно выделяют следующие типы пор: 1) межчастичные (межзерновые), 2) внутривчастичные (внутризерновые), 3) трещины измельчения, прессования (в том числе посечки, перепрессовки), сушки и др. Межчастичные поры имеют обычно неправильную форму, зависящую от характера контактирования создающих поры твердых частиц. Формы и размеры внутризерновых пор определяются природой и предысторией исходных материалов шихты. Трещины в зернах и посечки возникают обычно в процессе прессования изделий. Керамический сырец имеет непрерывно-пористую текстуру, в которой твердые частицы, имеющие спорадические локальные контакты, изолированы пустотами (порами).

При термической обработке в связи с интенсивным протеканием диффузионных и других процессов массопереноса происходит коренное преобразование первичной пористой структуры; в результате технологического обжига в керамике формируется вторичная пористая структура.

На определенных стадиях спекания наблюдается переход непрерывно-пористой структуры в дискретно-пористую, в которой поры находятся в виде изолированных включений в твердой матрице. Существенная интенсификация диффузионных процессов и вязкого течения развивается на третьей стадии спекания, когда одновременно активно протекают собирательная рекристаллизация и процессы изменения пористой структуры, способствующие уменьшению свободной энергии системы.

По Е. Я. Гугузину, характер пористой структуры на третьей стадии спекания определяют следующие физические процессы: 1) коалесценция пор, вызывающая уменьшение суммарной поверхности их при неизменном объеме. При этом пикнометрическая плотность пористого тела остается неизменной, что является признаком внутреннего спекания, 2) исчезновение (затягивание) отдельных пор, сопровождающееся увеличением пикнометрической плотности пористого тела (внешнее спекание). Термодинамически оба процесса равновероятны, однако в реальных композициях один из них преобладает.

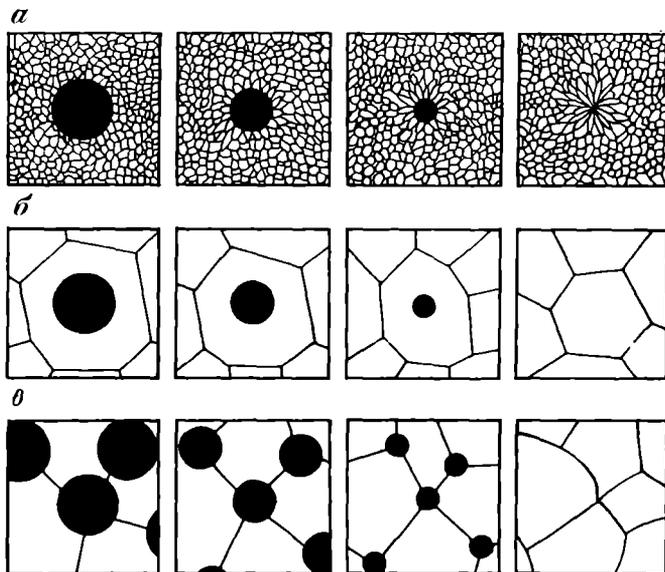


Рис. 8. Схема залечивания (исчезновения) изолированной поры (при различном соотношении относительных размеров пор и кристаллов матрицы), по Я. Е. Гегуэшу

Коалесценция пор представляет собой процесс объединения и слияния мелких пор в крупные и осуществляется за счет диффузии или вязкого течения (в зависимости от агрегатного состояния конденсированных фаз).

По К. К. Стрелову, критический размер пор, претерпевающих коалесценцию или поглощение, в оксидных материалах составляет $\approx 10^{-5}$ см; если диаметр пор превышает эту величину, то происходит их собирательное укрупнение — коалесценция, если ниже, то наблюдается постепенное поглощение поры матрицей. Кинетика диффузионной коалесценции пор описывается уравнением $R = k \cdot \tau^{\frac{1}{2}}$, где R — диаметр растущей поры; k — коэффициент, зависящий от природы материала и температуры; τ — время.

Механизм и кинетика затягивания (исчезновения) изолированных пор зависит от соотношения их диаметра и размера кристаллов матрицы. Схема исчезновения (залечивания) изолированной поры при различных соотношениях этих структурных элементов приведена на рис. 8. Если диаметр поры значительно превышает размер кристаллов, то пора, будучи расположенной в дефектной (с высокоразвитой поверхностью) среде, залечивается посредством диффузионно-вязкого течения вещества матрицы в полость поры (см. рис. 8, а). Если соотношение размеров поры и элементов матрицы обратное, то затягивание поры происходит в результате диффузионного растворения в кристалле —

фазовом индивиде (см. рис. 8, б). Когда размеры пор и индивидов матрицы соизмеримы, а поры располагаются на межзеренных границах, исчезновение их происходит путем стока вакансий на границы и встречной диффузии вещества матрицы в обратном направлении (см. рис. 8, в). Залечивание поры сопровождается определенными изменениями геометрии межзеренных границ, которая может вызвать также изменение внешних размеров образца (усадка).

В реальных керамических материалах наблюдаются процессы коалесценции и залечивания пор. В результате конкуренции этих процессов обычно на последних стадиях спекания сохраняется остаточная пористость. Средний диаметр коалесцентных пор обычно составляет $\approx 0,1$ размера кристаллов (фазовых индивидов). Форма коалесцентных пор зависит от механизма их роста и степени приближения системы к равновесию. Равновесная пора диффузионного происхождения приобретает кристаллографически правильную форму, имеющую элементы симметрии окружающего ее кристалла. Такие поры принято называть отрицательными кристаллами. В случае вязкого течения равновесные коалесцентные поры принимают сфероидальную форму, особенно характерную для спеченых материалов аморфной структуры (стекло) или кристаллических материалов с повышенным содержанием стеклофазы или относительно легкоплавкого расплава.

Жидкофазное спекание

В преобладающем большинстве керамических материалов при технологическом обжиге образуется значительное количество (более 5—10 % объемной доли) расплава, оказывающего существенное влияние на механизм и кинетику спекания. При образовании равновесного расплава, хорошо смачивающего твердые частицы, на стыках последних образуются тонкие мениски (манжеты). В этом случае возникает сжимающая капиллярная сила, стягивающая частицы: $F = \pi \sigma R \sin \alpha [R \sin \alpha (1/\rho_2 - 1/\rho_1) + 2 \sin(\alpha + \theta)]$, где F — капиллярная сила, σ — поверхностное натяжение на границе жидкость — газ, α — угол, величина которого определяется объемной долей расплава, R — радиус сферических частиц, ρ_1 и ρ_2 — радиусы кривизны поверхности жидкости, θ — краевого угла смачивания.

По У. Кингери, при спекании в присутствии жидкой фазы можно выделить три различных процесса уплотнения. В начальную стадию происходит перераспределение зерен (частиц). Благодаря капиллярным силам осуществляется пространственное перераспределение частиц, в результате которого достигается более компактная упаковка зерен и уменьшение поверхности пор. Основным механизмом уплотнения на данной стадии — вязкое течение.

Степень уплотнения материала зависит от объемного содержания расплава и его вязкости. Для достижения полного уплот-

нения по механизму вязкого течения необходимо, чтобы объемная доля расплава составляла не менее $1/3$ объема керамического образца. Практически вязкое течение имеет ограниченное распространение, так как в этом случае жидкая фаза должна быть абсолютно инертной по отношению к твердым частицам и в то же время хорошо смачивать последние.

При обжиге традиционной керамики (фарфор, фаянс, алюмосиликатные, кремнеземистые огнеупоры и другие виды технического камня) наиболее широко развиты процессы уплотнения с участием расплава, в котором наблюдается растворение исходных частиц и последующее выделение из расплава вторичных кристаллических новообразований. Данный механизм условно можно представить как растворение — осаждение. По физико-химической сущности он во многом аналогичен перекристаллизации через расплав. Движущая сила этого процесса — уменьшение свободной энергии системы вследствие понижения суммарной свободной поверхности твердых частиц.

Существенная роль механизма растворения — осаждения определяется повышенной растворимостью дисперсных частиц, обычно присутствующих в исходной полифракционной керамической шихте. Согласно уравнению Гиббса — Томсона, между размером частицы (кристаллита) и его растворимостью существует следующая зависимость: $L_r/L_\infty = \exp \cdot (2\sigma M/RT \cdot r \cdot \rho)$, где L_r — растворимость дисперсной частицы; L_∞ — растворимость макрочастицы; σ — поверхностное натяжение на границе твердой частицы и растворителя; M — молекулярная масса; ρ — плотность твердой частицы; r — радиус дисперсной частицы; T — температура; R — универсальная газовая постоянная.

В связи с этим наиболее дисперсные частицы растворяются в жидкой фазе. В дальнейшем из пересыщенного расплава происходит кристаллизация новообразований и отложение их на крупных частицах как затравках.

Скорость спекания материала по механизму растворение — осаждение может лимитироваться скоростями диффузии вещества и растворения частиц.

Процессы жидкофазной перекристаллизации сопровождаются вязким течением, что в итоге приводит к уменьшению общей пористости.

На завершающей стадии жидкофазного спекания скорость уплотнения заметно снижается. Это связано с интенсивной собирательной перекристаллизацией материала и формированием жесткого керамического сростка, замедляющего или совершенно прекращающего уплотнение и залечивание пор по механизму вязкого течения (при отсутствии внешнего давления). Экспериментально установлено, что для достаточно интенсивного уплотнения по механизму жидкофазной перекристаллизации объемное количество расплава должно составлять не менее 20%. Существенное значение при этом имеет структура ближнего порядка в расплаве. Для интенсивного спекания необходимо нали-

ние в равновесном расплаве сиботаксических групп, максимально приближающихся по строению к кристаллической структуре твердых фаз.

Отметим, что скорость уплотнения по механизму растворение — кристаллизация из расплава обычно значительно превышает скорость твердофазного спекания однотипных материалов. Это определяется значительно более высокими (на несколько порядков) значениями коэффициентов диффузии ионов и молекул в расплаве в сравнении с коэффициентами их твердофазной диффузии. Учитывая это, при производстве трудноспекаемых материалов в шихту вводят специальные расплавообразующие добавки — минерализаторы. В качестве примера приведем добавки оксидов железа и кальция для производства динасовых огнеупоров.

СИНТЕЗ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ ИЗ РАСПЛАВА

Получение искусственных минералов, монокристаллов, поликристаллических и аморфных материалов из расплава — важнейший способ синтеза технического камня. Этим способом в промышленности получают многие кристаллические, аморфные (стекло, эмали, глазури, покрытия, пленки и др.) и стеклокристаллические материалы. Последние представляют собой неполностью закристаллизованные вещества с широким интервалом соотношений кристаллической и аморфной фаз.

В промышленности из расплава получают продукты стекольного производства, каменное литье, ситаллы, металлургические шлаки, плавленные огнеупоры и клинкеры для производства глиноземистого и высокоглиноземистого цемента и другие технические поликристаллические материалы. Регулируемая кристаллизация из расплавов с применением специального оборудования является главным способом получения ряда искусственных минералов и соединений. Кроме того, производство многих разновидностей технического камня, например синтезированного минерального сырья, аглопорита, керамзита и других силикатных материалов, связано с процессами частичного плавления исходных компонентов и последующего их затвердевания с образованием кристаллических и аморфных фаз. Специальная отрасль высокотемпературной технологии синтеза поликомпонентных материалов путем расплавления исходного сырья получила название *петрурги*.

Независимо от конкретного осуществления всем способам синтеза минерального вещества из расплава присуща общая последовательность технологических процессов: подготовка исходной шихты, нагрев до температуры полного расплавления, изотермическая выдержка расплава при заданной температуре, охлаждение расплава с оптимальной скоростью с целью получения плавленного продукта с заданной структурой и комплексом физико-химических свойств.

Получение плавного технического камня

Для получения тугоплавких плавных кристаллических неорганических материалов, выпускаемых в больших объемах, используют чаще всего электродуговые печи, в которых как нагревательные элементы используются графитовые электроды. Для производства стеклокристаллических и аморфных материалов применяют промышленные печи с тепловым обогревом.

Существуют две принципиально различные технологии электродуговой плавки материалов: плавление на блок и литье из расплава.

Плавление на блок осуществляют путем последовательного наплавления материала при ограниченном объеме расплава в каждый текущий момент времени плавки. При этом загрузка шихты осуществляется постепенно по мере полного расплавления и затвердевания предыдущей порции материала. В течение плавки поддерживается такое количество расплава, какое обеспечивает устойчивый электрический режим процесса.

Плавлением на блок обычно получают материалы с высокой температурой плавления. При этом роль огнеупорной футеровки выполняет исходное сырье. В связи с особенностями технологии, характера процессов кристаллизации и строения получаемого монолита плавление на блок правильней называть наплавкой блока.

Формирование блока происходит в условиях резко выраженной неоднородности теплового поля, которая определяется конструкцией печи, теплофизическими свойствами расплавляемых материалов и продуктов их затвердевания. Воздействие теплового градиента при затвердевании и последующие высокотемпературные процессы в охлаждающемся блоке приводят к формированию характерной зональности блоков. Наиболее отчетливо она выражена в блоках материалов, имеющих высокую кристаллизационную способность, например оксидных соединений.

В качестве примера рассмотрим зональное строение блока плавного периклаза. В сечении блока выделяются следующие зоны: осыпь (недоплав), боковая и нижняя корки, зона формирования монокристаллов, периферийная и центральная зоны (рис. 9).

Осыпь состоит из неспеченного порошка исходного тугоплавкого материала и в связи с низкой теплопроводностью выполняет функции футеровки, предохраняющей металлический кожух печи от высокотемпературного воздействия. Боковая и нижняя корки представлены пористым спекшимся мелкокристаллическим периклазом, обогащенным легкоплавкими примесями. Зона монокристаллов сложена столбчатым ростком удлиненно-призматических кристаллов периклаза, достигающих в длину 250—300 мм. Монокристаллическая зона имеет минимальное содержание примесей и представляет в связи с этим наиболее высококачественный плавный материал. Материал периферийной и централь-

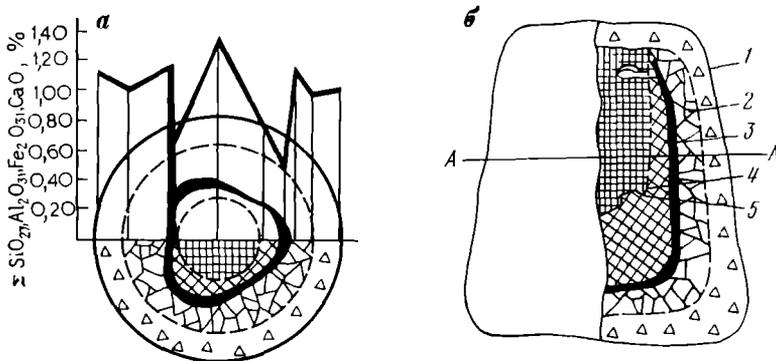


Рис. 9. Схема зонального строения блока плавленного периклаза, полученного из обогащенного магнетита

Сечение по А—А: а — горизонтальное, б — вертикальное.

1 — осыпь (недоплав); 2 — боковая корка; 3 — периферийная зона; 4 — зона формирования монокристаллов; 5 — центральная зона

ной зон имеет соответственно крупно- и среднезернистую структуру с умеренным количеством примесей.

Другой способ получения плавленного блока — плавка в электродуговой печи с водоохлаждаемым корпусом. В этом случае на внутренней поверхности корпуса печи в процессе плавления формируется слой затвердевшего продукта плавки, так называемый гарниссаж. Гарниссаж в некоторой степени защищает металлический кожух от теплового воздействия расплава и снижает термический градиент в охлаждаемом расплаве.

Однако при плавлении относительно легкоплавких материалов гарниссаж не может обеспечить надежную работу печи, поэтому часто плавильные агрегаты футеруют огнеупорами. При этом в рабочем пространстве печи получают большие объемы расплава, который разливают в специальные формы. Процесс изготовления камнелитых изделий во многом аналогичен технологии металлического литья, но имеет некоторые особенности. В частности, в связи с резко различными теплофизическими и прочностными свойствами неорганических материалов и металлов плавленные камни и камнелитые изделия требуют обязательного отжига для снятия значительных внутренних напряжений.

Макрозональностью камнелитые изделия и объемные литые монолиты (отливки) заметно выделяются из наплавленных блоков того же вещественного состава. Характер зонообразования и текстурно-структурные особенности плавнелитых каменных изделий и материалов аналогичны этим свойствам литых металлов и сплавов.

Макрозональность кристаллических оксидных камнелитых изделий показана на рис. 10. В сечении обычно видны три зоны, резко различающиеся строением и свойствами материала.

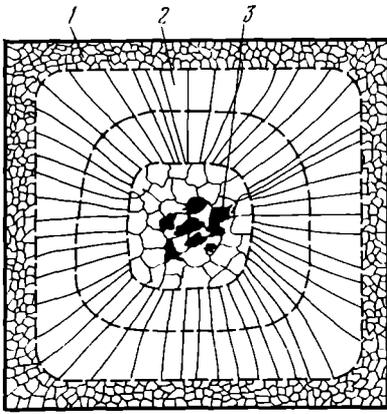


Рис. 10. Схема макронеоднородности плавнено-литых изделий

1 — мелкокристаллическая поверхностная корочка; 2 — зона столбчатых кристаллов; 3 — зона изометричных (равноосных) кристаллов

сталлизации совпадает с гранью, имеющей наибольшую ретикулярную плотность.

Внутренний объем изделий представлен крупными изометричными (равноосными) кристаллами. Изометричный габитус кристаллов в центральной зоне обусловлен затвердеванием материала в условиях, близких к изотермическим. Формирование зоны равноосных кристаллов происходит из последних порций расплава, обогащенных примесными компонентами и газовой фазой, которая выделяется при кристаллизации расплава. Вследствие дегазации расплава и усадки материала в центральной зоне часто образуются крупные каверны, стенки которых покрыты друзами парофазных новообразований, содержащих компоненты с высокой упругостью пара. Примером является кристаллизация алюминатов $\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в электрокорунде.

Текстурно-структурные особенности плавненных (на блок) и плавненолитых изделий и материалов зависят от скорости охлаждения и определяются главным образом кристаллизационной способностью расплава. Учитывая существенно силикатный состав петруггических расплавов, рассмотрим влияние содержания кремнезема на фазово-структурные особенности продуктов затвердевания.

Согласно современным представлениям, силикатные расплавы — жидкие полиэлектролиты, состоящие из комплексных кремнекислородных анионов $[\text{Si}_n\text{O}_m]^{x-}$, катионов различных элементов (Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Al^{3+} ; Fe^{2+} ; Fe^{3+} ; Na^+ ; K^+ ; Ti^{4+} и др.) свободного O^{2-} и других составляющих. Состав силикатных расплавов в первом приближении можно оценить содержанием кремнезема.

Наружная поверхность, контактирующая с формой (изложницей), представляет собой тонкую (до нескольких миллиметров) мелкокристаллическую корочку, состоящую из мелких дендритных и неправильной формы кристаллов. К корочке примыкает протяженная весьма крупнозернистая (до гигантозернистой) зона столбчатых кристаллов, вытянутых по температурному градиенту. В металлических слитках этот слой называется зоной транскристаллизации. Удлинение столбчатых кристаллов перпендикулярно к изотермам в охлаждающей отливке. Интересно, что ориентировка кристаллов в зоне транскристаллизации происходит следующим образом: фронт кри-

Мольная концентрация кремнезема определяет структуру кремнекислородных комплексов и (зависящие от последних) кислотно-основные свойства, вязкость и кристаллизационные характеристики расплавов.

По содержанию кремнезема выделяют три типа силикатных расплавов: 1) кислые — с содержанием SiO_2 , превышающим таковое для трисиликата ($\text{O/Si} \leq 2,67$); 2) средние — с содержанием SiO_2 , соответствующим составам от метасиликата до трисиликата ($3 \geq \text{O/Si} \geq 2,67$); 3) основные — с содержанием SiO_2 , не превышающем его содержание в метасиликате ($\text{O/Si} \geq 3$).

В состав анионных группировок могут также входить катионы Al^{3+} и Ti^{4+} , которые способны замещать Si^{4+} в кремнекислородных комплексах. Поэтому предложено кислотность поликомпонентных расплавов характеризовать отношением $\text{O}/\Sigma(\text{Si} + \text{Al} + \text{Ti})$, выраженных в ионных количествах. С увеличением кислотности резко возрастает вязкость и снижается кристаллизационная способность силикатных расплавов. Высоковязкие кислые расплавы обычно затвердевают с образованием стекла.

Согласно классическому определению, стеклом называют все некристаллические (аморфные) тела, получаемые путем переохладения расплава независимо от их химического состава и температурной области затвердевания и обладающие в результате постепенного увеличения вязкости механическими свойствами твердых тел. Стекло представляет собой переохлажденную жидкость, имеющую повышенную внутреннюю энергию. Оно является метастабильной системой и при благоприятных условиях переходит в кристаллические новообразования. В настоящее время установлена принципиальная возможность получения в стеклообразном состоянии соединений любого химического состава, в том числе и металлов.

Важнейшая физико-химическая и технологическая характеристика расплавов — кристаллизационная способность, определяющая их склонность к кристаллизации. Кристаллизационная способность обуславливается суммарным эффектом двух физических процессов: 1) зарождения центров кристаллизации; 2) роста кристаллов.

Количественно кристаллизационную способность можно оценить отношением массы кристаллических фаз к исходному стеклу при идентичных условиях охлаждения.

Результаты изучения кристаллизационной способности можно представить графически путем построения кривых зависимостей скорости образования центров кристаллизации и линейной скорости роста кристаллов от степени переохладения. Обычно максимумы этих процессов не совпадают. По А. С. Гинзбергу, на диаграмме кристаллизации силикатного расплава можно выделить несколько областей переохладения с различной кристаллизационной способностью, что обуславливает получение различных структур (рис. 11). На участке *ab* скорость роста большая, а число центров относительно невелико, что приводит

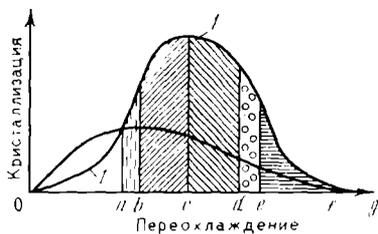
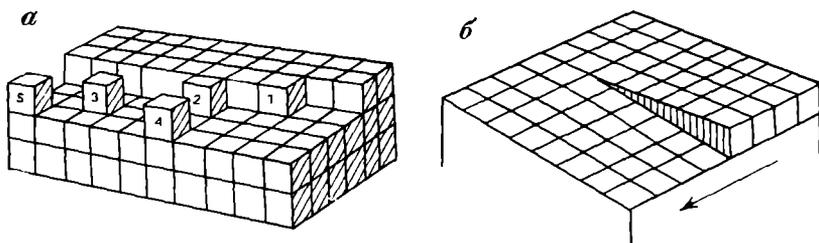


Рис. 11. Диаграмма характера кристаллизации силикатного расплава (по А. С. Гинзбергу)

1 — кривая скорости роста кристаллов; 2 — кривая образования центров кристаллизации

Рис. 12. Схема послойного (а) и дислокационного (б) механизма роста кристаллов. Цифрами показаны различные позиции атомов (ионов) на поверхности растущего кристалла. Направление стрелки совпадает с перемещением ступеньки роста



к формированию микролитовой структуры. В поле *bc*, когда скорости процессов кристаллизации имеют наибольшие значения, образуется крупнозернистая структура. На участке *cd* структура меняется на мелкозернистую. Поле *de* имеет несовершенную сферолитовую структуру. Участок *cf* характеризуется неполнокристаллическим фарфоровидным строением, когда объемная доля стеклофазы достигает 50—70%. При наибольшем переохлаждении получают стекловидную структуру.

Скорость зарождения центров кристаллизации ($V_{зцк}$) описывается следующей зависимостью:

$$V_{зцк} = k_0 e^{U/RT} \cdot e^{-B\sigma T (\Delta T)^2},$$

где k_0 — кинетический коэффициент; e — экспонента; U — энергия перехода из жидкой фазы в твердую; T — абсолютная температура; σ — поверхностное натяжение на границе раздела кристалл — расплав; R — газовая постоянная; B — величина, зависящая от формы зародыша и физических свойств кристаллизующего вещества; ΔT — переохлаждение (разность между теоретической и фактической температурами кристаллизации).

Рост кристаллов из расплава осуществляется различными путями. Наибольшее признание в настоящее время получили теории молекулярно-кинетического (Косселя-Странского), дислокационного (В. Бартона, Н. Кабреры и Ф. Франка) и нормального роста (К. Джексона и др.) кристаллов из жидкой и газовой фаз.

При послойном механизме роста (рис. 12, а) из расплава скорость нормального роста граней кристаллов

$$V_{нрг} = A \cdot e^{-U/RT} \cdot e^{-D\kappa/T \cdot \Delta T},$$

где A — константа; U — энергия активации процесса кристаллизации; T — температура; D — величина, зависящая от природы вещества; χ — граничная энергия на периферии двухмерного зародыша; ΔT — переохлаждение.

При росте кристаллов по дислокационному механизму (рис. 12, б) скорость его V_g имеет параболическую зависимость от переохлаждения $V_g = C_1(\Delta T)^2$, где C_1 — константа.

В этом случае направление роста кристаллов совпадает с осью дислокации.

Существует энтропийный критерий, величина которого позволяет установить механизм роста $S = L_0/kT_0$, где S — энтропия плавления; L_0 — скрытая теплота плавления, пересчитанная на один атом; kT_0 — кинетическая энергия атома при температуре плавления.

Ниже приведены некоторые количественные характеристики затвердевания расплавов.

Кинетика затвердевания поликомпонентных силикатных расплавов изучена недостаточно. Ориентировочная оценка толщины зоны затвердевания может быть выполнена по формуле, принятой в металловедении: $z = k\sqrt{\tau}$, где z — толщина зоны затвердевания; τ — время; k — константа затвердевания. $k = \lambda(T_p - T_T)/Ld$, где λ — температуропроводность продуктов затвердевания; T_p — температура расплава; T_T — температура затвердевания; L — теплота плавления; d — плотность продуктов затвердевания.

Для определения типа затвердевания неорганических расплавов можно использовать критерий кристаллизации Б. Б. Гуляева

$$k_p = (\Delta T \cdot c) / L,$$

где k_p — безразмерная величина (критерий кристаллизации); ΔT — величина переохлаждения, град; c — удельная теплоемкость, Дж/(кг·град); L — удельная теплота кристаллизации, кДж/кг.

Металлические расплавы при $k_p = 0$ затвердевают по схеме последовательной кристаллизации. При $k_p \geq 1$ наблюдается объемная кристаллизация, а при $1 > k_p \geq 1$ — объемно-последовательная кристаллизация.

Установлено, что оксидные расплавы кристаллизуются по схеме последовательного затвердевания. Кислые высококремнеземистые расплавы затвердевают по объемному типу с образованием стекла.

По данным Б. Хана с соавторами, обычные силикатные расплавы камнелитейного производства затвердевают по объемно-последовательному механизму.

Кристаллизационная способность минералов (неорганических соединений) зависит от их конституции и, как правило, у тугоплавких простых соединений высших сингоний значительно выше, чем у более легкоплавких соединений, имеющих более сложный состав и кристаллы низших и средних сингоний. По К. Дельтеру,

кристаллизационная способность снижается в ряду: (шпинель, магнетит, оливин)→бронзит→гиперстен→геденбергит→авгит→→основные плагиоклазы→нефелин и лейцит→альбит, ортоклаз и кварц. Продукты плавления последних трех минералов всегда затвердевают с образованием стекла.

Способы выращивания монокристаллов из расплава

Решающий фактор роста кристаллов из расплава — это температурный градиент, определяющий заданную степень переохлаждения расплава и обусловленную ею кинетику роста кристаллического индивида.

Многочисленные способы выращивания кристаллов из расплава делятся на две группы: 1) тигельные (методы Наккена, Киропулоса, Чохральского и др.) — методы направленной кристаллизации (Бриджмена — Стокбаргера, Чалмерса, Пфанна и др.) и метод гарниссажа («холодного тигля»), 2) бестигельные (методы Вернейля и плавающей зоны).

Тигельные методы. Установка для выращивания кристаллов по методу Киропулоса представляет собой высокотемпературную печь, в которой расположен тигель с кристаллизующимся расплавом. В расплав погружена водоохлаждаемая затравка. По мере вырастания кристалл поднимают так, чтобы в расплаве находился только его нижний конец. Скорость вытягивания кристалла должна быть равна скорости кристаллизации. Метод Киропулоса и его модификации базируются на отводе тепла с помощью специального холодильника, так что при росте кристалла тигель находится в неподвижном состоянии. Этим методом выращивают щелочно-галоидные и металлические кристаллы.

Метод Чохральского во многом аналогичен методу Киропулоса, но отличается от последнего тем, что кристалл растет не в расплаве, а над расплавом (рис. 13). Установка представляет собой высокотемпературную печь, в которую помещен тигель с расплавом. Растущий кристалл постепенно вытягивается из расплава.

Для улучшения условий роста вытягивание кристалла осуществляют при постоянном вращении тигля или кристаллодержателя с оптимальной скоростью. Максимальная скорость роста кристаллов определяется скоростью отвода тепла в окружающее пространство. Методом Чохральского выращивают кристаллы тугоплавких оксидов (рубин, сапфир, рутил и др.), силикатов, титанатов, вольфраматов, флюорита, полупроводников, в том числе германия и других металлов.

Метод Бриджмена — Стокбаргера заключается в перемещении тигля в вертикальном направлении вдоль температурного градиента. Установка представляет собой электрическую печь с переменным тепловым полем, в которой конический тигель с расплавом кристаллизующегося вещества перемещается

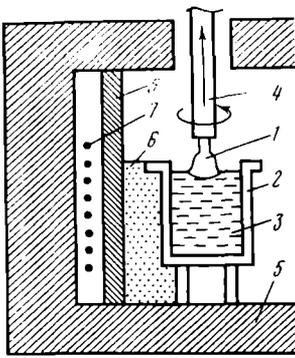


Рис. 13. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Чохральского
 1 — кристалл; 2 — тигель; 3 — расплав; 4 — кристаллодержатель; 5 — 6 — изоляция; 7 — индуктор для нагрева (по С. Гузку и Я. Облаковскому)

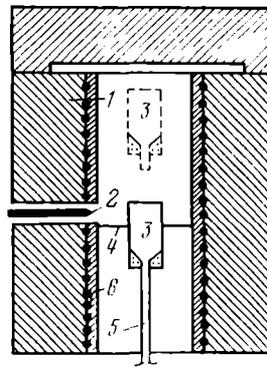


Рис. 14. Схема установки для выращивания кристаллов по способу Бриджмена-Стокбаргера
 1 — печь с переменным нагревателем; 2 — термометр для измерения температуры; 3 — конический тигель; 4 — платиновый пластинок для создания большого градиента температур; 5 — держатель тигля, связанный с механизмом опускания; 6 — нагревательные элементы

(рис. 14). Метод Бриджмена — Стокбаргера основан на геометрическом отборе зародышей кристаллов при кристаллизации в замкнутом пространстве в условиях температурного градиента (направленная кристаллизация). При этом в монокристалл переходит только один из зарождающихся кристаллов, а именно тот, кристаллографическая ориентировка которого совпадает с направлением теплоотвода. Метод нашел применение для выращивания монокристаллов металлов, полупроводников и щелочных галогенидов.

Метод зонной плавки позволяет получать монокристаллы металлов, оксидов и силикатов высокой чистоты. Метод основан на перемещении расплавленной зоны (зонная плавка) по длине переплавляемого твердого слитка (или исходной шихты). Установка представляет собой комбинацию локального нагревателя и подвижного по отношению к нему удлиненного сосуда (ампулы или тигля) с исходным материалом. Узкий нагреватель расплавляет материал в локальной зоне около затравки. Затем расплавленную зону перемещают вдоль слитка в противоположную сторону от затравки. При росте кристалла примеси отесняются на растущий конец кристалла. Для очистки кристалла от примесей зонную плавку повторяют многократно.

Методом гарниссажа получают кристаллы из расплава в индукционной электрической печи с водоохлаждаемым корпусом. В отличие от электродуговой в данной печи нагрев осуществляется индукционными токами высокой частоты. Метод и аппаратура разработаны в последние годы в Физическом институте АН СССР и успешно используются для получения кристаллов

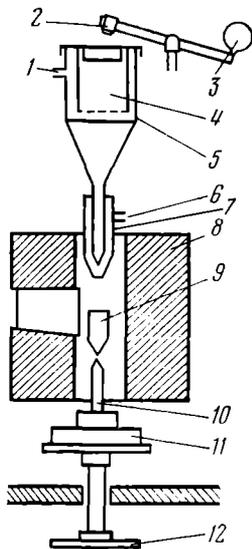


Рис. 15. Схема аппарата Вернейля

1 — впускной канал для кислорода; 2 — молоток; 3 — кулачковый план; 4 — сосуд с ситовидным дном; 5 — бункер; 6 — впускной канал для водорода; 7 — двухсоловая горелка; 8 — камера сгорания; 9 — растущий кристалл; 10 — огнеупорный штифт; 11 — стол с огнеупорным покрытием; 12 — маховик для установки кристалла по высоте (по К. Т. Вильке)

тугоплавких оксидных и силикатных соединений, в том числе твердых растворов на основе диоксида циркония, получивших название фианитов.

Установка для кристаллизации неметаллических тугоплавких материалов методом индукционного плавления состоит из водоохлаждаемого контейнера, высокочастотного генератора, кристаллизационной камеры и вспомогательного оборудования. В процессе работы установки на внутренней (рабочей) поверхности контейнера образуется слой гарниссажа, представляющий собой непроплавленный (спеченный) материал исходной шихты.

Бстигельные методы. Наиболее распространенным методом для выращивания кристаллов окрашенных разновидностей корунда, магнезиально-глиноземистой шпинели, рутила и других искусственных минералов и соединений является метод Вернейля. Он был разработан в конце прошлого века О. Вернейлем и в настоящее время усовершенствован. Сущность метода заключается в расплавлении порошкообразного исходного материала в газопламенной печи и последующей кристаллизации расплавленных частиц в условиях минимального температурного градиента.

Аппарат Вернейля состоит из четырех главных узлов (рис. 15): 1) системы подачи порошкообразной шихты, представляющей собой бункер со встряхивающим устройством; 2) газокислородной горелки; 3) высокотемпературной кристаллизационной камеры (печи) со смотровым окном и теплоизоляцией; 4) кристаллодержателя со системой его перемещения и вращения.

Кристаллы, получаемые методом Вернейля, растут снизу вверх — аналогично сталагмитам в пещерах. Эти кристаллы имеют вытянутую округлую форму и получили название були. Средняя скорость роста корундовой були составляет 4—12 мм/ч, диаметр кристалла достигает 25 мм, длина 100 мм.

Существенный недостаток метода Вернейля в его первоначальном виде заключается в ограниченной температуре (<2200 °С) газопламенной горелки, что исключало получение кристаллов более тугоплавких соединений. В настоящее время в связи с использованием плазменного и сконцентрированного светового нагрева рабочий уровень температуры удалось повысить до 2800 °С, что существенно расширило ассортимент получаемых кристаллов тугоплавких соединений.

Дальнейшее усовершенствование метода Вернейля позволяет выращивать монокристаллы в заданных газовых средах и придавать им желаемую форму (диски, трубы и т. д.).

Метод плавающей зоны был разработан в 1953 г. Принципиально по физической сущности метод аналогичен способу зонной плавки, но отличается от нее тем, что перемещение фронта кристаллизации осуществляется в вертикальном направлении. Это дает возможность кристаллизовать материал без применения тигля и так же, как по методу Вернейля, существенно улучшить качество и чистоту кристаллов.

Как исходный материал используют стержнеобразные заготовки, полученные прессованием или спеканием. Локальная расплавленная зона обеспечивается индукционным нагревателем. Тонкий слой расплава удерживается в вертикальном положении в стержне только силами поверхностного натяжения.

Экспериментально установлено, что геометрия расплавной зоны зависит от свойств жидкого материала $l = 2,84\sqrt{\sigma/dg}$, где l — максимальная длина расплавленной зоны; σ — поверхностное натяжение расплава; d — плотность расплава; g — ускорение силы тяжести.

Методом плавающей зоны получают в основном кристаллы металлов и полупроводников, в меньшей степени оксидных соединений.

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ ИЗ РАСТВОРОВ

Технология производства ряда разновидностей технического камня связана с процессами кристаллизации неорганического вещества из растворов различного состава или перекристаллизации некоторых минеральных компонентов в водосодержащей жидкой фазе. Исключительно важное значение процессы кристаллизации из растворов имеют при выращивании монокристаллов искусственного кварца и его многочисленных окрашенных разновидностей, синтетического ювелирного сырья, искусственных цеолитов, исландского шпата и других кристаллов специального назначения. Как описано выше, кристаллизация различных солей из водных растворов в экзогенных условиях и гидротермальное минералообразование широко развиты в природе.

В зависимости от термодинамических условий и природы растворителя можно выделить следующие модификации технического синтеза минерального вещества из растворов (или при их участии).

1. Низкотемпературный синтез — при обычном давлении ($P=0,1$ МПа) и температуре до 373 К (100 °С); растворитель — вода или водные растворы. Данный способ применим для выращивания кристаллов, имеющих высокую растворимость в водных средах при нормальной или близких к ней температурах

(галоидные соли, сульфаты, фосфаты, хроматы щелочных металлов и др.). В промышленности строительных материалов низкотемпературный синтез гидратных новообразований из растворов реализуется при пропаривании изделий. Их пропаривание осуществляют путем обработки паровоздушной смесью с температурой $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$ при нормальном давлении. В этих условиях происходит гидратация некоторых оксидов, ряда силикатов и алюминатов кальция, в меньшей степени других соединений с образованием гелевидных или скрытокристаллических водосодержащих продуктов (гидрооксидов, гидросиликатов, гидроалюминатов и др.), обуславливающих твердение материалов.

2. Гидротермальный синтез (давление значительно выше нормального, температура $> 100\text{ }^\circ\text{C}$). Способ основан на резком увеличении растворимости большинства неорганических соединений в водосодержащих средах при высоких температуре и давлении. Повышенная активность воды в гидротермальных условиях обусловлена уникальными физико-химическими свойствами этого соединения: особенно высокой диэлектрической постоянной и способностью взаимодействовать с веществом с образованием устойчивых водосодержащих комплексов и соединений с конституционной, кристаллизационной, цеолитной и адсорбционной водой. До критической точки (давление 22,2 МПа, $T=374,1\text{ }^\circ\text{C}$). Насыщенный водяной пар находится в равновесии с водой. При более высоких температурах происходит превращение двухфазной системы в однофазную («флюидную») без границы раздела. Плотность пароводной фазы в критической точке составляет 3067 кг/м^3 .

Гидротермальный способ применяют для синтеза различных соединений, имеющих малую растворимость (или практически нерастворимых) в воде и водных растворах при нормальных условиях, например кварца, флюорита, изумруда, кальцита и др. В промышленности строительных материалов гидротермальный способ применяется с конца прошлого века (со времени изобретения Н. Михаэлиса). В настоящее время этот способ — ведущий при производстве строительных бетонов, блоков и конструкций. Некоторым недостатком метода является необходимость применения специальных герметических сосудов высокого давления — автоклавов и экзоклавов и относительно малая скорость роста монокристаллов (менее 1 мм в сутки).

В промышленности строительных материалов гидротермальную обработку изделий осуществляют в автоклавах при температуре достигающей $200\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении насыщенного водяного пара до 1,5 МПа. Для гидротермального роста цветных металлов, кварца, изумруда и других безводных силикатов сложного состава необходимы высокие давления ($\approx 200\text{ МПа}$) и температуры $\approx 650\text{ }^\circ\text{C}$, введение растворяющих и окрашивающих добавок. Рост проводят, как правило, на ориентированных монокристаллических затравках, что облегчает получение кристаллов заданного габитуса. Гидротермальным способом в настоящее время

получено несколько сот искусственных минералов, однако синтез в промышленном масштабе ограничивается несколькими десятками в связи с ранее отмеченными недостатками метода, снижающими технико-экономические показатели производства. Имеются экспериментальные данные, подтверждающие возможность синтеза форстерита в гидротермальных условиях (давление 5 МПа, температура 500 °С), энстатита (давление > 10 МПа, температура > 600 °С) и других орто- и метасиликатов, традиционно получаемых из расплава или пирогенным способом.

3. Способ высокотемпературного раствора — расплава (температура > 150 °С, давление чаще всего нормальное). Растворителем является расплав флюсующего компонента, в связи с этим данный способ также называют методом флюса. Способ используют для получения тугоплавких или инконгруэнтно плавящихся соединений, синтез которых другими методами невозможен или экономически не оправдан.

В качестве растворителей применяют расплавы легкоплавких оксидов, галогенидов и других соединений. Растворимость кристаллизующихся тугоплавких соединений в этих расплавах должна варьировать в пределах 10—50 %. Кроме того, необходимо отсутствие изоморфной смесимости компонентов флюса и выращиваемого кристалла. Выращивание кристаллов обычно осуществляют в тигле с вращающейся монокристаллической затравкой. Температура процесса кристаллизации обычно не превышает 1000 °С. Способом кристаллизации из раствора — расплава выращивают кристаллы иттрийсодержащих гранатов, шпинели, изумруда, ферритов и титанатов бария, стронция, свинца, вольфраматов, цирконатов, сульфидов, оксидов и соединений других классов.

4. Кристаллизация из растворов — расплавов при высоком давлении. Данный способ осуществляется в специфических высокотемпературных условиях, когда для протекания синтеза и кристаллизации соединения необходимы высокие температуры и давление, а получаемое вещество обладает малой скоростью кристаллизации, например алмаз, металлоподобные нитриды и карбиды. В качестве «флюса», ускоряющего синтез и рост кристаллов при некоторых способах получения алмаза, используют смеси порошков переходных металлов, а также золото и серебро.

Выбор конкретных технологических приемов выращивания кристаллов из растворов определяется зависимостью растворимости от температуры. Если растворимость кристаллизующегося соединения сильно зависит от температуры (рис. 16, а), кристаллизацию ведут путем охлаждения раствора. Этим приемом достигается необходимая величина пересыщения и создаются условия для образования зародыша и роста кристалла. Если растворимость вещества мало зависит от температуры, то пересыщение обеспечивают путем испарения растворителя (рис. 16, б). На практике целесообразно также сочетание приемов охлаждения раствора и испарения растворителя.



Рис. 16. Зависимость растворимости вещества от температуры

а — сильная (выращивание кристаллов осуществляют путем охлаждения растворителя);
б — слабая (выращивание кристаллов осуществляют путем испарения растворителя)

При кристаллизации из растворов определяющее значение имеют диффузионные процессы. Для определения количества вещества, поступающего к кристаллу через тонкий слой раствора, можно использовать первый закон Фика: $dm/dt = SD/l(c - c_0)$, где dm — количество диффундирующего вещества; dt — время; S — размер растущей поверхности кристалла; D — коэффициент диффузии компонента в растворе; $(c - c_0)$ — пересыщение; l — толщина слоя раствора.

Скорость роста кристаллов из растворов зависит от величин пересыщения и массопереноса. Согласно данным А. А. Штернберга, скорость роста кристаллов в автоклаве $v = K \cdot \Delta c \cdot m/S$, где K — константа скорости роста; Δc — пересыщение; m — количество вещества, поступающего в зону роста; S — площадь растущих затравок.

При кристаллизации из растворов, особенно в гидротермальных условиях, происходят различные физико-химические процессы, связанные с природой и концентрацией исходных компонентов, температурой, давлением, наличием и составом газовой фазы, добавками химически активных веществ и др. Минералообразующая жидкая среда при температурах ниже критической точки представлена водными растворами, а газообразная — водяным паром, воздухом, углекислотой и другими средами.

Минералообразование из растворов может сопровождаться химическими реакциями, гидратацией, гидролизом, карбонизацией и процессами перекристаллизации в растворе. В зависимости от термодинамических условий и растворимости исходных компонентов при гидротермальном синтезе возможна кристаллизация из истинных и коллоидных растворов. Последняя особенно характерна для спонтанной кристаллизации гидросиликатов при твердении вяжущих как в обычных (вода, влажный воздух), так и в гидротермальных условиях. Это обуславливает широкое развитие скрытокристаллических и гелевых структур в продуктах гидротермальной или тепловлажностной обработки цементов, шлаков и других гидравлически активных материалов.

В настоящее время кристаллизацией из парогазовой фазы в технике получают совершенные, правильно ограниченные монокристаллы, нитевидные и пластинчатые кристаллы, а также эпитаксиальные моно- и поликристаллические пленки и ультрадисперсные порошки. Помимо кристаллических веществ специальными приемами из газовой фазы можно получать аморфные пленки оксидов, фторидов и других соединений. Парогазовая фаза активно участвует в большинстве процессов пирогенного и гидротермального синтеза, а также при получении технического камня из расплава. Установлено, что даже при нормальном давлении газовая фаза (в том числе пары воды) играет существенную роль в процессах спекания и плавления природного полиминерального сырья. Наиболее показательным примером воздействия паров воды и других продуктов диссоциации на характер структурообразования являются процессы вспучивания и окислительно-восстановительные реакции при обжиге водосодержащих пород, например обсидиана, железосодержащих глин, карбонатных и других осадочных пород.

Исключительно велика роль газовой фазы в преобразованиях минерального вещества, связанных с окислительно-восстановительными реакциями. В этом случае газовую фазу необходимо рассматривать как самостоятельный компонент соответствующих поликомпонентных систем. Кроме того, состав газовой среды, наряду с температурой, часто оказывает влияние на стехиометрию соединений, а следовательно, на их физико-химические свойства. Для максимального повышения эффективности использования парогазовой фазы необходимо проведение технологических процессов в герметичных сосудах с регулируемым парциальным давлением соответствующих газообразных компонентов. В технике превращения, протекающие с участием газовой фазы, условно можно разделить на процессы кристаллизации и перекристаллизации. Аналогичные парофазные процессы, как описано выше, имеют широкое распространение в природе, где они происходят при различных температурах и давлениях минералообразующих сред. Газовая или флюидная фаза наиболее мобильна в сравнении с растворами или расплавами, что определяет ее особые транспортирующие свойства при фазовых и структурных превращениях. Управление парофазным синтезом или перекристаллизацией — важный резерв совершенствования технологии синтеза и улучшения свойств технического камня.

По данным А. Н. Несмеянова и Н. Э. Хандомировой, переход вещества из твердого состояния в пар происходит различными путями: 1) простым испарением с образованием в газовой фазе молекул, соответствующих составу конденсированной фазы; 2) испарением, сопровождающимся диссоциацией молекул или изменением в них валентностей попов; 3) испарением с образованием ассоциированных полимерных молекул.

Скорость роста кристаллов из газовой фазы обычно не превышает нескольких десятков микронов в час и определяется в основном давлением паров (удельной объемной плотностью газовой фазы), степенью пересыщения, скоростью массопереноса и механизмом роста. По характеру превращений газообразной фазы в кристаллическую различают два механизма конденсации: 1) непосредственный переход пара в кристалл (механизм П → К, или испарения — конденсации); 2) конденсация пара сначала в жидкую фазу, а затем ее затвердевание с образованием кристалла (механизм П → Ж → К)¹.

Согласно современным представлениям, рост нитевидного кристалла из газовой фазы осуществляется чаще всего по диффузионно-дислокационному механизму, который заключается в непрерывном диффузионном отложении вещества из пара на ступени дислокации и перемещении последней по спирали («закручивании») в направлении ее оси (рис. 17, а).

По данным В. Раса и Д. Хирса, можно выделить три стадии процесса осевого роста нитевидных кристаллов из пара: 1) адсорбция атомов на совершенных боковых поверхностях кристалла; 2) поверхностная диффузия к концу кристалла; 3) присоединение атома на конце кристалла к ступеньке, обусловленной единичной аксиальной винтовой дислокацией, ориентированной в направлении роста нитевидного кристалла. Винтовая дислокация обеспечивает постоянно равновесной концентрации у растущего конца кристалла. Перенос вещества между поверхностью нитевидного кристалла и подложкой отсутствует.

По Д. Блекли и К. Джексону, скорость роста нитевидного кристалла в рассматриваемом механизме определяется выражением $dl/dt = \gamma \cdot \lambda \text{th}(l/\lambda)$,

где dl/dt — скорость роста; l — длина нитевидного кристалла; γ — постоянная, которая определяется кинетическими и геометрическими константами; λ — среднее перемещение молекулы в адсорбированном состоянии ($\lambda := \sqrt{D \cdot \tau}$), где D — коэффициент поверхностной диффузии; τ — среднее время жизни адсорбированного атома на поверхности.

В первый период, когда $l < \lambda$ наблюдается экспоненциальный закон роста (рис. 17, б). При повышении l до величины $l > \lambda$ экспоненциальный закон сменяется линейным.

В зависимости от физико-химической сущности процессов, протекающих при технологических операциях, условно выделяют три модификации синтеза минерального вещества из парогазовой фазы: 1) метод сублимации — конденсации; 2) химических реакций в газовой фазе и 3) способ транспортных химических реакций.

Метод сублимации — конденсации основан на превращении ис-

¹ В зарубежной литературе этот механизм обозначается VLS (по первым буквам слов Vapor — Liquid — Solid).

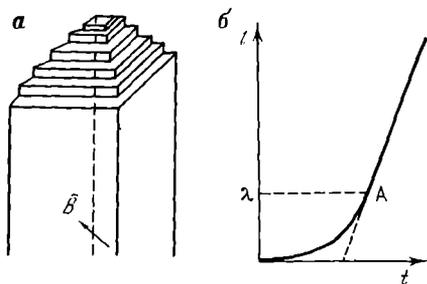


Рис. 17. Схема роста нитевидного кристалла на винтовой дислокации (а) и зависимость его скорости удлинения по диффузионно-дислокационному механизму (б), по Д. Блекли и К. Джексоу

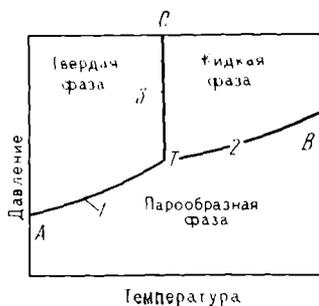


Рис. 18. Диаграмма состояния в координатах температура—давление 1—3 кривые: 1 — сублимации, 2 — кипения, 3 — плавления

ходного вещества в пар, минуя жидкое состояние, и последующей конденсации насыщенного пара непосредственно в твердую фазу, т. е. по схеме П→К. Следовательно, метод сублимации — конденсации в сущности является циклическим физическим процессом испарения и перекристаллизации вещества через парогазовую фазу по схеме: твердая фаза → пар → твердая фаза и обычно не сопровождается химическими реакциями. Вместе с тем при получении нитевидных кристаллов тугоплавких соединений химический состав конечных продуктов может существенно отличаться от исходных материалов. Это обусловлено различием температур, скоростей испарения и упругости пара основного вещества и примесей. В связи с этим обстоятельством метод используют как для получения кристаллов высокой чистоты, так и для их легирования путем введения определенных компонентов в парообразном состоянии.

Механизм процесса сублимации можно определить с применением диаграммы состояния в координатах давление — температура (рис. 18). Площадь диаграммы разделена кривыми фазовых переходов на поля твердой, жидкой и газовой фаз. Кривые линий сублимации, плавления и кипения пересекаются в тройной точке T . Положение этой точки относительно атмосферного давления имеет определяющее значение для технологии парофазного синтеза. Если точка T соответствует давлению, превышающему атмосферное, то твердое вещество не может расплавиться в нормальных условиях и легко подвергается возгонке (например, нафталин, йод и др.). Переход из газообразного состояния в твердое (кристалл или аморфное вещество) происходит при значениях PT параметров меньших, чем в тройной точке.

В промышленности методом сублимации получают чистые кристаллы йода, серы, кадмия, мышьяка, фосфора, цинка, магния и других металлов, а также летучие соединения из класса

оксидов (цинкит ZnO), арсенидов (AsS), сульфидов (ZnS , CdS и др.), в меньшей степени — тугоплавкие соединения, например нитевидные кристаллы графита (температура возгонки >2000 °C) и карбида кремния. Рост кристаллов и пленок осуществляют в герметичных аппаратах при повышенном или пониженном (вакуум) давлении, а также в открытых (проточных) установках при атмосферном давлении.

Недостаток сублимационного метода — это возможность его применения только для относительно летучих веществ с высокой упругостью пара.

Способ химических реакций в газовой фазе имеет широкое применение в технике для синтеза нитевидных, пластинчатых кристаллов, аморфных и кристаллических пленок и покрытий на различных материалах.

В отличие от предыдущего данный способ характеризуется тем, что продукты синтеза существенно отличаются по составу от парогазовой фазы, из которой они образовались. В основе метода лежат окислительные, восстановительные и другие химические реакции, протекающие между реагентами в парообразном состоянии, а также при взаимодействии газа с твердым веществом.

Способ транспортных химических реакций — своеобразная модификация химического парофазного синтеза, который обладает следующими особенностями: 1) химические реакции носят обратимый характер; 2) продукты взаимодействия исходных компонентов с транспортирующим газообразным веществом находятся обязательно в мобильной парогазовой фазе; 3) газообразные продукты реакций в определенном участке технологической системы должны диссоциировать с выделением кристаллической фазы.

Метод газотранспортных реакций широко применяется для получения полупроводниковых пленок германия, кремния и нитевидных кристаллов тугоплавких металлов, оксидов и других соединений. В качестве транспортирующих газовых реагентов используются летучие галогены, хлористый водород, йодистый водород, сероводород, монооксид углерода и др.

Глава 4

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В ТЕХНИКЕ

Синтез минералов является одной из важных отраслей науки и техники. Экспериментальные данные об условиях синтеза минералов позволяют определить вероятные условия и основные закономерности минералообразования в природе. Эта информация необходима для решения многих теоретических и прикладных задач геологии: выяснения генезиса месторождений полезных ископаемых, определения физико-химических параметров образования

минералов, механизма и кинетики процессов и ряда других вопросов.

Получение искусственных минералов в лабораторных условиях началось во второй половине XIX в., но больших масштабов достигло в последние пятьдесят лет.

ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ТИПЫ ТЕХНИЧЕСКОГО МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ

Основоположник технической петрографии Д. С. Белянкин в ряде работ проводил сравнение петрографических, генетических и структурных типов горных пород и минералов с их техническими аналогами. Широко известны и стали классическими впервые установленные им аналогии формирования минералов в магматических, метаморфических, осадочных и других породах с некоторыми физико-химическими превращениями в огнеупорах, шлаках, стекле, строительных материалах и других технических продуктах.

На основании многолетних исследований нами осуществлено дальнейшее развитие фундаментальной идеи Д. С. Белянкина о принципиальной физико-химической аналогии минералообразования в технических материалах с некоторыми процессами образования природных минералов и горных пород. Ниже приведены сведения о термодинамических условиях синтеза искусственных минералов и предложена классификация генетических типов минералообразования и структурных превращений в технических каменных продуктах.

Минералообразование в технике может осуществляться в широком диапазоне значений интенсивных термодинамических параметров: температуры (T), давления (P) и концентраций компонентов (C). В общем случае можно представить следующие функциональные зависимости между химическим составом исходных веществ (K), минеральным составом (M), текстурно-структурными особенностями (S) продуктов искусственного синтеза и свойствами технических материалов (E): $M = Kf_1(P_1, T_1, C_1)$; $S = M \cdot f_2(P_2, T_2)$; $E = Mf_3(S)$, где f_1, f_2, f_3 — соответствующие функции; P_1, T_1, C_1 — интенсивные термодинамические параметры минералообразования; P_2, T_2 — термодинамические параметры структурных превращений.

Анализ выражений M и S показывает, что формулы в первом приближении являются математическими моделями генезиса соответственно минералов и структур. Из этих формул также следует, что число генезисов структур превышает таковое минералов. Совокупность свойств материала в большей степени зависит от его текстурно-структурных особенностей. Таким образом, взаимосвязанные функции M, S, E можно рассматривать как упрощенную математическую модель конституции неорганических материалов. В целом эта модель подтверждается теорией и практикой применения огнеупоров, керамики и других минеральных продуктов. В связи с тем, что свойства технического камня

определяются его минеральным составом и текстурно-структурными особенностями, генезис минералов и структур представляет не только большой научный интерес, но и имеет важное практическое значение. Таким образом, вопросы генезиса искусственных минералов и структур являются ключевыми для технической петрографии и неорганического материаловедения и должны быть одной из главных задач минералого-петрографического исследования технического камня.

Существующие попытки создать классификацию искусственного минералообразования базируются на опыте промышленного и экспериментального синтеза минералов (кристаллов).

Нами предложен вариант генетической классификации искусственного минералообразования на теоретической основе с использованием достижений генетической минералогии, физической геохимии, физико-химической петрологии, физической химии силикатов и оксидов, а также физики и химии твердого тела.

При анализе минералообразования необходимо учитывать, что генезис минералов и структур может быть обусловлен воздействием на минералообразующие системы различных видов энергии: 1) тепловой (физические, химические и физико-химические процессы при низких, средних и высоких температурах), 2) механической (преимущественно низкотемпературные процессы деформации и разрушения структуры), 3) электрической (электрофизические и электрохимические процессы), 4) ядерной (синтез новых элементов и радиационное воздействие на структуру) и 5) электромагнитной (световое и другие облучения).

Технология и использование большинства разновидностей технического камня связаны в основном с воздействием на минеральное вещество тепловой и механической энергии, поэтому к главным термодинамическим параметрам технического минералообразования относятся температура и давление. Третьим важным интенсивным термодинамическим параметром искусственного минералообразования следует считать концентрацию специально вводимых добавок или реагентов окружающей среды.

К числу последних относятся физико-химически активные компоненты, незначительная концентрация которых может существенно изменять кинетику и механизм превращений (без образования самостоятельных соединений): поверхностно-активные вещества (ПАВ), стабилизирующие, минерализующие, спекающие добавки, модификаторы, нуклеаторы и другие технологические реагенты. Так, например, незначительная изоморфная примесь P_2O_5 в ларните обуславливает его устойчивость в широком интервале температур. Наличие ПАВ в растворе или расплаве существенно меняет условия смачивания твердых тел, часто вызывая адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера) и другие явления.

В условиях привноса флюидных реагентов при высоких температурах происходит реакционное замещение первичных минеральных фаз вторичными новообразованиями. В условиях воздейст-

вия химического и термического градиентов в технической породе происходит формирование окислительно-восстановительной или метасоматической зональности. В связи с этим эффективные концентрации активных добавок компонентов, вводимых в минералообразующие системы специально или привносимых самопроизвольно, следует считать важным термодинамическим фактором искусственного минерало- и структурообразования.

При анализе происхождения искусственных минералов целесообразно руководствоваться прогрессивными идеями Д. П. Григорьева о содержании понятия генезис. Как и для природных минералов, полная генетическая характеристика искусственных соединений должна включать всю совокупность взаимосвязанных явлений зарождения, роста и изменения минералов в тесной связи с физико-химическими процессами, обусловленными технологическими параметрами их производства и применения.

Следовательно, в основу рациональной генетической классификации искусственного минералообразования должны быть положены следующие положения: 1) граничные значения интенсивных термодинамических параметров минералообразующих систем и сред; 2) исходное агрегатное состояние минералообразующих сред (систем); 3) агрегатное состояние вводимых в системы реагентов (твердых добавок или привносимых флюидов).

В общем случае значения интенсивных параметров могут варьировать от нормальных (нулевых) до высоких (бесконечно больших). Так, давление (общее, гидростатическое или одностороннее) может изменяться от нормального ($P_n=1$) до высокого ($P_{выс}$). Процессы могут протекать как при нормальной и низких (T_n), так и при высоких ($T_{выс}$) температурах. Активные реагенты могут отсутствовать ($C=0$) или присутствовать в ощутимых концентрациях (C). Первую большую группу процессов минералообразования, протекающих в системах без участия дополнительных термодинамических активных компонентов ($C=0$), условно называем изохимическими (по аналогии с изохимическим превращениями в природе). Процессы второй группы обусловлены или сопровождаются активным массообменом систем с окружающей средой и по характеру аллохимические.

Прежде всего вычислим максимально возможное количество генетических групп, равное числу сочетаний РТС параметров при двух их экстремальных значениях. Алгебраический расчет дает: теоретически возможное число комбинаций трех параметров при двух их граничных значениях равно частному от деления числа размещений A_6^3 на число сочетаний C_6^2 , т. е. $A_6^3 : C_6^2 = (6 \cdot 5 \cdot 4) : [(6 \cdot 5) (1 \cdot 2)] = 8$. Следовательно, максимально возможное число генетических групп равно восьми. Так как каждому сочетанию двух значений РТС параметров соответствуют три агрегатных состояния минералообразующих сред, суммарное число теоретически возможных случаев (типов) минералообразования, обусловленных тепловой и механической энергией, составит $8 \times 3 = 24$ (табл. 2).

86 Таблица 2. Прогнозные генетические типы искусственного минерало- и структурообразования и некоторые аналоги этих процессов в природе

Группа	Граничные РТС — условия минералообразования *			Агрегатное состояние минералообразующих сред, привносимых в систему реагентов, и соответствующие им процессы в технике (числитель) и природе (знаменатель)		
	Р	Т	С	Твердое (Тв)	Жидкое (Ж)	Газообразное (Г)
	$P_H + P_{выс}$	$T_H + T_{выс}$	$O + C$			
1	P_H	T_H	0	—	Кристаллизация из растворов Экзогенные процессы	—
2	P_H	$T_{выс}$	0	Твердофазный пирогенез Пирометаморфизм (контактный метаморфизм)	Кристаллизация из расплава Формирование эффузивных пород	Кристаллизация из паров (в открытой системе) Поствулканические процессы
3	$P_{выс}$	T_H	0	Структурные превращения давления (механогенные) Тектонические процессы, динамометаморфизм	— Процессы при диагенезе	—
4	$P_{выс}$	$T_{выс}$	0	Процессы при горячем прессовании Контактный и региональный метаморфизм	Кристаллизация из растворов и расплавов (в закрытой системе) Формирование интрузивных пород, гидротермальные процессы	Кристаллизация из паров (в закрытой системе) Пневматолитовый аутометаморфизм

* P_H — нормальное давление ($10^{13} \cdot 10^6$ Па), $P_{выс}$ — давление, превышающее нормальное, T_H — температура нормальная (298 К), $T_{выс}$ — температура, превышающая нормальную, С — концентрация привносимых компонентов, $T_{кр}$ — критическая температура.

Продолжение табл. 2

Группа	Граничные РТС — условия минералообразования *			Агрегатное состояние минералообразующих сред, привносимых в систему реагентов, и соответствующие им процессы в технике (числитель) и природе (знаменатель)		
	Р	Т	С	Твердое (Тв)	Жидкое (Ж)	Газообразное (Г)
	$P_H \neq P_{выс}$	$T_H \neq T_{выс}$	$O \neq C$			
5	P_H	T_H	С	—	Пропитка растворами, соосаждение из растворов	—
6	P_H	$T_{выс}$	С	Твердофазный реакционный синтез	Инфильтрация растворов	—
				—	Реакционное замещение и пропитка расплавами	Кристаллизация из паров, реакционное замещение
7	$P_{выс}$	T_H	С	Механогенные (механохимические) процессы	Поствулканический метасоматоз	Поствулканические процессы
				—	Пропитка растворами (под давлением)	—
8	$P_{выс}$	$T_{выс}$	С	Твердофазный термобарогенез	Некоторые процессы диагенеза	—
				Некоторые процессы ультраметаморфизма	Жидкофазный термобарогенез ($T < T_{кр}$)	Реакционный парофазный синтез (под давлением)
					Гидротермальный метасоматоз, мигматизация	Пневматолитовый метасоматоз

* P_H — нормальное давление ($10^{13} \cdot 10^5$ Па), $P_{выс}$ — давление, превышающее нормальное, T_H — температура нормальная (298 К), $T_{выс}$ — температура, превышающая нормальную, С — концентрация привносимых компонентов, $T_{кр}$ — критическая температура.

Рассмотрим первые двенадцать случаев изохимического искусственного минералообразования (группы 1-4), протекающего в открытых и закрытых системах в граничных РТС условиях. Термодинамический анализ случаев 1-Тв и 1-Г указывает на отсутствие в этих условиях заметных фазовых или структурных превращений. Реальный генетический тип 1-Ж соответствует кристаллизации из растворов в нормальных условиях и аналогичен по физико-химической сути многим экзогенным процессам в природе.

Процессы второй группы, реально осуществляющиеся в нормальных ($P_n=1$) пирогенных условиях, включают образование минералов и структур в твердом состоянии, а также синтез соединений из расплавов (растворов—расплавов) и газовой фазы (паров). Твердофазный пирогенез в некоторой степени аналогичен процессам пирометаморфизма, что по температурным условиям соответствует спуррит-мервинитовой фации (1200—700 °С) контактового метаморфизма. Таким образом, вторая группа процессов широко развита в технике и в меньшей степени— в природе.

Процессы третьей группы обусловлены воздействием на минеральное вещество высоких механических нагрузок. В этих условиях протекают в основном структурные превращения, связанные с деформацией и разрушением структуры, называемые механогенными. В некоторых случаях механическое воздействие может обуславливать химические реакции, полиморфные превращения, образование нитевидных кристаллов (вискеров давления) и другие менее изученные физико-химические процессы. В последние годы интенсивно развивается новая отрасль науки— механохимия, изучающая химические реакции в твердых телах под действием механических сил. Очевидно, подобные явления наблюдаются и в природе при тектонических процессах и динамическом метаморфизме.

Процессы четвертой группы, протекающие при высоких термодинамических параметрах преимущественно в закрытых системах, пока имеют ограниченное распространение в технологии технического камня, так как для их реализации необходима изоляция минералообразующих сред (типы 4-Ж, 4-Г), и только тип 4-Т может быть осуществлен при одностороннем горячем прессовании. В природе, наоборот, эти генетические типы превращений широко развиты в условиях метаморфизма, формирования интрузивных пород, пневматолитовых и гидротермальных процессов.

Процессы последних четырех (5—8) групп можно считать алохимическими, так как они протекают в условиях привноса термодинамически активных компонентов. Пятая группа процессов на практике реализуется в типе 5-Ж, когда в технике и природе происходят низкотемпературная капиллярная пропитка (инfiltrация) минерального вещества растворами и связанные с ней физико-химические явления.

К шестой группе относятся высокотемпературные превращения при нормальном давлении: твердофазный химически активиро-

ванный пирогенез (тип 6-Тв), пропитка и реакционное замещение (метасоматоз) флюидами (типы 6-Ж, 6-Г) в результате взаимодействия с привносимыми реагентами. Эти типы также имеют весьма широкое развитие в технике и более ограниченное в земной коре.

Процессы седьмой группы представлены преимущественно низкотемпературными механохимическими превращениями минерального вещества в твердом состоянии и с участием растворов, активируемых высоким давлением и каталитическим действием твердых и жидких компонентов (кристаллохимических минерализаторов, ПАВ и др.). Некоторые подобные физико-химические процессы, очевидно, протекают в условиях диагенеза рыхлых осадков.

Восьмая группа включает малоизученные сложные технические и природные процессы минералогенезиса, протекающие при высоких термодинамических параметрах в аллохимических условиях. В связи со спецификой физико-химических условий генетические типы 8-Тв и 8-Ж можно назвать соответственно процессами твердофазного и жидкофазного термобарогенеза. Пример первых превращений — синтез алмаза и других минералов при высоких температуре и давлении. Техническим процессам 8-Тв и 8-Ж, очевидно, в некоторой степени аналогичны некоторые явления при ультраметаморфизме, гидротермальном метасоматозе и формировании пегматитов. Технический тип 8-Г по физико-химическому характеру с некоторыми допущениями можно сопоставить с пневматолитовым метасоматозом.

Таким образом, систематический анализ искусственного минералообразования дает основания объединить все многообразие процессов образования соединений и структурных превращений неорганических веществ в 17 термодинамически вероятных генетических типов, преобладающее большинство которых имеет физико-химические аналогии с некоторыми процессами в земной коре и мантии. Предложенная классификация (см. табл. 2) позволяет прогнозировать все вероятные генетические типы искусственного минералообразования, обусловленные тепловым и механическим воздействием на минералообразующие системы в широком интервале значений РТС параметров.

Как было показано Д. С. Белянкиным, Б. В. Ивановым, В. В. Лапиным, граничные значения РТС условий обычной технологии и эксплуатации искусственного камня варьируют в больших пределах. В связи с широким температурным интервалом процессов в аллохимических условиях минералообразующие среды и дополнительные компоненты в техногенных условиях могут находиться в четырех агрегатных состояниях, включая плазму. Так как непосредственно из плазмы минералообразование не происходит, приходится считаться только с тремя агрегатными состояниями минералообразующих сред и систем.

С учетом этого в обширной группе теоретически возможных типов искусственного минералообразования можно выделить частные прогнозные генетические типы фазовых и структурных пре-

вращений, реализация которых термодинамически вероятна в наиболее типичных материалах. На основании теоретического анализа (с некоторыми допущениями) можно заключить, что в широком спектре РТС условий, характерных для большинства видов технического камня, возможны шесть генетических типов минералообразования. К их числу относятся: 1) структурные изменения, обусловленные механическими напряжениями (механогенез); 2) твердофазные высокотемпературные превращения (пирогенез); 3) пропитка (импрегнация) и реакционное замещение (метасоматоз); 4) кристаллизация из расплава, перекристаллизация через жидкую фазу; 5) кристаллизация из растворов; 6) кристаллизация из паров, перекристаллизация через газовую фазу. Первые три типа генетических процессов происходят в твердых материалах в широком диапазоне температур, следовательно, они должны быть определяющими при производстве и применении материалов, получаемых путем спекания. Генотипы 4—6 связаны с фазовыми переходами первого рода, т. е. переходами вещества из одного агрегатного состояния в другое. Наибольшее развитие такие процессы имеют при получении плавящихся и литых материалов, бетонов и высокотемпературной эксплуатации изделий в восстановительных средах.

Углубляя идею Д. С. Белянкина о принципиальной аналогии минералообразования в технических породах с некоторыми процессами в земной коре, на основании анализа физико-химических условий можно сделать вывод, что ближайшими аналогами твердофазных технических генотипов (1, 2, 3) являются преимущественно эндогенные процессы динамического и контактового метаморфизма и метасоматоз в природе. Высокотемпературные превращения (генотипы 4, 6) можно сопоставить по специфике условий протекания с формированием эффузивных пород и поствулканическими процессами. Пятый тип (кристаллизация из растворов) можно сравнить с рядом экзогенных процессов в природе.

Таким образом, систематический анализ позволяет прогнозировать в технике семнадцать генетических типов искусственного минералообразования, шесть из которых могут иметь широкое развитие при производстве и применении большинства разновидностей технических материалов. Каждому типу минералообразования соответствуют строго определенные РТС условия, зависящие от конкретных технологических процессов или условий эксплуатации технического камня.

МОРФОЛОГИЯ, СТРОЕНИЕ И ГЕНЕЗИС ИНДИВИДОВ И АГРЕГАТОВ ИСКУССТВЕННОГО МИНЕРАЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

МЕТОДОЛОГИЯ ИЗУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ

При минералого-петрографических исследованиях природного и технического камня главные объекты изучения — это минеральные индивиды, т. е. отдельные кристаллы и зерна, а также выделения стекловидного (аморфного) вещества. Минеральным индивидом Д. П. Григорьев называет «обособление химически однородного вещества, физически отделенное от других естественными поверхностями раздела. Индивидом является как природный кристалл, ограниченный кристаллическими гранями, так и каждое минеральное зерно или другое однородное выделение, отделенное от соседей поверхностями соприкосновения». Агрегаты минералов представляют сочетания минеральных индивидов.

По значимости понятие минеральный индивид в геологии можно сравнить с понятиями клетка в биологии или атом и молекула в химических науках.

Понятия индивид и агрегат с определенными ограничениями целесообразно применять в технической минералогии и петрографии, подразумевая под этим искусственные минеральные индивиды и агрегаты. Искусственный минеральный индивид может быть монокристаллом, кристаллическим зерном, кристаллитом, выделением стекла или коллоидного вещества любой формы, дисперсности и происхождения.

Минеральные агрегаты в техническом камне представлены сростками минеральных индивидов, образовавшихся в идентичных физико-химических условиях и имеющих близкие морфологические и структурные признаки. Чаще всего агрегаты в искусственном камне представлены полиминеральными образованиями, состоящими из кристаллических индивидов (зерен) и обособлений аморфного или коллоидного вещества.

Как известно, морфология, строение и свойства минеральных индивидов в природном камне определяются его генезисом (в широком смысле этого слова). Учение о генезисе минеральных индивидов и агрегатов названо его автором (Д. П. Григорьевым) онтогенией. Изучение онтогении дает обширную информацию о зарождении, развитии, изменении и уничтожении минеральных индивидов и агрегатов в природе. Ключевой задачей онтогении природных минералов является установление генезиса и разработка научных основ теории образования и эволюции геологических объектов различного масштаба (от индивида до месторождения). Для решения этой задачи усилия минералогов направлены на поиск различных химических, физических, морфологических, структурных и других онтогенических признаков, зафиксированных в минералах, точнее в их индивидах и агрегатах. Используя

генетическую информацию и результаты экспериментальных исследований, находят зависимость (качественную или полуколичественную) генетических критериев от совокупности термодинамических, кинетических и других параметров минерало- и рудообразования. Следовательно, в генетической минералогии по следам процессов, происходивших в природе (часто миллионы лет назад), расшифровываются сами процессы природного минералообразования и рудогенеза.

В технике применение методов онтогении позволяет решить обратную задачу: установить качественную и количественную зависимость различных онтогенических критериев от заранее известных термодинамических и любых других контролируемых параметров синтеза камня. Как показывает многолетний опыт автора и других специалистов в области технической петрографии, онтогенический подход является наиболее эффективным средством для решения главных проблем неорганического материаловедения. Генетическая информация используется для установления функциональных взаимосвязей на всех стадиях эволюции технического камня: 1) исходное сырье — технология — структура — свойства материала; 2) материал — технология — свойства изделий; 3) изделие (материал) — условия эксплуатации — механизм разрушения.

Онтогенический методологический принцип в технической минералогии и петрографии дает возможность получить всестороннюю научную информацию о минеральном составе и фазово-структурных превращениях, протекающих на всех стадиях технологии и службы искусственного камня. Данные сведения в комплексе с результатами физико-химических и других исследований представляют теоретическую базу для совершенствования технологии, улучшения качества и создания новых видов технического камня с заданными свойствами.

Чрезвычайно плодотворным и перспективным является взаимный обмен информацией смежных наук, в частности геологических и технических. В этом отношении их главным связующим звеном может быть онтогения технического и природного камня, сведения о которых эффективно дополняют друг друга. Учитывая общность фундаментальных законов физической химии, геохимии, термодинамики и других наук, определяющих основные закономерности природного и технического минералообразования, с определенными ограничениями можно использовать техническую информацию для построения некоторых упрощенных геологических моделей.

Кроме того, для техники актуально моделирование процессов синтеза некоторых природных минералов, текстур и структур, обладающих уникальными физико-химическими и потребительскими свойствами. Моделирование природных геологических процессов для решения прикладных задач получило название геоники. Геоника является перспективным направлением в неорганическом материаловедении и технологии искусственного камня.

Классическими примерами геоники можно считать гидротермальный синтез искусственного кварца и получение алмаза при высоких РТ-параметрах, технология которых базируется на исследовании процессов природного минералообразования, т. е. «подсказана» природой. Подобные примеры можно продолжить.

МАСШТАБЫ СТРУКТУРЫ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ

Минеральное вещество, материал или изделие любого происхождения и состава имеют несколько уровней (масштабов) строения. Условно по абсолютному размеру структурных элементов можно выделить следующие порядки (уровни): а) атомный (ионный) или молекулярный (размер структурных элементов порядка $n \cdot 10^{-10}$ м); б) субмикроскопический, выявляемый электронной микроскопией (размер структурных элементов — например, коллоидных частиц, полимерных комплексов, кристаллитов и порядка $n \cdot 10^{-7}$ м); в) микроскопический, т. е. наблюдаемый с использованием оптической микроскопии (размер кристалла, зерна или любого индивида $n \cdot 10^{-6} \div n \cdot 10^{-4}$ м); г) макроскопический, видимый визуально или с применением простейших оптических приборов, например лупы (размер элемента структуры более $n \cdot 10^{-3}$ м).

Характеристика всех перечисленных уровней (за исключением первого) — одна из главных целей минералого-петрографического исследования технического камня, особенно его поликристаллических и полиминеральных разновидностей, имеющих гетерогенное макро- и микростроение.

По аналогии с горными породами и рудами техническому камню свойственны определенные текстурно-структурные особенности, обусловленные его происхождением и последующими превращениями, т. е. генезисом (предысторией) в широком смысле этого слова.

Термин текстура в геологии, металлостроении и неорганическом материаловедении имеет различный смысл. Применительно к природным (горным) породам и рудам текстурой называют особенности строения, обусловленные морфологией, величиной и характером взаимного срастания минеральных агрегатов или других составных частей (текстурных элементов). В металлостроении под термином текстура понимают ориентированную структуру, возникающую при затвердевании, деформации, кристаллизации из газовой фазы, термической обработке и других процессах в металлах и сплавах. На Международной конференции специалистов по керамике в Оксфорде в 1961 г. было предложено текстурой называть количественное соотношение и характер распределения твердых частиц и пор. По К. К. Стрелову, текстура характеризует строение, определяемое пористостью керамических (огнеупорных) материалов.

Рекомендуемая классификация масштабов строения технического камня приведена в табл. 3. Макростроение обычно наблюдают визуально или с минимальным (5-кратным) увеличением.

69 Таблица 3. Характеристика строения традиционных разновидностей технического камня [по В. А. Перепелицыну и К. К. Стрелову]

Порядок (масштаб)	Увеличение, кратность	Масштаб строения	Элементы строения	Сущность масштаба (после обозрения)	Характеристика строения
I	1—5	Макростроение	Макрозоны, макронеоднородности, макроучастки и др.	Строение материала (изделия) в целом	Размеры и форма макронеоднородностей, включений, зон, трещин и других элементов макростроения
II	5—50	Микротекстура	Минеральные агрегаты и текстурная пористость	Строение агрегатных комплексов (участков, зон, неоднородностей и др.)	Морфология, размеры и распределение минеральных агрегатов и текстурообразующих пор. Характер срастания агрегатов и другие особенности
III	5—500	Микроструктура	Минеральные индивиды и структурная пористость	Строение минеральных агрегатов и их контактов	Форма, величина и характер взаимных связей (срастаний) минеральных индивидов и текстурообразующих пор в минеральных агрегатах (поликристаллических зернах)
IV	500—5000 и более	Субмикроструктура	Элементы внутреннего строения минеральных индивидов (кристалла, стекла, коллоидного вещества)	Строение минеральных индивидов и их границ	Субиндивиды (блоки мозаики) и различные дефекты кристаллов (индивидов): включения, поры, трещины, дислокации, линии скольжения и другие следы деформации. Продукты распада твердых растворов, химических и других процессов

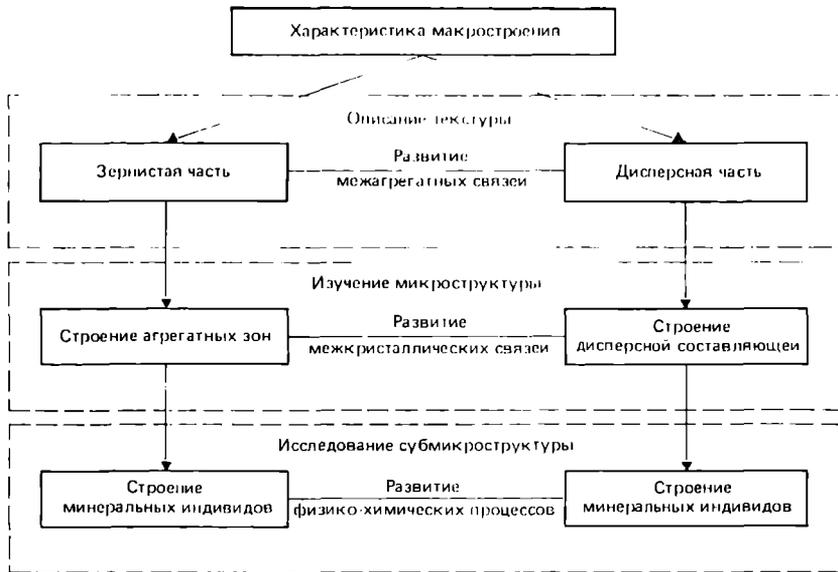


Рис. 19. Последовательность микроскопического изучения строения гетерогенных огнеупорно-керамических изделий и материалов

Макростроение является строением первого порядка, включающим геометрию изделия (монокристалла) или частиц материала, зональность, вид излома, включения и другие макронеоднородности. Изучение макростроения дает важную первичную информацию об исходном состоянии материала (изделия) после изготовления и характере их разрушения в процессе эксплуатации.

Второму порядку строения (увеличение микроскопа 5—50-кратное) соответствует микротекстура, определяющаяся в основном морфологией, размерами и распределением минеральных агрегатов и крупных пор. Характер микротекстуры зависит от технологических факторов или условий эксплуатации материала (изделия) и от природы вещества, его физико-химических свойств.

При 50—500-кратных увеличениях микроскопа обычно видна микроструктура, т. е. строение третьего порядка, обусловленное формой, размерами и характером срастания минеральных индивидов и пор, соизмеримых с размерами последних (структурообразующая пористость). Данный масштаб строения наиболее часто используют при петрографическом описании технического камня. Характер микроструктуры определяет ряд структурно-чувствительных свойств изделий (механические, термические и др.).

При больших увеличениях оптического (> 500 и применении электронных микроскопов) удастся выявить строение четвертого порядка, или субмикроструктуру. Субмикроструктура представ-

ляет собой внутреннее строение минеральных индивидов, т. е. кристаллов и выделений аморфного или коллоидального вещества. Элементы строения при этом — различные дефекты кристаллов: блоки мозаики (субиндивиды), включения, поры, микротрещины, дислокации и их скопления, следы пластической, упругой и хрупкой деформаций.

Необходимо подчеркнуть, что изучение субмикроструктуры имеет исключительно важное значение для познания различных физико-химических процессов. Это обусловлено тем, что элементарные стадии процессов и превращений (диффузионных, химических, испарения, растворения, перекристаллизации и др.) начинаются на поверхности и по ослабленным (дефектным) участкам и направлениям в индивидах и субиндивидах. Следовательно, индивиды и субиндивиды — это фронт протекания элементарных или первичных стадий физико-химических процессов, которые фиксируются при минералого-петрографическом изучении материалов (изделий).

Последовательность петрографического изучения строения гетерогенных огнеупорно-керамических изделий и материалов показана на рис. 19.

ФОРМА МИНЕРАЛЬНЫХ ИНДИВИДОВ В ТЕХНИЧЕСКОМ КАМНЕ

Рассмотрим некоторые аспекты формы индивидов. Во-первых, форма (морфология) индивидов в неорганических материалах оказывает существенное или даже определяющее влияние на технические свойства материала (изделия). Например, применение нитевидных, пластинчатых кристаллов и неорганических волокон позволяет повысить ударную вязкость, прочность на разрыв и другие свойства композиционных материалов почти на два порядка в сравнении с индивидами тех же веществ, но изометричной формы.

Во-вторых, морфология индивида — это форма пространственного обособления вещества, определяемая одновременно конституцией минерала (соединения) и термодинамическими параметрами минералообразующей технологической среды (давление, температура, концентрация веществ и активных добавок, экстенсивные параметры и т. д.), а также кинетикой процессов минералообразования.

В-третьих, морфология индивида — основной источник генетической информации как в природном, так и в техническом камне. Именно в форме индивида отражены физико-химические условия и другие характеристики различных стадий эволюции минерала (соединения, материала). Акад. А. Е. Ферсман в 1955 г. писал, что «кристалл неизбежно несет на себе следы предыдущих моментов своего существования, и по его форме, по скульптуре его граней, мелочам и деталям его поверхности мы можем читать его прошлое».

В-четвертых, морфология индивидов — важный диагностический признак, посредством зрительного восприятия которого первоначально определяют минерал (вещество) и его свойства.

И, наконец, форма индивида является функцией конституции минерала, т. е. неразрывного единства его химического состава и структуры.

ИДЕАЛЬНАЯ И РЕАЛЬНАЯ ФОРМА КРИСТАЛЛОВ

Идеальная форма кристаллов является абстрактным геометрическим образом. Как известно, внутреннее строение и особенно форма реальных кристаллических индивидов всегда в той или иной степени отличаются от идеальных кристаллов.

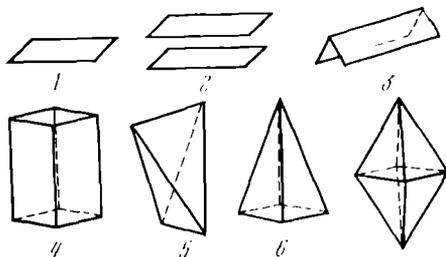
Идеальная форма кристалла определяется совокупностью элементов симметрии кристаллического многогранника, называемой видом симметрии. Существует 32 вида симметрии кристаллов, которые объединены в семь групп, называемых сингониями (табл. 4). Элементами симметрии являются центр инверсии (обозначает C или $\bar{1}$), плоскость симметрии (P или m), поворотные оси (L_2, L_3, L_4, L_6 или 2, 3, 4, 6) и инверсионные оси (L_{i4}, L_{i6} или 4, 6) симметрии. Сингонии в свою очередь разделяются на три категории: низшую, среднюю и высшую. К низшей категории относятся: триклинная, моноклинная и ромбическая сингонии; к средней — тригональная, тетрагональная и гексагональная, к высшей — кубическая сингония.

Всего известно 47 простых форм идеальных кристаллов. Из них 7 форм относятся к низшей категории сингоний (рис. 20), 25 — к средней категории (рис. 21), 15 — к кубической сингонии (рис. 22).

Как в природе, так и в технике правильные, идеально развитые кристаллические многогранники встречаются исключительно редко. Широко распространены искаженные формы. Отклонения от идеальных форм обусловлены неблагоприятными условиями кристаллогенезиса, особенно воздействием градиента концентраций, температур, гравитационного и других полей, обуславливающих неравномерное питание растущего кристалла веществом. И. И. Шафрановский наиболее часто несовершенные формы кристаллов связывает с формированием реберных и вершинных простых форм и их комбинаций между собой и с обычными гран-

Рис. 20. Идеальные простые формы кристаллов низших сингоний

1 — моноэдр; 2 — пинакоид; 3 — диэдр; 4 — ромбическая призма; 5 — ромбический тетраэдр; 6 — ромбическая пирамида; 7 — ромбическая дипирамида



89 Таблица 4. Сингония и вид симметрии кристаллов

Сингония	Вид симметрии						
	примитивный	центральный	планальный	аксиальный	плаиаксиальный	инверсионно-примитивный	инверсионно-планальный
Триклинная	$\frac{(-)}{1}$	$\frac{C}{\bar{1}}$	—	—	—	—	—
Моноклинная	—	—	$\frac{P}{m}$	$\frac{L_2}{2}$	$\frac{L_2PC}{2/m}$	—	—
Ромбическая	—	—	$\frac{L_22P}{mm}$	$\frac{3L_2}{222}$	$\frac{3L_23PC}{mmm}$	—	—
Тригональная	$\frac{L_3}{3}$	$\frac{L_3C}{\bar{3}}$	$\frac{L_33P}{3m}$	$\frac{L_33L_2}{32}$	$\frac{L_33L_23PC}{\bar{3}m}$	—	—
Тетрагональная	$\frac{L_4}{4}$	$\frac{L_4PC}{4/m}$	$\frac{L_44P}{4mm}$	$\frac{L_44L_2}{422}$	$\frac{L_44L_25PC}{4/mmm}$	$\frac{Li_4}{4}$	$\frac{Li_42L_22P}{42m}$
Гексагональная	$\frac{L_6}{6}$	$\frac{L_6PC}{6/m}$	$\frac{L_66P}{6mm}$	$\frac{L_66L_2}{622}$	$\frac{L_66L_27PC}{6/mmm}$	$\frac{Li_6}{\bar{6}}$	$\frac{Li_63L_23P}{\bar{6}2m}$
Кубическая	$\frac{4L_33L_2}{23}$	$\frac{4L_33L_23PC}{m\bar{3}}$	$\frac{4L_33L_26P}{\bar{4}3m}$	$\frac{3L_44L_26L_2}{432}$	$\frac{3L_44L_26L_29PC}{m\bar{3}m}$	—	—

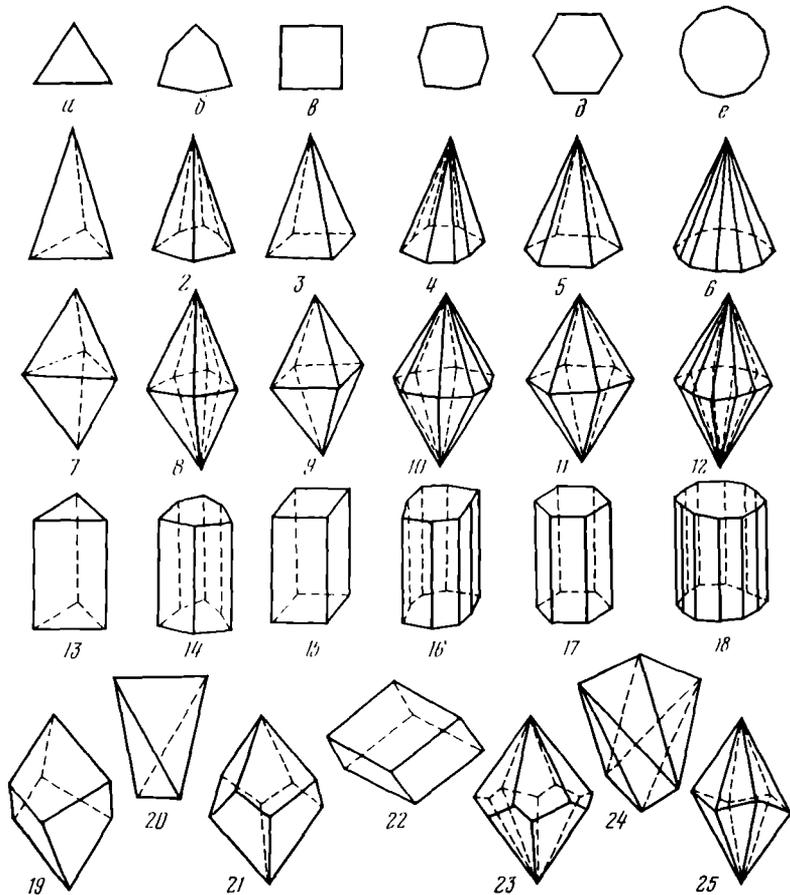


Рис. 21. Идеальные простые формы кристаллов средних сингоний (по И. И. Шафрановскому)

1-6 — пирамиды: 1 — тригональная, 2 — дитригональная, 3 — тетрагональная, 4 — дитетрагональная, 5 — гексагональная, 6 — дигексагональная; 7-12 — дипирамиды; 7 — тригональная, 8 — дитригональная, 9 — тетрагональная, 10 — дитетрагональная, 11 — гексагональная, 12 — дигексагональная; 13-25 — призмы: 13 — тригональная, 14 — дитригональная, 15 — тетрагональная, 16 — дитетрагональная, 17 — гексагональная, 18 — дигексагональная, 19 — тригональный трапецоэдр, 20 — тетрагональный трапецоэдр, 21 — тетрагональный трапецоэдр, 22 — ромбоэдр, 23 — гексагональный трапецоэдр, 24 — тетрагональный скаленоэдр, 25 — тригональный скаленоэдр
 Вверху показаны формы оснований и сечений, перпендикулярных к главной оси: а — тригон; б — дитригон; в — тетрагон; г — дитетрагон; д — гексагон; е — дигексагон

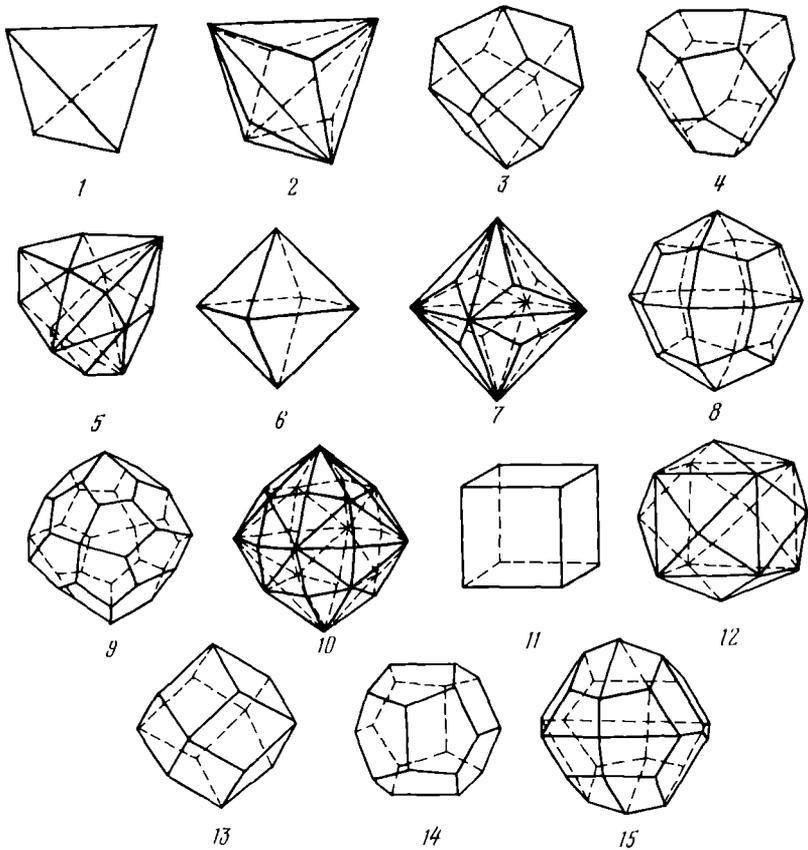


Рис. 22. Идеальные простые формы кубической сингонии

1 — тетраэдр; 2 — тригон-тритетраэдр; 3 — тетрагон-тритетраэдр; 4 — пентагон-тритетраэдр; 5 — гексатетраэдр; 6 — октаэдр; 7 — тригон-триоктаэдр; 8 — тетрагон-триоктаэдр; 9 — пентагон-триоктаэдр; 10 — гексаоктаэдр, 11 — гексаэдр; 12 — тетрагексаэдр; 13 — ромбододекаэдр, 14 — пентагон-додскаэдр, 15 — дидодекаэдр

ными формами, что обеспечивает значительное разнообразие реальных искаженных форм кристаллов. Помимо обычных многогранников в реальных кристаллах широко распространены кривогранные, скелетные, дендритные, пойкилитовые и другие формы.

Скелет представляет собой трех- или двухмерный каркас (остов) кристалла, выросшего параллельно ребрам или вершинам воображаемого правильного многогранника. Скелетный рост очень распространен в технических материалах на первых стадиях кристаллизации вещества. В благоприятных условиях в дальнейшем при зарастании межреберных пустот скелетная форма индивида преобразуется в плоскогранную. Типичные скелетные формы природных кристаллов: кристаллы льда (снежинки), плавающие «воронки» поваренной соли. В технике скелетные кристаллы характерны для продуктов парогазового синтеза (периклаз, цинкит, силикаты и др.).

Дендрит (в переводе с греч.— дерево) представляет собой расщепленный двух- или трехмерный скелетный кристалл с многочисленными изогнутыми отростками (субиндивидами). В связи со сложной изогнутостью ответвлений в процессе дополнительного роста (в отличие от скелета) дендрит может постепенно преобразоваться в поликристалл. Дендриты часто возникают при затвердевании вязких силикатных расплавов (магнетит, шпинель и другие минералы с высокой кристаллизационной способностью).

Пойкилит (в переводе с греч.— пестрый камень) является монокристаллом, содержащим многочисленные дисперсные включения инородного вещества, захваченного в процессе роста. Пойкилитовые формы характерны для кристаллов растворимых солей (кристаллогидратов), выросших из недостаточно чистых растворов (суспензий). Часто встречаются пойкилитовые формы кристаллизации легкоплавких соединений в дисперсной среде, содержащей твердые частицы тугоплавкой фазы.

ГЕНЕЗИС И СТРОЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ

Строение технического камня характеризуется совокупностью (суммой) текстурных, структурных показателей и особенностей внутренней структуры минеральных индивидов. В зависимости от условий образования или последующих превращений строение искусственных минералов и материалов подвержено закономерным изменениям. Как было показано выше (см. гл. 6), характер текстурно-структурных превращений в техническом камне определяется термодинамическими параметрами. Сочетание интенсивных и экстенсивных термодинамических параметров минералообразования обуславливает генезис (происхождение) минералов (соединений), текстур, структур камня, морфологию и другие особенности индивидов. Следовательно, из одних и тех же исходных (сырьевых) материалов можно получить различные структурно-фазовые состояния, варьируя температурой, давлением, концен-

трацией компонентов и активных добавок, скоростью подвода тепла или охлаждения и другими приемами.

Ниже на типичных примерах строения иллюстрируется методология структурно-генетического анализа технического камня. Как было показано (см. гл. 4), при синтезе и последующей эксплуатации большинства разновидностей технического камня происходят следующие генетические типы превращений минерального вещества (материала, изделия): 1) структурные изменения, обусловленные механическими напряжениями (механогенез); 2) высокотемпературные твердофазные превращения (пирогенез); 3) инфильтрация (импрегнация) и реакционное замещение (метасоматоз); 4) кристаллизация из расплава, перекристаллизация через высокотемпературную жидкую фазу; 5) кристаллизация из раствора; 6) кристаллизация из паров, перекристаллизация через высокотемпературную газовую фазу.

МЕХАНОГЕННЫЕ СТРУКТУРЫ

В процессе синтеза и применения многие искусственные минералы и материалы из них нередко подвергаются механическим напряжениям, вызывающим, как правило, упругие, хрупкие, реже пластические и комбинированные деформации в слагающих их агрегатах и индивидах. Существуют три группы источников механических напряжений в искусственных минералах, материалах и полученных из них изделиях: 1) собственно механические нагрузки (статические и динамические); 2) термические удары; 3) вторичные (структурные) напряжения.

Собственно механические напряжения возникают в основном при механической обработке минералов (дробление, измельчение, прессование и т. д.), а также вследствие воздействия гравитационных, распорных или иных нагрузок в конструкциях.

Термические напряжения возникают как при резких колебаниях температуры вследствие неоднородного сжатия (расширения) поверхностных и внутренних слоев, так и при одностороннем нагреве изделий при воздействии температурного градиента.

Главнейшие физико-химические процессы, вызывающие возникновение вторичных (структурных) напряжений,— это, например, процессы кристаллизации и перекристаллизации, полиморфные превращения, химические реакции, капиллярные явления, диффузионные процессы, гетерометрия, сопровождающиеся объемными изменениями.

По аналогии с известными положениями материаловедения и классификацией Н. П. Юшкина по масштабному фактору и генезису в минеральных изделиях выделим три группы напряжений. Напряжения первого рода (макронапряжения) локализуются в пределах всего изделия (материала) и обуславливаются внешними силами окружающей среды. При этом принято сжимающие напряжения считать отрицательными, растягивающие — положительными. Напряжения второго рода возникают в преде-

лах минерального агрегата (поликристаллического зерна) при механической обработке, температурных колебаниях или фазово-структурных превращениях как за счет внешних, так и собственных внутриагрегатных сил. Напряжения третьего рода (микронапряжения) проявляются непосредственно внутри минеральных индивидов (кристаллов, стеклофазы, их участков, блоков). Эти напряжения выражаются в статическом искажении кристаллической решетки минералов и обусловлены чаще всего воздействием внутриминеральных сил различного происхождения.

Во многих случаях напряжения, превышающие предел прочности минерала (изделия), реализуются хрупким разрушением с образованием трещин транс- или интеркристаллитного характера. Помимо трещинообразования и разрушения механические напряжения в техническом камне вызывают специфические «механогенные» текстурно-структурные изменения: перераспределение конденсированных фаз и пор, скольжение, двойникование, блокирование, искажение решетки и другие явления. Классификация механогенных превращений приведена в табл. 2.

Генетический анализ в петрографической практике иллюстрируется типоморфными особенностями «механогенных» структур технического камня (рис. 23). На рис. 23, а показано внутреннее строение минеральных индивидов, подвергнутых упруго-пластическим деформациям за счет термических и механических напряжений. Специфической особенностью минеральных индивидов, находящихся в напряженном состоянии, является аномальная интерференционная окраска (рис. 23, а, б), выявляемая в поляризованном свете при скрещенных николях микроскопа. Внутренние напряжения в изотропных индивидах (соединения кубической сингонии и аморфные вещества типа стекла) вызывают поляризацию света и эффект двупреломления, а в оптически анизотропных средах изменяют форму оптического эллипсоида.

К наиболее типичным элементам механогенных структур в техническом камне относятся микро- и макротрещины различного происхождения. В связи с низкими значениями ударной вязкости и относительно малой пластичностью даже при высоких температурах разрушение многих минеральных продуктов (огнеупоры, высокотемпературная керамика, стеклокристаллические и другие материалы) связано с образованием и развитием термических и (или) механических трещин, в том числе усталостных. Различие между механическими и термическими трещинами, как и источниками обуславливающих их напряжений, в значительной степени условное, так как любые внешние нагрузки, термические, структурные и другие воздействия создают внутренние механические напряжения, а структурная картина их проявления идентична. Температуру образования трещин можно определить по прямым и косвенным дополнительным признакам, например по характеру заполнения (выполнения), наличию капиллярных явлений, термического травления поверхности и других превращений, а также экспериментальным путем.

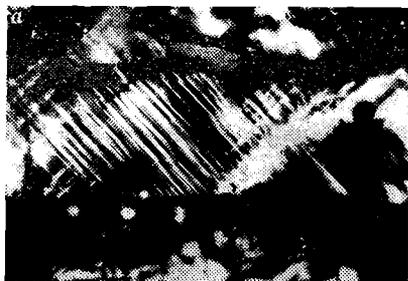


Рис. 23. Механогенные структуры деформированных монокристаллов периклаза

a — образование линий скольжения по $[110]$, *б* — механическое двойникование, *в* — блокирование (углы разориентировки до 35°); *a*, *б* — свет проходящий, николи скрещены, увел. 80; *в* — свет отраженный, увел. 27



Рис. 24. Микротекстура магниезных материалов. Образование механических и термических трещин по спайности и отдельности в крупных кристаллах периклаза (*a* — по $\{100\}$) и шпинели $MgAl_2O_4$ (*б* — по $\{111\}$)

a — свет проходящий, николи параллельны, увел. 40; *б* — свет отраженный, увел. 27

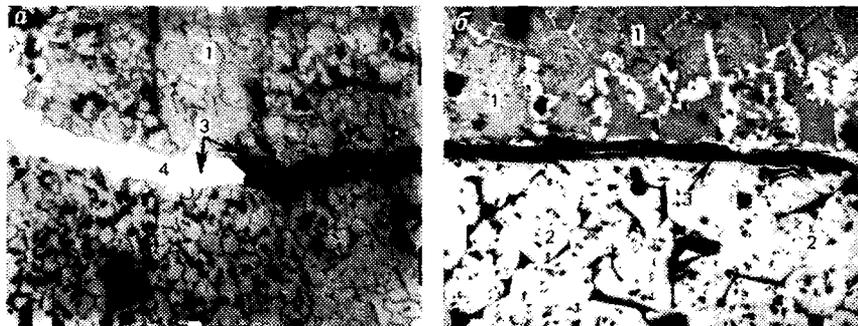


Рис. 25. Трещины термического происхождения первого (а — частично заполнены металлом) и второго (б) рода. Свет отраженный, увел. 52

1 — периклаз, 2 — магнизоферрит, 3 — трещины; 4 — металл

Морфологические типы трещиноватых структур могут быть весьма разнообразны, но чаще всего характер трещин определяется природой материала. В кристаллах, имеющих совершенную спайность (рис. 24, а), ориентировка трещин совпадает с плоскостями спайности, т. е. параллельна плоским сеткам кристаллической структуры с наибольшей ретикулярной плотностью. Термические и механические напряжения нередко вызывают образование прямолинейных спайных микротрещин даже в кристаллах с несовершенной спайностью, например в шпинели $MgAl_2O_4$ по $\{111\}$ (рис. 24, б).

Микроструктура образца после воздействия термического удара и расплавленного металла показана на рис. 25, а. Отчетливо видно, что микротрещина сформировалась при высоких температурах (выше $1500^\circ C$), о чем свидетельствует капиллярная инфильтрация расплавленного металла в трещину.

Многие физико-химические превращения сопровождаются объемными изменениями, вызывающими вторичные (структурные) напряжения. Примером таких процессов, обуславливающих структурное растрескивание, является образование твердых растворов и вторичных метасоматических зон в поликристаллическом плотном периклазе при реакционном замещении его оксидами железа (рис. 25, б). В этом случае трещины возникают на границе зон, имеющих различный фазовый состав и теплофизические свойства, при колебаниях температуры. Возможно также формирование трещин в результате чрезмерного увеличения объема при реакционном замещении — «разбухания».

Уникальный пример механогенных структур — это самопроизвольное образование и рост так называемых вискерсов давления, т. е. нитевидных или пластинчатых индивидов (кристаллов) пластичных материалов (например, легкоплавких металлов, оксидов и хлоридов), подвергнутых высоким давлениям. В отличие от парофазных нитевидных кристаллов вискерсы давления растут при

нормальной температуре, скорость роста таких кристаллов уменьшается с повышением температуры.

Типичными механогенными текстурами и структурами являются: кластическая (обломочная), порфиорокластическая, трещиноватая, скольжения, двойникования, блокирования, деформационная, разбухания и др.

Ближайшие аналоги механогенных технических структур — структуры и текстуры, возникающие в природе при эндогенных и экзогенных процессах. К их числу относятся превращения природного минерального вещества при физическом выветривании (дезинтеграция и др.), динамическом, термальном и контактовом метаморфизме, диагенезе и метасоматозе, а также образование трещин при затвердевании интрузивных и эффузивных пород.

ПИРОГЕННЫЕ СТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ

Высокотемпературные твердофазные превращения (пирогенез) имеют исключительно важное значение для технологии керамических, огнеупорных и других оксидных и силикатных материалов (изделий) массового производства. Как описано в главе 4, пирогенные процессы минерало- и структурообразования условно подразделяются на физические (полигонизация, первичная, собирательная и вторичная рекристаллизация, коалесценция пор, усадка и др.), физико-химические (спекание и перекристаллизация с участием жидкой и газовой фаз, полиморфные превращения, образование и распад твердых растворов, термическое старение, формирование перекристаллизационной зональности в градиентных средах и др.) и химические (твердофазные химические реакции, различные топохимические твердофазные процессы: дегидратация, декарбонизация и др.). Классификация пирогенных процессов приведена в табл. 5.

Рассмотрим кратко некоторые характерные структуры технического камня, формирование которых определяется в основном пирогенными процессами.

Как известно, образование керамической структуры (керамического черепка) сопровождается, как правило, уменьшением линейных размеров и объема исходного материала, получившего название усадки. При больших значениях усадки усадочные макротрещины на поверхности изделия образуют сетку и видны визуально (рис. 26).

На первых стадиях высокотемпературного обжига термически активного сырья (карбонаты, гидроксиды, гидросиликаты и другие минералы) наблюдается образование псевдоморфоз с сохранением реликтов формы и некоторых элементов структуры исходной породы, например границ зерен и трещин спайности.

Усадочные явления при формировании керамических структур выражаются в образовании двух- и трехмерных пустот типа трещин-пор (рис. 27, а, б) и различной формы пор (рис. 27, в). С увеличением температуры твердофазного спекания объемная

Таблица 5. Твердофазные высокотемпературные превращения (пирогенез) в технике

Главные термодинамические факторы	Технологические процессы и условия	Геологический аналог процесса	Процессы минералообразования в материалах		
			общие	«элементарные»	
T	Технологический обжиг	Контактный термальный метаморфизм (пирометаморфизм)	Релаксация внутренних напряжений Полигонизация Первичная рекристаллизация	Движение дислокаций Формирование новой дислокационной структуры Зарождение и рост ненапряженных кристаллитов	
T, P	Горячее прессование Деформация под нагрузкой		Формирование и изменение керамической структуры	Диффузионные процессы Вязкое течение Спекание без флюидов Спекание с участием флюидов Собирательная рекристаллизация Собирательная перекристаллизация (с флюидами) Образование диффузионных пор и усадочных трещин Коалесценция пор Термодиффузионный процесс	
T	Обжиг и служба в малоагрессивных бесшлаковых средах Обжиг стекла Прокаливание (кальцинация)				
T	Термообработка при различных режимах			Топохимические процессы Твердофазные реакции Твердофазные реакции с участием флюидов	
T				Раскристаллизация стеклофазы Полиморфные превращения Образование и распад твердых растворов	



Рис. 26. Сетка усадочных макротрещин керамического изделия, изготовленного из пластичного алюмосиликатного сырья после обжига 0,3 нат. вел.

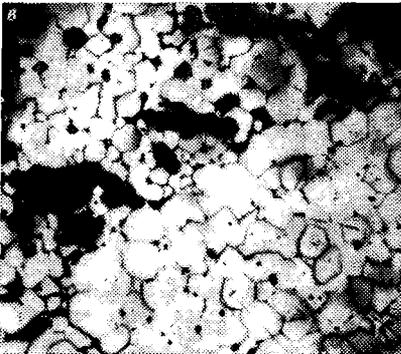
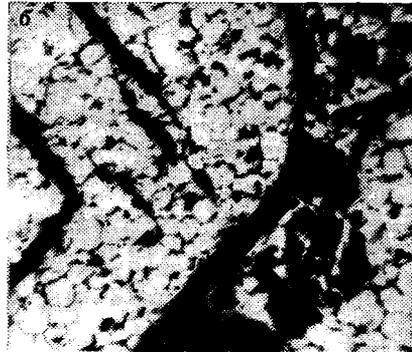
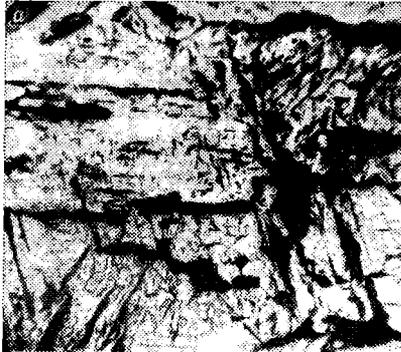


Рис. 27. Микроструктуры периклазовых образцов после обжига при температуре 1500 (а), 1600 (б) и 1750 °С (в)

Свет отраженный. Увел. 33

Темное — усадочные трещины-поры, совпадающие с ориентировкой реликтовых трещин спайности по ромбоэдру бывшего магнезита ($MgCO_3$)

доля пористости существенно снижается, а размер кристаллов увеличивается. При этом вытянутые усадочные трещины-поры преобразуются в поры неправильной и округлой формы. Аналогичную тенденцию к высокотемпературной изометризации при высокотемпературном спекании имеют вышеописанные унаследованные механогенные трещины.

В тонкой керамике, получаемой из дисперсных исходных порошков, на конечных стадиях твердофазного спекания интенсивно

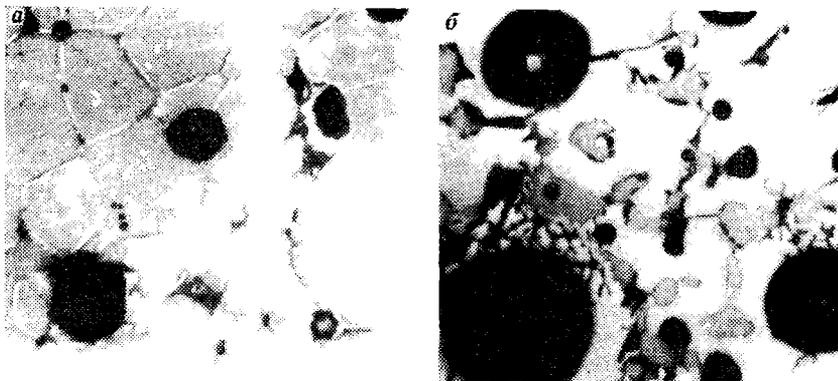


Рис. 28. Микроструктуры магnezильно-ферритной керамики после обжига при 1500 (а) и 1650 °С (б). Свет отраженный. Увел. 80
Белое — (Mg, Fe²⁺) Fe₂O₄; серое — MgO, черное — поры

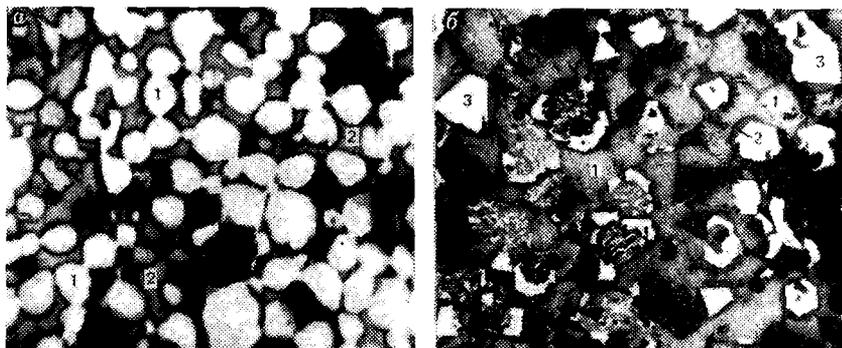


Рис. 29. Микроструктура перекристаллизации периклаза (а) и хромшпинелида (б) при спекании с участием известково-магнезиально-силикатной (CaO·MgO×SiO₂) жидкой фазы при температуре 1600 °С. Свет отраженный. Увел. 165
1 — периклаз, 2 — монтицеллит, 3 — хромшпинелид, темное — поры

протекают диффузионные процессы собирательной рекристаллизации и коалесценции пор. В равновесных условиях диффузионные поры принимают ограниченную форму типа «отрицательных кристаллов» (рис. 28, а). При субсолидусных температурах в связи с переходом материала в термопластичное состояние в результате вязкого течения происходит сфероидация пор (рис. 28, б).

Формирование микроструктуры керамики в условиях спекания с участием жидкой фазы, хорошо смачивающей кристаллическое вещество, определяется процессами собирательной перекристаллизации тугоплавкой фазы. Отмечается двойное поведение формы кристаллических индивидов, зависящее от природы тугоплавкой фазы и состава расплава. Например, кристаллиты

оксидов с кристаллической структурой типа NaCl при наличии равновесного силикатного расплава приобретают округлую форму с локальными взаимными срастаниями «прямыми связями» (рис. 29, а), а зерна хромшпинелида становятся идиоморфными в виде правильных или скелетных октаэдров (рис. 29, б).

При продолжительном воздействии высоких температур, превышающих температуру начала собирательной рекристаллизации (перекристаллизации), формируются крупнокристаллические неравномерно-зернистые структуры термического старения материала. Образование таких структур резко снижает показатели прочностных и термомеханических свойств керамических материалов. Стеклообразные вещества в условиях длительного нагрева подвергаются девитрификации, т. е. твердофазному превращению из метастабильного аморфного состояния в термодинамически более устойчивое кристаллическое. Именно на подобном процессе направленной раскристаллизации стекла с использованием определенных катализаторов (нуклеаторов) основана технология получения промышленных стеклокристаллических материалов — ситаллов. Процесс раскристаллизации стекла сопровождается уменьшением свободной энергии системы.

Характер текстуры и структуры материалов, формирующихся в пирогенных условиях, зависит от симметрии среды. В равновесных изотермических и изобарических условиях возникают однородные (равномерно-кристаллические и равномерно-пористые) текстуры и структуры. При отсутствии жидкой фазы происходит образование полиэдрических структур (см. рис. 7), характеризующихся совокупностью примерно одинаковых по форме и размеру многогранников (полиэдров), имеющих в сечении полигональную форму. В равновесных условиях средняя величина двугранных углов на стыке соседних индивидов в полигонах приближается к 120°. Такую же форму в этом случае имеют диффузионные поры («отрицательные кристаллы»).

При наличии жидкой фазы кристаллические индивиды приобретают форму, определяющуюся их перекристаллизационной способностью. Морфология кристаллов в этом случае определяется составом кристаллофазы и варьирует от идиоморфной (полностью ограниченной) до аллотриоморфной (т. е. неправильной формы). Следовательно, в данном случае форма кристалла может служить дополнительным диагностическим признаком минерала (соединения).

В условиях воздействия градиентного теплового (термического) или барического (вызванного давлением) полей или их сочетаний характер текстуры и структуры любого материала определяется пространственной симметрией поля в соответствии с правилом симметрии среды П. Кюри. В результате продолжительной термообработки в условиях температурного градиента формируются параллельно-ориентированные текстуры (структуры), подобные друзам перекристаллизации в природе. Названия таким структурам дают на основании сходства с соответст-

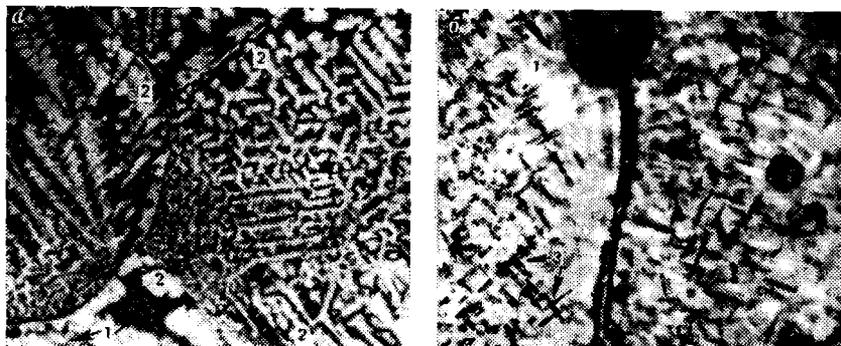


Рис. 30. Субмикроструктура распада твердых растворов в системе $MgO-Fe_2O_3$ (а) и $MgO-ZrO_2$ (б)

а — свет отраженный. Увел. 330; б

проходящий, без анализатора. Увел. 360; 1 —

MgO , 2 — $MgFe_2O_4$, 3 — ZrO_2

вующими предметами: столбчатая, шестоватая, параллельно-шестоватая, гребенчатая и т. д. Особенно характерны столбчатые текстуры для перекристаллизационной зональности, формирующейся в огнеупорных и керамических изделиях в процессе службы в футеровках различных тепловых агрегатов. Более подробное описание механизма формирования и других особенностей перекристаллизационной зональности приведено ниже.

Субмикроструктура пирогенных минеральных индивидов имеет ряд типоморфных (специфических) особенностей, отличающих их от индивидов другого генезиса: 1) минимальная плотность дислокаций, оптических аномалий и других дефектов, связанных с внутренними напряжениями; 2) наличие субмикропор, захваченных в процессе роста движущимися границами; 3) образование характерных структур распада твердых растворов (рис. 30); 4) девитрификация стекла; 5) образование коалесцентных диффузионных пор в кристаллах; 6) характер поверхности индивидов и др.

Установлено, что облик структуры распада твердых растворов во многом определяется скоростью охлаждения системы и по мере ее уменьшения меняется в следующей последовательности: точечная (эмульсионная), пластинчатая (решетчатая), графическая и петельчатая. Эмульсионный распад типичен для быстрого охлаждения (заковки) материала.

Наиболее близкий аналог пирогенеза в природе — это контактовый термальный метаморфизм (пирометаморфизм), однако, как правило, метаморфические процессы происходят при более высоких значениях PT параметров и с участием различных флюидов.

Синтез минерального вещества из расплава и раствора — расплава (метод флюса) является традиционным в технологии многих разновидностей технического камня: плавящихся абразивных, огнеупорных вяжущих и других материалов, продуктов стекольного производства (стекло, стекловолокно, ситаллы и др.), каменного литья, шлаков, пористых искусственных заполнителей и ряда других полиминеральных материалов, а также технически ценных монокристаллов (рубин, шпинель и др.).

Широкий ассортимент технического камня, получаемого при различных термодинамических параметрах из природного и искусственного сырья силикатного, алюминатного и другого состава, обуславливает многообразие текстур и структур плавящихся материалов. В зависимости от вещественного состава и технологических факторов реальное строение продукта изменяется от кристаллического до аморфного.

Морфология минеральных индивидов, образующихся при затвердевании расплавов, определяется в основном вязкостью и скоростью их охлаждения. Чем ниже величины вязкости и скорости охлаждения, тем более совершенна кристаллическая текстура и структура получаемых плавящихся продуктов. Наиболее вязкие силикатные расплавы (ультракислые, высококремнеземистые и др.) при обычных условиях вообще не кристаллизуются. Силикатные расплавы среднего состава при быстром охлаждении (закалка) затвердевают в виде стекла, содержащего редкие мельчайшие кристаллиты, сферолиты, реже дендриты минералов с высокой кристаллизационной способностью. При медленном охлаждении или отжиге, как правило, удается достигнуть практически полной раскристаллизации продуктов затвердевания с образованием дендритовых, скелетных и, в меньшей степени, идиоморфных (относительно совершенной кристаллической формы) кристаллов. Зародышами кристаллизации обычно являются твердые частицы, вокруг которых формируются сферолитовые выделения, которые при скрещенных николях образуют характерный черный крест и дают отрицательное удлинение слагающих их волокон (индивидов). Следовательно, сферолиты — это микроскопические минеральные агрегаты кристаллитов, возникающих из расплавов при неблагоприятных условиях.

Дендриты обычно представляют собой минеральные агрегаты (реже индивиды) разветвленной формы, состоящие из изогнутых индивидов (субиндивидов), образующих единый двух- или трехмерный сросток. Характерной особенностью дендрита является древовидная форма (рис. 31, а), иногда состоящая из скоплений скелетных индивидов.

Скелетными кристаллами считаем несовершенные пустотелые монокристаллические индивиды, внешне напоминающие контуры или отдельные элементы остова (каркаса) кристалла правильной формы (рис. 31, б). В отличие от дендритов скелеты имеют

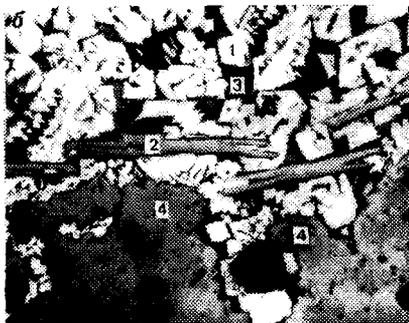
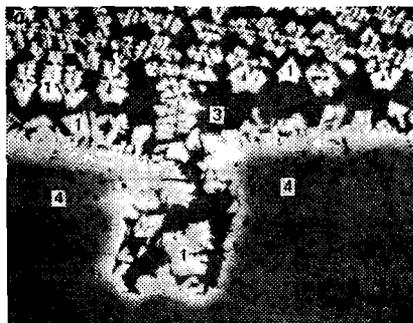


Рис. 31. Дендритная (а) и скелетная (б) кристаллизации магнетита в железисто-силикатном стекле на контакте с корундовым тиглем. Свет отраженный. Увел. 100

1 — магнетит, 2 — вторичный корунд, образовавшийся в расплава, 3 — стеклофаза, 4 — остаточный (спечный) корунд, темное — поры

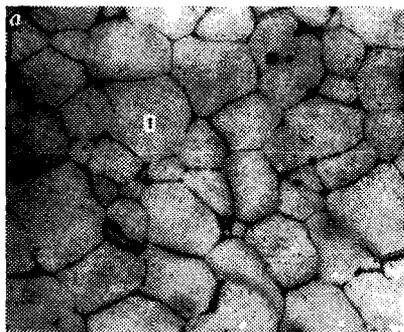


Рис. 32. Микроструктуры плавленных материалов

а — мономинерального (периклаз), б — двухминерального (шпинель, геленит), в — трехминерального (шпинель, магнетит, анортит) состава. Свет отраженный. Увел. 45

1 — периклаз, 2 — шпинель; 3 — геленит, 4 — магнетит, 5 — анортит, Э — эвтектика магнетит-анортит

более совершенную форму, которая при определенных условиях переходит в правильный многогранник. Детальное изучение и систематику скелетных кристаллов выполнил И. И. Шафраповский, который выделил девять их морфологических видов, в том числе звездчатые, пучкообразные, коробчатые, рамочные, воронкообразные и др.

На рис. 31, б видны последовательные переходы скелетной формы магнетита в почти правильной формы кристаллы октаэдра.

Мономинеральные поликристаллические плавные материалы имеют полиэдрическую или гранобластовую структуру (рис. 32, а). Последняя отличается от полиэдрической тем, что границы зерен (кристаллов) имеют неравновесную криволинейную форму, а двухгранные углы при вершинах отличаются от 120° . От аналогичной структуры спеченных материалов строения плавных продуктов характеризуется отсутствием межзерновых и внутрикристаллических пор, полным плавлением и перекристаллизацией включений, в том числе и наиболее тугоплавких, более высокой плотностью дислокаций, микротвердостью, прочностью, размерами блоков и другими особенностями.

Микроструктуры плавных полиминеральных продуктов определяются не только фазовыми соотношениями в соответствующих системах, но и условиями охлаждения расплавов. Если система имеет обычный эвтектический характер, то при неравновесной (быстрой) кристаллизации эвтектика часто не возникает и более легкоплавкое конгруэнтно плавящееся соединение не образуется. В качестве примера приведем бинарную систему анортит—шпинель с эвтектикой при температуре 1527°C . При неравновесной кристаллизации (рис. 32, б) первичной фазой является шпинель, вместо геленита кристаллизуется мелилит, а остаточный расплав затвердевает в виде стекла.

При медленной кристаллизации расплава в системе шпинель—магнетит—анортит остаточный эвтектический расплав полностью кристаллизуется в виде тонкого прорастания анортита с магнетитом.

Д. С. Белянкин и Н. А. Торопов впервые установили отклонение эвтектической кристаллизации поликомпонентных расплавов от теоретической схемы. Вместо многостадийной схемы в реальных поликомпонентных силикатных расплавах часто имеет место неравновесная одноприемная кристаллизация. Позднее Г. А. Рашиным открыто свойство многокомпонентных силикатных и алюмосиликатных расплавов образовывать при различных условиях охлаждения всевозможные неравновесные сочетания фаз, названное автором вариативностью минералообразования, или гетероморфизмом. Следовательно, в практике петрографического изучения плавных силикатных материалов необходимо учитывать, что аналогичные по составу расплавы могут иметь после охлаждения различный минеральный (фазовый) состав.

При одноприемной неравновесной кристаллизации алюминат-

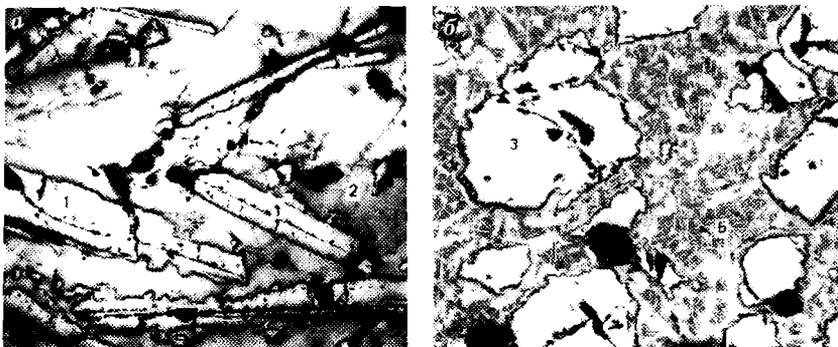


Рис. 33. Микроструктура плавяного известково-алюминиевого шлага (а) и алюмосиликатного огнеупора (б). Свет отраженный. Увел. 45. Травление HF 1 — $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, 2 — $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, 3 — корунд, 4 — муллит первой генерации, 5 — стекло с иглами муллита второй генерации

ных и алюмосиликатных расплавов первым кристаллизуется соединение, имеющее наиболее высокую температуру плавления. В системе $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ первичной неравновесной фазой обычно является ибонит $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ (рис. 33, а), в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ — корунд (рис. 33, б). Расплавы, закристаллизованные по неравновесной схеме одноприемной кристаллизации, имеют неравномерно зернистую, так называемую порфиуровую, структуру. Порфиуровые вкрапленники в этом случае представлены первой кристаллизующейся фазой, кристаллы которой часто в процессе охлаждения подвергаются частичному растворению (резорбции) в остаточном расплаве с формированием характерных коррозионных контуров (рис. 33, б).

Помимо описанных выше процессов, в поликомпонентных расплавах неорганических веществ протекают различные физико-химические превращения, обусловленные дифференциацией расплавов в жидком состоянии и последующими явлениями при переходе в твердое состояние. Классификация процессов, оказывающих существенное влияние на текстурно-структурные особенности плавяных технических материалов, приведены в табл. 6.

Согласно Д. П. Григорьеву, процессы дифференциации природных расплавов заключаются в диффузионном и гравитационном разделении вещества. Аналогичные явления имеют место и в технических поликомпонентных расплавах. При длительной выдержке силикатных расплавов в изотермических условиях происходит кристаллизационная и гравитационная дифференциация расплава с обособлением тугоплавких и более плотных кристаллических фаз преимущественно в нижней части тигля или плавильного сосуда (рис. 34, а, б). При очень медленном охлаждении наиболее плотные кристаллы магнетита, гематита, шпинели в расплавах с умеренной вязкостью способны погружаться на дно, согласно закону Стокса.

8 Таблица 6. Процессы кристаллизации из расплава и перекристаллизации через жидкую фазу в техническом камне

Главный термодинамический фактор*	Технологический процесс и условия службы	Геологический аналог процесса	Превращения в техническом камне	
			общие	«элементарные»
T dT/dt dT/dl	Получение плавяных и плавяно-литых материалов и изделий	Магматический процесс	<p>Плавяние</p> <p>Кристаллизация из расплава и раствора — расплава</p> <p>Физико-химические процессы в расплавах и отливках</p>	<p>{ Конгруэнтное</p> <p>{ Инконгруэнтное</p> <p>Одностадийная кристаллизация</p> <p>Многостадийная кристаллизация</p> <p>Перитектические явления</p> <p>Резорбция</p> <p>Ликвация</p> <p>Гравитационная дифференциация</p> <p>Кристаллизационная дифференциация</p> <p>Возникновение напряжений</p> <p>Образование усадочных пор и трещин</p>
T dT/dl	Служба при высоких (критических) температурах ($T_{сл} \approx T_{пл}$) Оплавление	Анатексис (неполное плавление при ультраметаморфизме)	Физико-химические процессы, связанные с частичным плавлением (оплавлением)	<p>Эвтектоидное плавление</p> <p>Перекристаллизация**</p> <p>$T_1^в \rightarrow Ж \rightarrow T_1^в$</p> <p>Коррозия, регенерация</p> <p>Капиллярные процессы</p> <p>Жидкостное спекание</p> <p>Сфероидация пор</p> <p>Образование усадочных пор и трещин</p>

* dT/dt — скорость изменения температуры. dT/dl — температурный градиент.

** $T_1^в$ — твердое состояние, Ж — жидкое состояние.

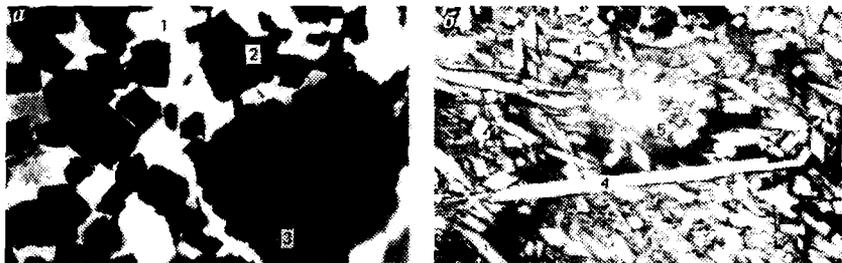


Рис. 34. Микроструктуры плавяных стеклокристаллических материалов
a — кислото железисто-силикатного шлака; *б* — алюмосиликатного материала: 1 — силикатное стекло; 2 — магнетит; 3 — гематит; 4 — муллит; 5 — алюмосиликатное стекло; Свет проходящий (*a*, *б*). Увсл. 80 (без анализатора)

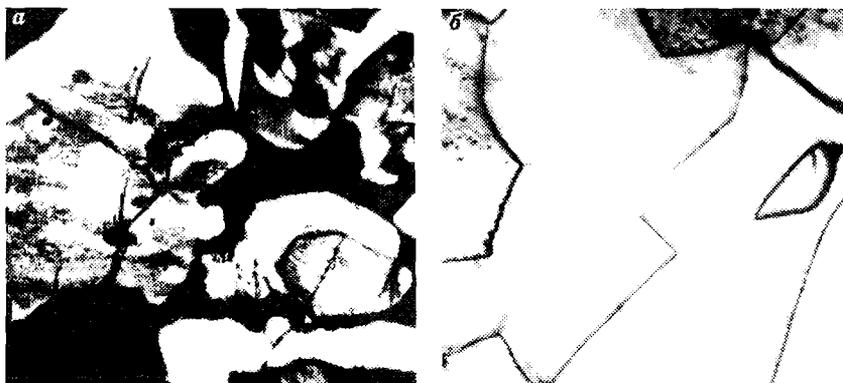


Рис. 35. Внутреннее строение минеральных индивидов, образовавшихся из расплава: *a* — зональное (форстерит), *б* — мозаичное (периклаз)
a — свет проходящий, увсл. 80, *б* — свет отраженный, увсл. 330. Травление NH_4Cl

Расплавы, имеющие область несмесимости при высоких температурах, затвердевают с формированием характерной ликвидационной структуры. Сочетание ликвации, гравитационной и другой дифференциации широко используют в технике, например в пирометаллургии. Так, при получении тяжелых цветных металлов расплавы разделяются по высоте плавильных сосудов на несколько несмешивающихся слоев: металла (внизу), сульфидов меди, железа, никеля и других металлов (штейн и фэйпштейн) и шлака (вверху). Аналогичные явления наблюдаются в природе при формировании рудных месторождений.

В неизотермических условиях в расплавах происходят процессы переноса, обусловленные термодиффузией (эффект Соре). В пористых средах наблюдается термокапиллярный перенос расплавов, смачивающих стенки капилляра, в направлении температурного градиента, а несмачивающие расплавы с высоким значе-

нием коэффициента поверхностного натяжения перемещаются в противоположном направлении (правило Федосова).

В отличие от пирогенных образований кристаллы, полученные из расплава, часто имеют характерное неоднородное, чаще всего зональное строение (рис. 35, а), связанное с закономерным распределением примесей и включений. Особенностью субмикроструктуры кристаллов, полученных из расплава, является высокая плотность дислокаций, наличие механических двойников, линий скольжения и блоков мозаики. Мозаичное строение кристаллов отчетливо видно после травления границ субиндивидов (рис. 35, б).

Микроструктуры данного генетического типа проявляют морфологическое сходство с текстурами и структурами магматических и других пород.

СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСТВОРОВ

Для синтеза материалов и монокристаллов в технике, как правило, в качестве растворителя применяют воду или водные растворы определенного состава, реже другие жидкости. Как было показано выше, традиционное применение воды в технологии многих искусственных материалов и изделий связано не только с общедоступностью, но и с особыми физико-химическими свойствами этой жидкости. В зависимости от термодинамических параметров осуществления технологических процессов и агрегатного состояния воды условно можно выделить три модификации процессов: криогенные (ниже точки кристаллизации воды), гидротермальные (при повышенных температурах и давлениях) и обычные (при нормальном давлении и температурах ниже точки кипения).

Криогенные процессы нашли применение в технологии специальной керамики, получаемой из химически соосажденных солей соответствующих металлов. Операция охлаждения продуктов химического соосаждения способствует улучшению качества специальной керамики, например ферритной.

Гидротермальные процессы используют для выращивания нерастворимых в обычных условиях монокристаллов и для интенсификации гидратационного упрочнения строительных и других материалов. Широкое применение эти процессы имеют в гидрометаллургии для извлечения металлов из руд, промышленных отходов и получения автоклавных металлических порошков.

Обычные процессы массовой кристаллизации или перекристаллизации из растворов являются традиционной технологической операцией в различных отраслях промышленности: химической, фармацевтической, пищевой и др.

Морфология минеральных индивидов и текстурно-структурные особенности продуктов кристаллизации из растворов зависят от многих факторов: растворимости и структуры вещества, температуры и давления, скорости изменения интенсивных термодинамических параметров, рН и еН растворов, наличия твердых за-

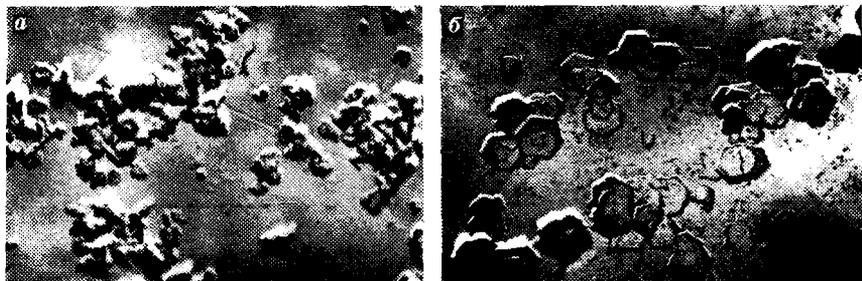


Рис. 36. Коллоидная (а) и дисперсно-кристаллическая (б) микроструктуры брусита, полученного при различных условиях гидратации оксида магния. Электроно-микроскопический снимок суспензии. Увел. 6700

травок, растворимых примесей и т. д. В зависимости от сочетания указанных факторов дисперсность продуктов кристаллизации варьирует от субмикронных коллоидальных частиц (размер менее 0,1 мкм) до крупных монокристаллов массой в несколько килограммов, а форма индивида соответственно меняется от неправильной до весьма совершенной у монокристаллов. Как и при других способах синтеза минерального вещества, промежуточными по степени совершенства формами роста могут быть нитевидные кристаллы, сферолиты, дендриты и скелеты. Поликристаллические легко растворимые вещества часто имеют полиэдрическую и зернистую структуру с различной степенью идиоморфности слагающих их индивидов. Наряду с кристаллическими веществами при спонтанной кристаллизации в технике часто возникают аморфные и гелевидные структуры. Иногда гели используют преднамеренно в качестве жидких сред для регулируемого синтеза совершенных монокристаллов и нитевидных кристаллов растворимых соединений.

Низкотемпературные условия минералообразования в технике (за исключением выращивания специальных монокристаллов в гидротермальных и обычных условиях) чаще всего вызывают формирование дисперсных структур с индивидами размером менее 0,1 мкм. Условно по величине индивидов можно выделить коллоидные (менее 0,1 мкм), дисперсно-кристаллические (0,1—10 мкм) и мелкозернистые (10—100 мкм) микроструктуры (рис. 36).

Широкое распространение дисперсных структур в гидратированных полиминеральных продуктах (строительные бетоны, промышленные отложения из растворов, накипи, шламы и др.) обусловлено относительно низкими значениями скорости роста из растворов кристаллов большинства веществ. Для сравнения приведем скорости роста синтетического корунда (табл. 7).

На основании анализа данных табл. 7 можно сделать вывод, что с уменьшением температуры резко снижается скорость роста монокристаллов.

Таблица 7. Скорость роста кристаллов синтетического корунда
[по Д. П. Григорьеву]

Метод выращивания	Температура, °С	Абсолютная скорость	
		линейная, мм/ч	элементарных слоев, с
Вернейля			
а) диаметр более 10 мм	2040	4—15	2400—9000
б) диаметр до 3 мм	2040	25—50	$(1,5—3) \cdot 10^4$
в) поликристалл-керамика	до 2000	25—50	$(1,5—3) \cdot 10^4$
Плазменный	2040	10—20	до 12 000
Оптическая зонная плавка	2040	10—20	до 12 000
Чохральского	2040	1—10	до 6 000
Газопламенный	1300	5—10	$(1—2) \cdot 10^3$
Перенос в газовой фазе в виде фторида алюминия	1300	0,01	2—5
Раствор расплавный	1200—1300	0,5—2	100—400
Гидротермальный	500—550 при 100—200 МПа	0,1	2—5

Общими закономерностями минерало- и структурообразования при синтезе полиминеральных неорганических веществ из растворов являются следующие.

1. Преобладающее образование водосодержащих соединений и минералов с конституционной (гидроксильные группы) и кристаллизационной водой. Возможно одновременное присутствие обеих форм связанной воды, а также химически не связанной цеолитной воды. Содержание воды в составе соединений обусловлено процессами гидратации и гидролиза исходных веществ. Наличие цеолитной воды предопределяется особым типом кристаллической решетки цеолитов.

2. Усложнение химического состава продуктов кристаллизации за счет участия в минералообразовании (помимо воды) углекислоты (карбонизация), различных оснований, кислот, солей и других водорастворимых соединений (сульфатизация, выщелачивание, хлорирование, химическая очистка и другие технологические процессы и операции).

3. Широкое распространение скрытокристаллических структур (продукты твердения вяжущих, суспензии, шликеры, химические осадки и др.).

4. Формирование преимущественно коллоидных, порошковатых, натечных, слоистых, пористых, кавернозных и реже массивных текстур.

5. Образование аморфных водосодержащих минералов гелевидной структуры (опал, аллофан, керолит и др.), а также низкосимметричных соединений, относящихся к низшей и средним категориям сингоний. Однако, из этого правила имеются исключения (например, некоторые гидроалюминаты и гидроферриты кальция относятся к кубической сингонии).

6. Резкое увеличение числа минеральных видов и количества водосодержащих соединений в сравнении с безводными (аналогами), разлагающихся при нагревании с образованием более простых по составу и высокосимметричных по структуре фаз. Примером могут быть четыре алюмината кальция ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$), которые при гидратации образуют более 15 гидроалюминатов и других водосодержащих твердых фаз.

7. Существенное повышение (на несколько порядков) удельной поверхности гидратных новообразований в сравнении с исходными материалами.

8. Способность ряда дисперсных неорганических веществ (в том числе с малой растворимостью в воде в обычных и гидротермальных условиях) при взаимодействии с водой или другими жидкими средами к твердению за счет гидратации, гидролиза, растворения, перекристаллизации, химических реакций, поликонденсации, полимеризации и других физико-химических процессов с образованием прочного материала. К числу таких веществ относятся гидравлические вяжущие материалы (портландцемент, известь, глиноземистый, магнезиальный цементы) и смеси дисперсных гидравлически инертных материалов с растворами фосфатных, сульфатных, хроматных и других химических связующих.

Систематика и классификация главнейших физико-химических процессов, протекающих в технике при кристаллизации из растворов или при их участии, приведены в табл. 8.

Ниже дана краткая характеристика основных превращений, связанных с кристаллизацией из растворов. Гидратацией принято называть процесс химического взаимодействия твердого вещества с водой по схеме $\text{Tв}_1 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Tв}_2$ с образованием в качестве конечного продукта практически водонерастворимого твердого вещества, содержащего химически связанную воду.

Морфология и дисперсность кристаллов (кристаллитов) гидратов определяются условиями гидратации, природой исходных материалов и продолжительностью процесса гидратации. При недостатке воды и кратковременной гидратации периклаза кристаллиты брусита имеют форму неправильных чешуек величиной $< 0,1$ мкм (коллоидная или скрытокристаллическая структура) (см. рис. 36, а). При длительной гидратации тонкомолотого периклаза в нормальных условиях и при избытке воды брусит кристаллизуется в виде правильных гексагональных пластинок размером ≈ 1 мкм (см. рис. 36, б).

В продуктах твердения магнезиально-сульфатного цемента при повышенной (150 °С) температуре и нормальном давлении образуются плотные агрегатные сростки, состоящие из гексагональных зональных кристаллов брусита величиной ≈ 50 мкм (рис. 37, а). При длительной (порядка 60 лет) гидратации каустического магнезита в естественных (экзогенных) условиях формируется плотная и прочная техническая бруситовая порода с мелкозернистой чешуйчатой структурой (рис. 37, б). Расчетная

92 Таблица 8. Процессы кристаллизации из растворов в технике

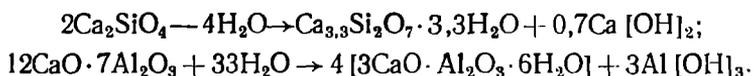
Главные термодинамические параметры	Технологический процесс и условие	Геологический аналог процесса	Процесс минералообразования в технике	
			общий	«элементарный»
T, C P = 0,1—100 МПа	Подготовка масс для изделий Шликерное литье Производство безобжиговых огнеупорных изделий и бетонов Золь-гель технология получения керамических порошков и материалов	Химическое выветривание Хемогенез Цементация и др.	Образование растворов и суспензий Твердение огнеупорных цемента и бетонов	Гидратация Гидролиз Регидратация Растворение Рост кристаллов из растворов и гелей Образование кристаллогидратов Гидратационное Химическое Перекристаллизационное
T, C P = 0,1—10 МПа	Гидротермальный синтез Химическое соосаждение Гидрометаллургические процессы	Хемогенез	Растворение Кристаллизация из растворов Выщелачивание Отмывка	Химические реакции Рост кристаллов из истинных и коллоидных растворов Образование водных соединений
T, W (C)	Процессы при сушке и хранении во влажной среде «Экзогенное» старение материала	Образование выцветов	Испарение влаги Взаимодействие с парами воды	Кристаллизация из растворов Гидратация и гидролиз Образование сушильных пор и трещин Разложение водных соединений Деструкция изделий

Обозначения: W — влажность, C — концентрация.

линейная скорость роста кристаллов брусита из раствора в нормальных условиях составляет $4,0 \cdot 10^{-10}$ м/с и соизмерима по величине со скоростью поверхностной диффузии ионов в нагретых твердых телах.

При гидротермальной обработке скорости гидратации периклаза и роста кристаллов брусита возрастают на 2—3 порядка, а образующийся в процессе автоклавной обработки ($T=175^\circ\text{C}$, $P=0,8$ МПа, $\tau=3$ ч) брусит имеет форму сферолитов (рис. 38, а, б).

Часто процессы гидратации сопровождаются гидролизом, т. е. обменным химическим взаимодействием твердого вещества с водой с образованием слабодиссоциирующих оснований — гидроксидов и менее растворимых соединений. Пример гидролиза — взаимодействие с водой белита (двухкальциевого силиката) и майенита ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$), сопровождающееся образованием гидросиликатов, гидроалюминатов и соответствующих слабодиссоциирующих оснований:



Одним из многочисленных примеров кристаллизации из растворов является высаливание, т. е. образование и кристаллизация легко растворимых солей при увлажнении и последующей сушке керамических и строительных материалов. Установлена пространственная и генетическая связь высаливания с так называемыми выцветами — поверхностными парофазными отложениями конденсатов летучих соединений. К таким мобильным в высокотемпературных условиях соединениям относятся преимущественно щелочные сульфаты, хроматы, карбонаты и другие соли. Продукты перекристаллизации вещества выцветов представлены соответствующими кристаллогидратами (рис. 39).

Эксплуатация искусственных строительных материалов в химически агрессивных средах сопровождается растворением минералов бетона (цемента), отложением новообразований в порах (инфильтрация с переотложением, близкая по структурному проявлению к инфильтрационному метасоматозу в природе) и объемным замещением материала по диффузионному механизму (по схеме, в некоторой степени аналогичной формированию инфильтрационно-диффузионной метасоматической зональности в природе, по Д. С. Коржинскому).

Процессы гидратации в монолитных материалах вызывают деструкцию, т. е. изменение или полное разрушение первичной структуры, обусловленное внутренними напряжениями вследствие положительных объемных изменений при взаимодействии с водой. Первоначальным признаком деструкции обычно являются микро- и макротрещины.

Образование макро- и микротрещин, а также пор может быть связано с превращениями при сушке, в результате которой возникают так называемые сушильные трещины и поры, и с прояв-

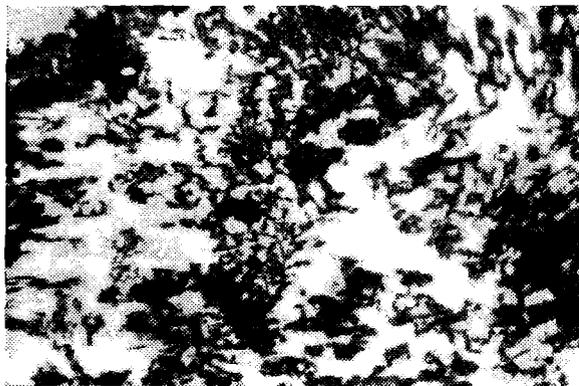


Рис. 37. Микроструктура поликристаллического брусита, образовавшегося при длительной (60 лет) гидратации каустического магнезита (периклаза) в экзогенных условиях

Свет проходящий. С анализатором. Увел. 40

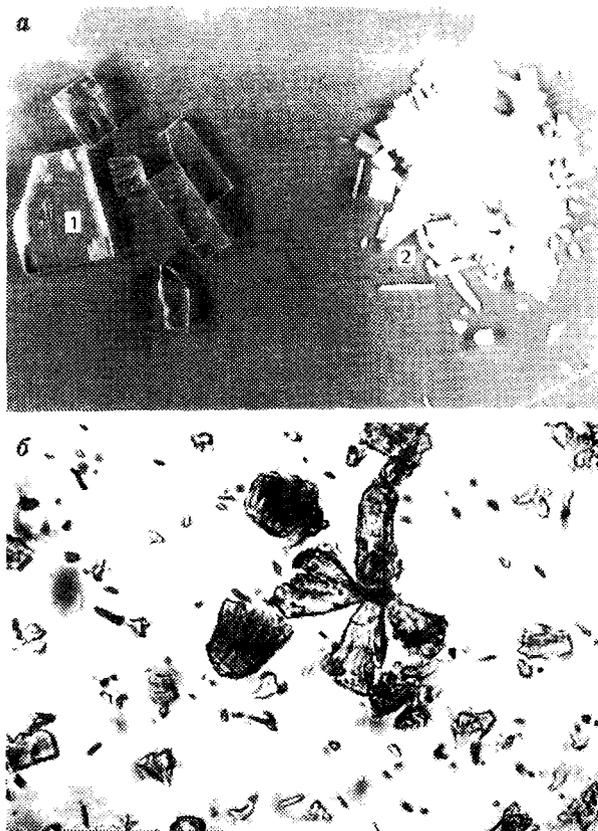


Рис. 38. Спайные обломки монокристалла плавяного периклаза в исходном состоянии (а, 1), после гидротермальной обработки (а, 2) и микроструктура образовавшегося брусита (б)

а — увел. 1,5; б — увел. 300 (без анализатора)

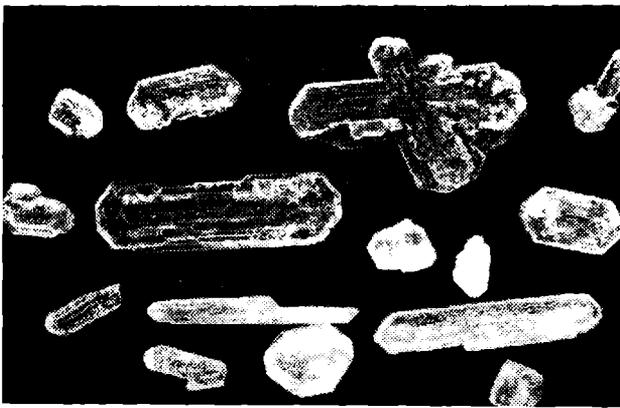


Рис. 39. Кристаллизация щелочного сульфохромата $\text{Na}_{1,3}\text{K}_{0,7}(\text{S}, \text{Cr})\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ из водного раствора. Увел. 2,5

лением кристаллизационного давления. По В. Я. Хаимову-Малькову, величина кристаллизационного давления p определяется формулой $p = (kT/V) \cdot \ln c/c_0$, где k — постоянная Больцмана; V — удельный объем; c/c_0 — пересыщение.

Экспериментально установлено, что даже при незначительном пересыщении (1.1) кристаллизационное давление составляет около 0,1 МПа. В практике известны случаи разрушения бетона в результате кристаллизации новообразований в порах материала. Одной из возможных причин этого явления считают кристаллизационное давление.

Таким образом, рассмотренное выше макро- и микростроение различных генетических типов формируется в основном на технологической стадии производства технического камня, т. е. является первичным строением (или первичными текстурами и структурами).

Физико-химические процессы и структурные превращения, протекающие в техническом камне при последующей эксплуатации или нахождении в условиях, отличающихся от исходных технологических параметров (P , T , C), вызывают формирование новых или вторичных структур.

ПАРОФАЗНЫЕ СТРУКТУРЫ И ТЕКСТУРЫ

В этом разделе приведена характеристика наиболее типичных высокотемпературных текстур и структур, возникающих при непосредственном участии физических, физико-химических и химических парофазных процессов. Классификация важнейших парофазных превращений в технике приведена в табл. 9.

Как известно из физической химии высокотемпературных процессов, при повышении температуры давление паров соединений

96 Таблица 9. Кристаллизация из паров, перекристаллизация через газовую фазу

Главные термодинамические факторы	Технологический процесс и условия службы	Геологический аналог процесса	Процесс минералообразования в огнеупорах	
			общий	«элементарный»
T, P ₁ . . . P _n , C	Технологический обжиг и служба в малоагрессивных бесшлаковых средах	Вулканические эксгаляции и пневматолитовые процессы	Процесс разложения и испарения Термическое «старение»	Термическая диссоциация Сублимация (возгонка) $\Gamma \rightarrow T$
	Получение нитевидных кристаллов (усов)		Формирование окислительно-восстановительной зональности	Окислительно-восстановительная реакция $T_1 + \Gamma \rightleftharpoons T_2$ $T_1 + \Gamma_1 \rightleftharpoons T_2 + \Gamma_2$
Получение специальных огнеупоров			Рост кристаллов из газовой фазы	Кристаллизация из паров $\Gamma \rightarrow T, \Pi \rightarrow \text{Ж} \rightarrow T$ Спекание с участием паров
	T, C		Взаимодействие огнеупоров с высоко- и малоагрессивными газовыми средами	Химический синтез из паров
Формирование метасоматической зональности		Химическая реакция в газовой фазе $\Gamma_1 + \Gamma_2 \rightarrow T$ Конденсация паров с образованием кристаллов и газов $\Gamma_1 \rightarrow T + \Gamma_2$		
Импрегация из газовой фазы		$\text{Ж} \rightarrow T_1 + \Gamma$		

Обозначения: P₁ . . . P_n — парциальное давление пара компонентов, C — концентрация; состояние вещества: Γ — газообразное, T — твердое, Ж — жидкое, 1 — исходное, 2 — новообразованное

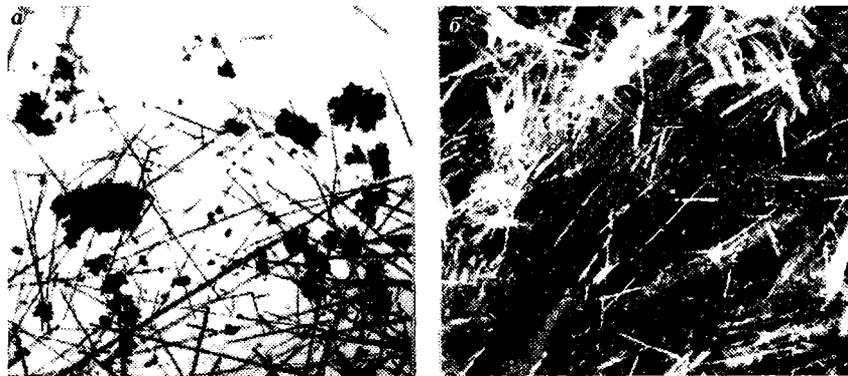


Рис. 40. Макростроение нитевидных кристаллов периклаза (а) и муллита (б), образовавшихся по механизму газотранспортных реакций. Увел. 1,3

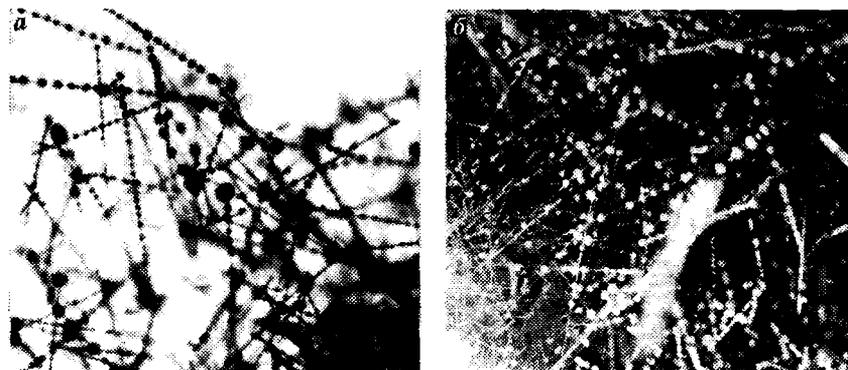


Рис. 41. Нитевидные кристаллы и сферолиты, полученные при высокотемпературных окислительно-восстановительных процессах
 а — нити α -SiC и глобулы лешательерита, б — нити MgO сферолиты форстерита.
 Увел. 6

и минералов возрастает в экспоненциальной зависимости и в точке кипения становится равным атмосферному. Это обуславливает интенсивное испарение неорганических веществ, осуществляемое обычно путем термической диссоциации или сублимации (возгонки). В ряде случаев оба механизма действуют одновременно. В менее нагретых зонах печей или других термических агрегатов пары конденсируются с образованием характерных нитевидных, скелетных, реже изометричных кристаллов.

Свободно выросшие на твердых подложках нитевидные кристаллы различных по составу минералов и соединений являются убедительным признаком их парофазного происхождения (рис. 40). Чаще всего образование и рост нитевидных кристаллов осуществляется по ранее рассмотренному механизму газо-

транспортных химических реакций. По генетической классификации Д. П. Григорьева, закономерные игольчатые образования нитевидных кристаллов на твердой поверхности можно отнести к типичным друзьям нарастания.

Продукты парофазного синтеза в зависимости от физико-химических условий кристаллизации могут иметь разное строение. Структура минеральных индивидов и агрегатов в зависимости от скорости охлаждения и природы веществ, конденсирующихся из паровой фазы, варьирует от аморфной (тонкие пленки, ультрадисперсные порошки и покрытия) до полнокристаллической. Установлено, что по мере улучшения условий парофазной кристаллизации форма и структура минеральных индивидов совершенствуются в следующей последовательности: аморфное вещество (стекло) в виде пленок и глобул (сферические капли) — → дисперсный кристаллический порошок — → нитевидный кристалл — → сферолит, состоящий из нитевидных индивидов, — → пластинчатый индивид — → скелетный кристалл — → идиоморфный монокристалл.

Типичные формы парофазных индивидов различных минералов приведены на рис. 40—43. Продукты газотранспортных окислительно-восстановительных реакций тугоплавких соединений осаждаются в температурной последовательности, определяемой величиной упругости их насыщенного пара, которая, в свою очередь, зависит от температуры плавления вещества. Так, при конденсации паров тугоплавких оксидно-карбидных кремнеземсодержащих материалов первым кристаллизуется муассанит (α -SiC), а в дальнейшем, по мере снижения температуры, нитевидные кристаллы карбида кремния обрастают глобулами кремнеземистого стекла — лешательерита (см. рис. 41, а).

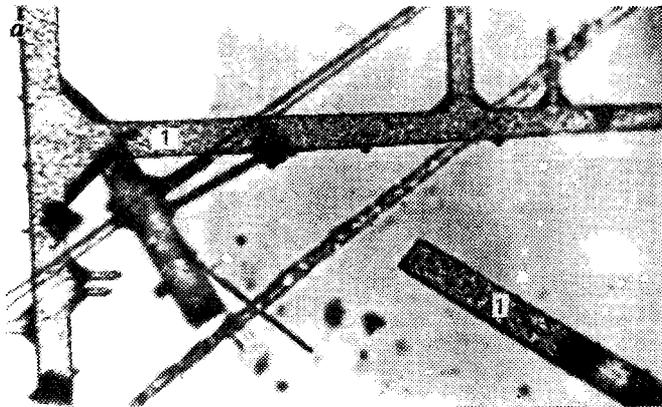
Морфологически аналогичную структуру имеют агрегаты возгонов магнезиально-силикатного состава, представленные нитевидными кристаллами периклаза и сферолитами форстерита (см. рис. 41, б).

Таким образом, характер взаимных срастаний рассмотренных продуктов парофазного синтеза однозначно указывает на первичное образование нитевидных кристаллов SiC и MgO и последующее осаждение на них соответственно SiO_2 и $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$.

При росте в условиях значительного пересыщения пара нитевидная (круглая в сечении) морфология кристаллов периклаза переходит в скелетную с реберными и вершинными формами роста (см. рис. 42, а). В некоторых случаях индивиды приобретают форму удлиненных пластин с характерными слоями роста. Периодические колебания состава газовой среды подтверждаются зональным распределением примесей и последующей кристаллизацией вторичных ветвей на поверхности участков кристалла, загрязненного примесями (см. рис. 42, б).

Если продукты испарения находятся в герметичном высокотемпературном пространстве, то при достаточно высоком давлении паров и длительной изотермической выдержке скелетные индивиды постепенно переходят в совершенные кристаллы правильной

Рис. 42. Скелетная (а) и зональная (б) формы кристаллов периклаза, выращенного из газовой фазы. Свет проходящий. Увел. 350
1 — периклаз, 2 — углерод



б

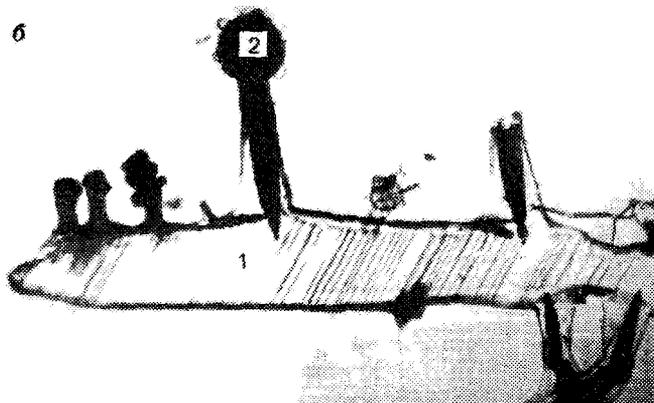
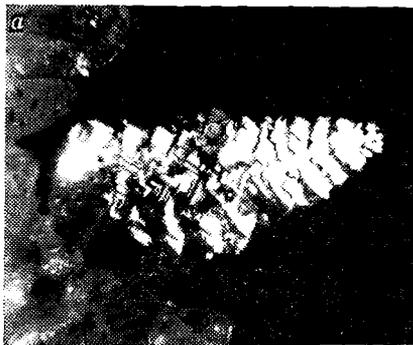


Рис. 43. Морфология микродрозовых парофазных кристаллических агрегатов хромшпиннелида (а) и периклаза (б)

На гранях $\{100\}$ периклаза отчетливо видны спирали роста. Свет отраженный. Увел. 90



кристаллографической формы. Правильную октаэдрическую форму имеют кристаллы хромшпинелида (см. рис. 43, а) и других минералов группы шпинели, синтезированные путем испарения — конденсации паров оксидов магния, хрома, алюминия и железа при температуре 1800 °С в слабовосстановительной среде.

Микроскульптура граней парофазных кристаллов варьирует от микроскопически гладкой до закономерно-рельефной. Последняя особенно характерна для граней куба кристаллов периклаза, выросших в кавернах плавяных блоков (см. рис. 43, б), а также карбида кремния, цинкита и других соединений с высокой упругостью пара. Обычно рельеф отражает диффузионно-спиральный механизм роста парофазных кристаллов. При этом на определенных гранях, ориентированных перпендикулярно к оси винтовой дислокации, четко видны спирали роста.

Спонтанная парофазная кристаллизация в технике приводит к образованию тонкокристаллических (рис. 44, а) или аморфных (рис. 44, б) агрегатов, обычно имеющих характерную концентрически-зональную (микрослоистую) текстуру. Помимо отложений на поверхности футеровок металлургических печей, подобные текстурно-структурные особенности имеют парофазные высокотемпературные пленки и покрытия, наносимые на металлы, сплавы и керамику при газопламенном и плазменном напылении. Степень закристаллизованности парофазных покрытий зависит от природы вещества и температурно-временных условий нанесения.

С парофазными процессами связаны также спекание и собирательная перекристаллизация многих материалов (изделий), содержащих минералы (соединения) с относительно высокой упругостью пара, например карбида кремния, цинкита, оксида хрома и ряда других веществ.

При термическом старении полифазной керамики в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации происходит избирательное (селективное) испарение компонентов, имеющих более высокое давление пара, и обогащение соединениями с меньшей упругостью пара. Так, например, многолетняя высокотемпературная эксплуатация периклазохромитовых огнеупоров в условиях одностороннего нагрева приводит к полному испарению хромшпинелида и частичному периклаза с формированием ориентированно-пористых текстур (рис. 45).

Учитывая, что управляемый парофазный синтез в технике осуществляют как при нормальном, так и высоком давлении паров, можно полагать, что ближайшим аналогом подобных природных процессов является минералообразование, протекающее при пневматолитовых и вулканических (фумаролы и эксгаляции) процессах.

Таким образом, парофазный синтез минерального вещества в технике сопровождается формированием широкой гаммы структур: от аморфной до полнокристаллической через промежуточные нитевидные, скелетные и другие формы кристаллических индивидов.

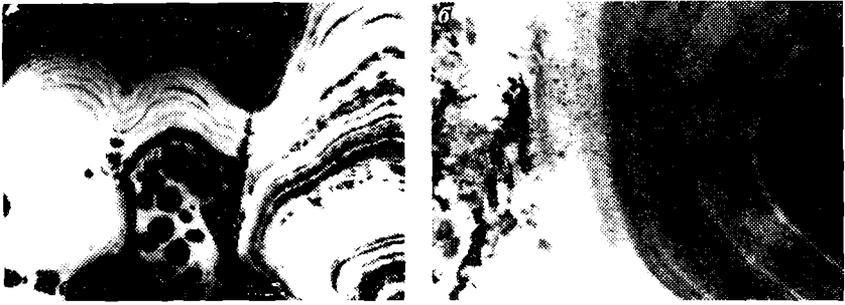


Рис. 11. Микротекстуры парафинных отложений шикита (а) углерода и щелочно-силикатных соединений (б) в плазменном огнеупоре после 12 лет эксплуатации в футеровке доменной печи. Свет отраженный (а), проходящий (б). Увел. 30.

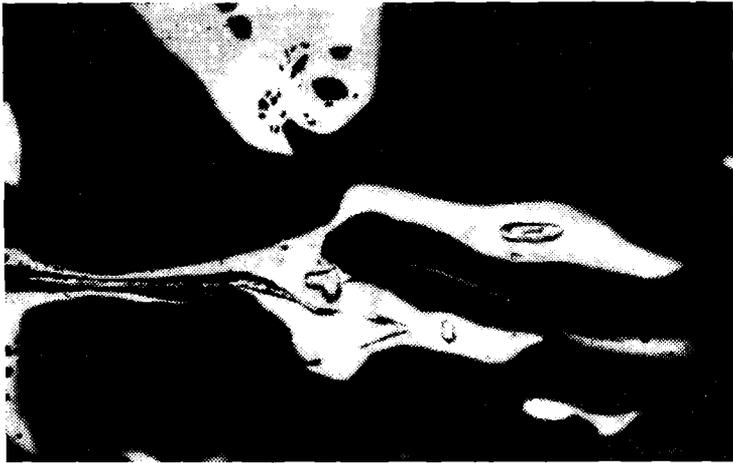


Рис. 45. Пористая вторичная микротекстура ориентированной перекристаллизации и испарения периклаза после службы в футеровке высокотемпературной (1730 °С) печи. Свет отраженный. Увел. 30. Белое — периклаз, темное — поры.

ВТОРИЧНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ТЕХНИЧЕСКОМ КАМНЕ

Вторичными фазовыми и структурными превращениями принято называть процессы изменения первичного минерального состава и исходной структуры технического камня, протекающие, как правило, в период эксплуатации материалов, изделий и конструкций в различных условиях. Вторичные превращения могут развиваться в любом веществе, если изменились интенсивные термодинамические параметры окружающей среды, т. е. температура, давление, концентрация (точнее, химический потенциал) активных компонентов и др. В этом случае могут происходить структурные (физические), фазовые (химические) или более сложные фазово-структурные (физико-химические) процессы. Для вторичных преобразований материала достаточно изменения величины даже одного из перечисленных параметров.

В технике чаще всего минеральное вещество подвергается воздействию одностороннего нагрева, расплавленных реагентов, газовой фазы (паров) и растворов различной агрессивности. В соответствии с первым принципом термодинамики необратимых процессов, являющимся теоретической основой неравновесных макроскопических физико-химических процессов, в любой неоднородной (градиентной) среде возникают направленные потоки вещества и энергии, плотности (интенсивности) которых связаны с вызывающими их силами линейными соотношениями (принцип линейности): $I = A \cdot F$, где I — плотность потока; A — кинетический коэффициент пропорциональности; F — термодинамическая сила, вызывающая поток.

Конкретная величина потоков для реальных процессов имеет вид

$$m = D \operatorname{grad} \mu \quad (\text{для процессов диффузии}),$$

$$q = \lambda \operatorname{grad} T \quad (\text{для процессов теплопроводности}),$$

где m — масса перемещенного вещества; D — коэффициент диффузии, $\operatorname{grad} \mu$ — градиент химического потенциала; q — количество перенесенного тепла; $\operatorname{grad} T$ — температурный градиент.

Согласно второму принципу — взаимности — в термодинамике необратимых процессов принято, что различные потоки вещества и энергии взаимно влияют друг на друга по симметричной схеме: $A_{12} = A_{21}$, где 1 и 2 — условные обозначения термодинамических сил и потоков.

Направление градиентных потоков зависит от физико-химического механизма процесса. Например, термодиффузионное перемещение пор в кристаллах и термокапиллярный перенос большинства смачивающих жидкостей совпадает с тепловым потоком. Термодиффузионная миграция жидких включений в кристаллах

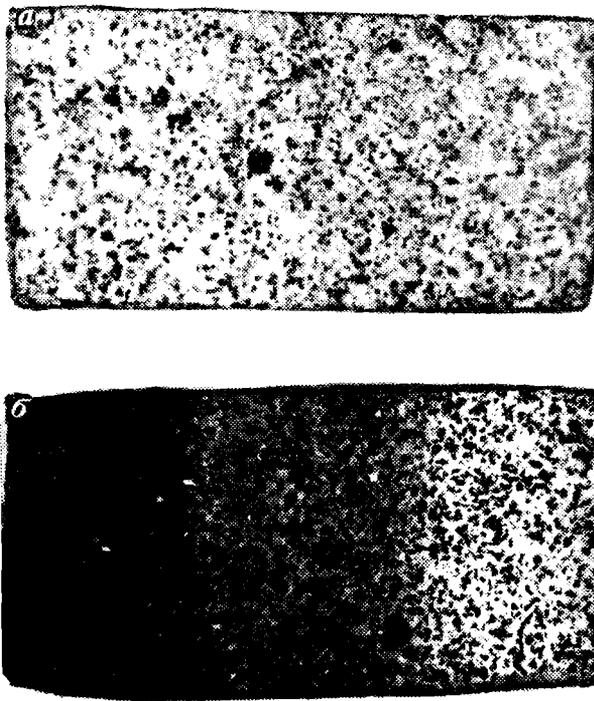


Рис. 46. Исходный периклазохромитовый огнеупор (а). Он же после эксплуатации в течение 200 суток в высокотемпературной вращающейся печи (б) Зоны: слева — рабочая, в центре переходная, справа наименее измененные $1/3$ натур. величины

осуществляется в противоположном направлении, т. е. в сторону более высоких температур.

Сечения тела, перпендикулярные к направлению потока и имеющие равное значение градиентного потенциала (например, температуры и давления), называются изоградными (изотермы, изобары). В стационарных условиях локальные микрообъемы вещества в целом неравновесного тела находятся в равновесном состоянии только в пределах какой-либо одной произвольной изограды (изотермы, изобары). Следовательно, для оценки любого изоградного сечения вещества можно применять обычные приемы классической термодинамики.

В технике вторичное структурообразование, как правило, сопровождается формированием зональности. Зонами в техническом камне принято называть макро- и микрооднородности, различающиеся строением, минеральным составом и свойствами. Главные причины зонообразования — градиентные потоки энергии и вещества, т. е. термокапиллярные, термодиффузионные и другие гетерогенные процессы тепло- и массопереноса. Границы

зон всегда совпадают с изографами критических значений концентрации (например, синтеза нового соединения), температуры (например, точка плавления), давления (например, область пластической деформации) или любого другого интенсивного термодинамического параметра.

Зонообразование в техническом камне наиболее детально изучено в огнеупорных и керамических материалах, при эксплуатации которых формируется несколько зон (рис. 46). На примере огнеупоров ниже кратко рассмотрены текстурно-структурные особенности и механизм формирования зон различного происхождения. Чаще всего высокотемпературные материалы при эксплуатации в тепловых устройствах и агрегатах подвергаются одностороннему воздействию температур и реагентов различной агрессивности. В связи с этим генезис зональности определяется в первую очередь величиной градиентов температуры и химического потенциала (активности) реагентов среды.

Практика эксплуатации огнеупоров в различных условиях показывает, что в процессе службы эти материалы сохраняют твердое состояние, однако наиболее нагретые слои могут переходить в пиропластичное или даже в жидкое состояние. Из термодинамики неравновесных процессов следует, что кинетика и механизм зонообразования будет определяться природой высокотемпературных гетерогенных процессов миграции как собственных твердых, жидких и газообразных веществ, так и реагентов, поступающих из внешней среды и находящихся в различном агрегатном состоянии. Следовательно, зонообразование может осуществляться вследствие внутреннего и внешнего массообмена.

В зависимости от агрегатного состояния огнеупора (керамики) и привносимых извне реагентов выделим шесть характерных случаев массообмена и миграции вещества в высокотемпературных условиях (табл. 10). Наиболее высокие скорости миграции в традиционные пористые материалы имеют газообразные вещества и смачивающие расплавы с низкой вязкостью. Относительно медленными процессами массопереноса являются объемная диффузия, диффузионная ползучесть (крип) и диффузия в расплавах с высокой вязкостью.

Теоретический прогноз показывает, что формирование зональности любого происхождения должно приводить к изменению химического состава зон. В реальных случаях степень изменения химического состава определяется интенсивностью внутреннего перераспределения вещества за счет термокапиллярных и термодиффузионных процессов и внешнего массообмена материала с окружающей средой. Продукты взаимодействия огнеупора с реагентами печей могут подвергаться избирательному оплавлению или испарению, что должно создавать условия для избирательного выноса вещества (пироселекция) и реакционного замещения исходного минерального вещества (метасоматоз). Термодинамическая вероятность химического замещения огнеупора реагентами печей (шлаки, различные сплавы,

Таблица 10. Гетерогенные процессы миграции вещества и массообмена в высокотемпературных средах

Агрегатное состояние среды (материала)	Агрегатное состояние мигрирующих веществ		
	твердое, Т	жидкое (расплав), Ж	газообразное (пар), Г
Твердое (материал обладает проникающей пористостью)	Объемная диффузия Поверхностная диффузия $T_1 \rightleftharpoons T_2$ Твердофазная термодиффузия $T_1 \rightarrow T_2$ Вязкое течение Ползучесть (крип) Механический перенос	Смачивание и растекание по поверхности Диффузия $Ж \rightleftharpoons Т$ Капиллярная фильтрация ($P \leq 1$) Капиллярная фильтрация ($P > 1$) Термокапиллярная фильтрация Механизм зонной плавки Эрозия и коррозия	Диффузия $Г \rightarrow Т$ Конвекция Транспортные химические реакции Сублимация Течение в порах Газовая эрозия Испарение и конденсация Эффузия
Жидкое (расплав с относительно малой вязкостью)	Диффузия $Т \rightleftharpoons Ж$ Коррозия Эрозия Кристаллизационная дифференциация Гравитационная дифференциация «Флотация» Вязкое течение	Диффузия $Ж_1 \rightleftharpoons Ж_2$ Конвективная диффузия Термодиффузия (эффект Соре) Конвекция Ликвация Гравитационная дифференциация Гидродинамическое течение	Диффузия $Г \rightarrow Ж$ Конвективная диффузия «Флотация» Кипение и испарение Вспенивание Продувка (барботаж) Выделение паров (поризация) Абляция

газы) определяется изменением энергии Гиббса (ΔG_T^0 , ΔZ_T^0). При отрицательном значении последней возможно образование новых соединений (как правило, с меньшей температурой плавления), вызывающих формирование метасоматической зональности и последующее оплавление замещенной зоны.

Генетическая классификация зональности базируется на строгом учете механизма ее формирования одновременно с двух позиций: термодинамики необратимых процессов (на макроуровне) и термодинамики Гиббса (в микромасштабе).

Идеализированный вариант классификации высокотемпературной зональности в огнеупорно-керамических материалах приведен в табл. 11, где показаны характеристики только четырех наиболее простых генетических типов. На практике, наряду с перекристаллизационной метасоматической, инфильтрационной и окислительно-восстановительной зональностью, возникают их двойные или более сложные сочетания, существенно осложняющие текстурно-структурные и другие особенности материала.

Таблица 11. Главные генетические типы зональности в огнеупорах и керамике

Условие эксплуатации огнеупоров и керамики (агрессивность среды)	Термодинамические факторы зонообразования (P = 0,1 МПа)			Генетический тип зональности
	Наличие градиента		Значение $\Delta z_{\Gamma}^{\circ}$ реакций	
	температуры	концентрации		
Без привноса конденсированных фаз Относительно инертная газовая среда	$\frac{dT}{dx} > 0$	$\frac{d\mu_{\Gamma}}{dx} \geq 0$	реакций нет	Перекристаллизационная (рекристаллизационная)
Без привноса конденсированных фаз Агрессивная газовая среда	$\frac{dT}{dx} \geq 0$	$\frac{d\mu_{\Gamma}}{dx} > 0$	< 0	Окислительно-восстановительная Метасоматическая
С привносом конденсированных веществ Относительно инертные расплавы и другие реагенты	$\frac{dT}{dx} \geq 0$	$\frac{d\mu_{ж}}{dx} > 0$	> 0	Инфильтрационная (импрегнационная)
С привносом конденсированных реагентов Высокоагрессивные и умеренно агрессивные расплавы	$\frac{dT}{dx} \geq 0$	$\frac{d\mu_{ж}}{dx} > 0$	< 0	Метасоматическая (реакционного замещения)

Такие типы зонообразования принято называть полигенными (т. е. имеющими несколько происхождений).

Схема текстурно-структурных особенностей особенностей зональности различного происхождения, наиболее часто формирующейся в огнеупорах при эксплуатации, показана на рис. 47.

Перекристаллизационная зональность характеризуется термокапиллярным перемещением легкоплавких примесных расплавов в менее нагретые слои (до изотермы затвердевания или критической вязкости), превращением наиболее нагретой рабочей зоны в друзу перекристаллизации (по Д. П. Григорьеву), автолизией («самоочистка», по А. Е. Ферсману) высокотемпературных слоев с наибольшим термическим старением керамического материала. Наиболее близким аналогом перекристаллизационной зональности в природе являются преобразования структуры и текстуры минерального вещества в условиях контактового термального метаморфизма.

В идеальном случае (при отсутствии твердых растворов, примесных и других включений) в однофазных материалах в термоградиентных условиях может формироваться рекристаллизационная зональность, т. е. в рабочей зоне происходит ориентированный

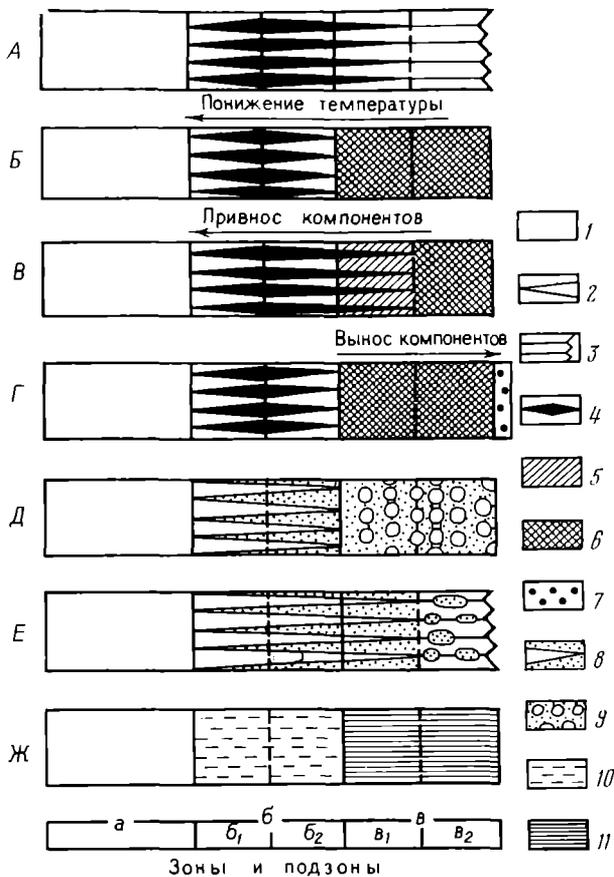


Рис. 47. Схема текстурно-структурных особенностей зональности различного происхождения в огнеупорах

А — перекристаллизационная, *Б* — метасоматическая, *В* — перекристаллизационно-метасоматическая, *Г* — биметасоматическая, *Д* — инфильтрационная, *Е* — инфильтрационно-перекристаллизационная, *Ж* — окислительно-восстановительная. Зоны: *а* — наименее измененная; *б* — переходная; *в* — рабочая.

1 — отсутствие изменений, 2 — частичная перекристаллизация, 3 — полная перекристаллизация, 4 — скопление расплава, 5 — частичный метасоматоз, 6 — полный метасоматоз, 7 — ошлакованная реакционная корочка, 8 — частичная пропитка, 9 — полная пропитка, 10 — частичное окисление (восстановление), 11 — полное окисление (восстановление)

твердофазный собирательный рост кристаллов по тепловому потоку (по правилу симметрии среды Кюри — Вульфа).

Другим простым генетическим типом является инфильтрационная зональность, обусловленная пропиткой (инфильтрацией) относительно химически инертными расплавами, например некоторыми сплавами и шлаками. Инфильтрационная зональность характеризуется заполнением проницаемых пор-капилляров инородным расплавом (рис. 48, *а*). Глубина инфильтрации расплава определяется температурой его критической вязкости или затверде-

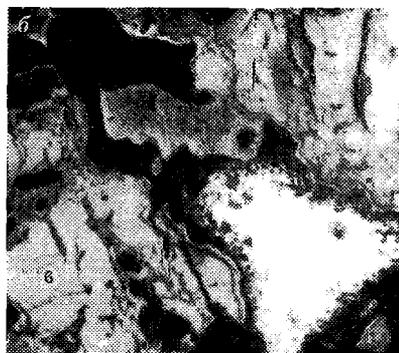
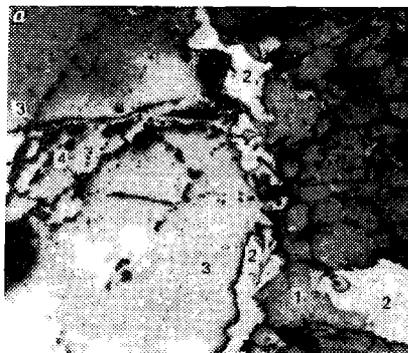


Рис. 48. Микроструктура рабочих зон при формировании инфильтрационной (а) и импрегнационной (б) зональностей

а — периклазохромитовый огнеупор после службы в медеплавильном конверторе (инфильтрация сульфидного расплава — штейна), б — отложение графита и сажистого углерода в дисперсной составляющей шамотного углерода с частичным заполнением пор в футеровке доменной печи. Свет отраженный. Увел. 45.

1 — периклаз, 2 — хромит, 3 — хромит, 4 — силикаты, 5 — графит+сажистый углерод, 6 — шамот

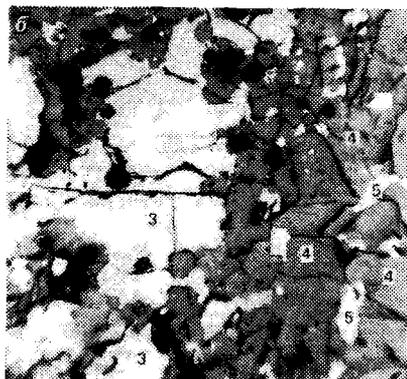
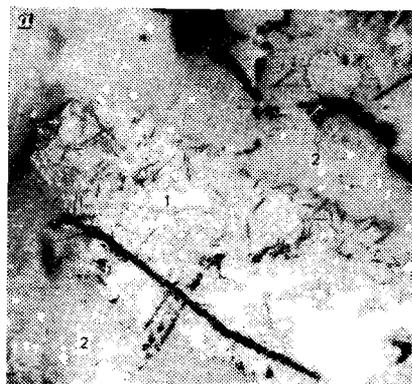


Рис. 49. Микроструктура огнеупоров с метасоматической рабочей зоной после службы в металлургических печах

а — щелочной метасоматоз муллитокремнеземистого огнеупора при эксплуатации в шахте доменной печи; б — силикатный метасоматоз периклазового огнеупора при службе в медеплавильной печи; 1 — реликты шамота (криптокристаллический сросток муллита и алюмосиликатного стекла); 2 — вторичные щелочные алюмосиликаты (калиофиллит и нефелин); 3 — периклаз; 4 — вторичный форстерит; 5 — куприт. Свет отраженный. Увел. 45

вания, величиной краевого угла смачивания, соотношением коэффициентов поверхностного натяжения расплава и огнеупора, вязкостью расплава, геометрией пор и величиной внешнего гидростатического давления.

Ориентировочно глубина инфильтрации расплава в пористый огнеупор определяется по формуле Жюрена $h=2\sigma \cdot \cos\theta/r \cdot \rho \cdot g$, где h —глубина проникновения; σ —поверхностное натяжение расплава; θ —краевой угол смачивания; r —радиус пор; ρ —плотность расплава; g —ускорение силы тяжести.

При воздействии внешнего гидростатического давления глубина инфильтрации расплава увеличивается.

Если в порах и кристаллах происходит отложение твердого химически инертного вещества (например, продуктов конденсации из газовой фазы), то образуется импрегнационная зональность, структурно идентичная инфильтрационной, но отличающаяся от последней механизмом образования (рис. 48, б). Генезис такой зональности может быть установлен путем анализа фазовых соотношений и особенностей строения измененных зон.

Следующий тип—метасоматическая зональность, как правило, возникает при химическом взаимодействии твердого или частично расплавленного огнеупорного материала с агрессивными расплавами или газообразными веществами. Формирование этой зональности чаще всего сопровождается химическими реакциями и приводит к постепенному замещению первичных соединений (минералов) вторичными новообразованиями (рис. 49). В отличие от природных метасоматических процессов, метасоматоз в технике обычно протекает с положительными или отрицательными объемными изменениями—«разбуханием» или усадкой соответствующих зон. Чаще всего метасоматоз в огнеупорах осуществляется по сложному инфильтрационно-диффузионному механизму. При этом миграция вещества происходит путем переноса по открытым порам и пустотам, из которых компоненты диффундируют в твердые фазы замещаемого материала.

Четвертым простым типом является окислительно-восстановительная зональность, образующаяся при эксплуатации огнеупоров в газопеременных средах или в газовых средах, которые имеют окислительно-восстанови-



Рис. 50. Микроструктура ошлакованной зоны магнезиального огнеупора после службы в окислительно-восстановительной среде.

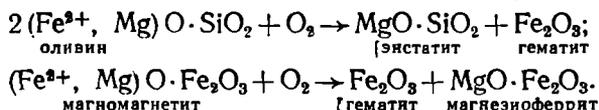
b_1 — подзона, сформированная при низком парциальном давлении кислорода; b_2 — окисленная подзона. Свет отраженный. Увэл. 45

Таблица 12. Процессы вторичного структурообразования в техническом камне (на примере высокотемпературных изменений в огнеупорах)

Главные термодинамические факторы	Условие службы огнеупоров	Геологический аналог процесса	Процесс минералообразования в огнеупорах		
			общий		«элементарный»
$T, Ж_1, C_{инерт}$	«Нейтральная» и малоагрессивная шлаковая среда	Внедрение интрузий («холодные контакты»)	Насыщение компонентами печи (ошлакование)	Образование адгезионных корочек («настыли») шлаковых корочек, гарниссажа и т. д. Пропитка расплавами	Смачивание, растекание. Капиллярная инфильтрация. Капиллярная термодиффузия Диффузия Адгезия Пропитка (импрегнация)
$T, Ж_2, C_{агресс}$	Агрессивная шлаковая среда	Метасоматоз и биметасоматоз	Насыщение компонентами печи (ошлакование)	Образование зональности реакционного замещения (метасоматической) и (биметасоматической)	Химическая фильтрация Диффузия Капиллярная термодиффузия Реакции $T_1 + Ж \rightarrow T_2$ Регенерация Коррозия Перекристаллизация с неоминерализацией Образование твердых растворов

Обозначения: $Ж_1$ и $Ж_2$ — расплавы различного состава; $C_{инерт}$ — концентрация инертных компонентов; $C_{агресс}$ — концентрация химически активных компонентов в окружающей (внешней) среде.

тельный потенциал, отличающийся от первоначального при изготовлении огнеупора. Формирование окислительно-восстановительной зональности может быть также связано с термическим окислением или восстановлением при охлаждении (нагревании) огнеупорных изделий, содержащих соединения переходных металлов, например железа. Характерные особенности окислительно-восстановительной зональности: резкая смена валентности соединения, имеющего минимальную свободную энергию образования, изменение окраски зон, специфика фазовых соотношений в зонах и отсутствие перекристаллизации новообразований. Примером формирования окислительно-восстановительной зональности является вторичное изменение оливино-магнетитового шлака, окисляющегося при медленном охлаждении на воздухе по реакциям



При этом образуется вторичный энстатит (или стекло аналогичного состава), гематит и магнезиоферрит (рис. 50). Формирование окислительно-восстановительной зональности часто сопровождается объемными изменениями, вызывающими образование трещин на границах зон (структурное растрескивание).

Более сложные типы зональности в огнеупорах представлены сочетаниями вышеописанных простых генетических типов. Среди них наибольшее распространение имеют перекристаллизационно-метасоматическая, биметасоматическая и инфильтрационно-перекристаллизационная.

Таким образом, вторичное высокотемпературное структурообразование сопровождается коренными фазовыми и структурными преобразованиями искусственного минерального вещества (табл. 12). С определенными ограничениями можно допустить, что зонообразование в технике в некоторой степени аналогично соответствующим неравновесным процессам в природе, но, естественно, не может в достаточной степени моделировать последние в связи с существенными различиями РТС-условий.

Глава 7

ДИАГНОСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

ИСКУССТВЕННЫХ МИНЕРАЛОВ И СОЕДИНЕНИЙ

Ниже рассмотрены главные свойства искусственных минеральных составляющих технического камня и методы их определения. Учитывая наличие многочисленных учебников и методических руководств по кристаллооптике и поляризационной микроскопии, автор счел целесообразным повторять эти сведения в настоящей книге, а привел их в списке рекомендуемой литературы.

Для определения любого природного и искусственного минерала или соединения необходимо установить его химический состав и кристаллическую структуру. Наиболее эффективными прямыми методами идентификации неорганических соединений являются рентгенофазовый анализ и рациональный химический анализ предварительно выделенных их мономинеральных фракций.

Косвенные методы определения минералов (соединений) базируются на результатах измерения их количественных свойств: оптических, механических, термических и др. По совокупности указанных свойств с использованием соответствующих справочных данных можно диагностировать ранее описанный минерал или соединение. Классическими и главными методами изучения и диагностики минерального вещества в петрографии является поляризационная микроскопия в проходящем и отраженном свете.

КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

С помощью кристаллооптического анализа в проходящем свете определяют следующие диагностические свойства прозрачных минералов (кристаллов):

1) показатели преломления (N_g , N_p , N_m — у кристаллов низших сингоний; N_o и N_e — у кристаллов средних сингоний; N — у кристаллов кубической системы и аморфных веществ);

2) цвет, плеохроизм и характер абсорбции;

3) форму кристаллов и зерен, развитие спайности, отдельности;

4) интерференционную окраску и силу двупреломления (N_g — N_p);

5) прямое и косое погасание, угол погасания;

6) знак главной зоны (положительный или отрицательный);

7) осность и оптический знак одноосных и двухосных кристаллов;

8) дисперсию оптических осей;

9) двойники;

10) оптические аномалии, обусловленные деформацией кристаллического или аморфного вещества;

11) качественный химический состав.

В отраженном свете при изучении непрозрачных, полупрозрачных и прозрачных минералов определяют следующие свойства:

1) коэффициент отражения (отражательная способность) и его дисперсию;

2) двуотражение, осность и оптический знак;

3) внутренние рефлексии и окраску;

4) относительную твердость (рельеф);

5) некоторые химические и термические свойства;

6) микротвердость, микрохрупкость и микропластичность;

7) магнитные свойства (метод магнитной порошкографии);

8) размер, форму и строение зерен (кристаллов).

ОТРАЖАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ

Коэффициент отражения (R) — отношение интенсивности отраженного света I к интенсивности падающего света I_0 (обычно выражают в процентах): $R = I/I_0 \cdot 100, \%$.

Между показателем преломления N и коэффициентом отражения R изотропных прозрачных минералов существует следующая зависимость:

$$N = \frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}}; \quad R = \left(\frac{N - 1}{N + 1} \right)^2 \quad (\text{формулы Френеля}).$$

Если показатель преломления среды N_i , граничащей с веществом, не равен единице (например, у иммерсионной жидкости), то вышеприведенные уравнения принимают вид

$$R_i = \left(\frac{N - N_i}{N + N_i} \right)^2; \quad N = N_i \left(\frac{1 + \sqrt{R}}{1 - \sqrt{R}} \right).$$

Коэффициент отражения изотропных непрозрачных минералов, граничащих с воздухом и имеющих коэффициент поглощения K ,

$$R = \frac{(N - 1)^2 + N^2 K^2}{(N + 1)^2 + N^2 K^2} \quad (\text{формула Бера})$$

Если измерение коэффициента отражения осуществляют в иммерсионной среде с показателем светопреломления N_i , то формула Бера принимает вид

$$R_i = \frac{(N - N_i)^2 + N^2 K^2}{(N + N_i)^2 + N^2 K^2}.$$

Вышеприведенные формулы справедливы только для оптически изотропных тел. Оптически анизотропные одноосные и двуосные минералы (кристаллы) имеют соответственно два (R_o и R_e) и три (R_g , R_m и R_p) характерных коэффициента отражения, величины которых пропорциональны соответствующим показателям преломления. У оптически одноосных кристаллов двуотражение $\Delta R = (R_o - R_e) \cdot 100, \%$. Двуотражение оптически двухосных кристаллов $\Delta R = (R_g - R_p) \cdot 100, \%$.

В связи с заметной дисперсией величина коэффициента отражения зависит от длины волны применяемого излучения. Поэтому для точного определения R необходимо использовать монохроматическое освещение, а лучше всего для диагностики соединения снимать полный спектр отражения в широком диапазоне длины волны излучения с использованием спектрофотометров.

Практика изучения искусственных минералов и соединений в отраженном свете показала, что коэффициент отражения зависит от состава и структуры вещества. Наиболее высокую отражательную способность ($>60 \%$) имеют металлы, меньшую ($60—$

35 %) — неметаллические элементы, сульфиды и арсениды металлов группы железа, интерметаллические и другие соединения, среднюю (35 — 15 %) — оксиды некоторых переходных металлов, карбиды, нитриды и сульфиды щелочно-земельных металлов и соединения других классов. Наиболее низкий коэффициент отражения ($<10\%$) свойственен силикатам, боратам, нитратам, фосфатам, карбонатам, силикатным и другим стеклам и особенно галогенидным соединениям.

Для ориентировочной оценки коэффициента отражения прозрачных искусственных соединений и силикатных стекол можно использовать эмпирическую зависимость $R \approx (N_{\text{ср}} - 1) \cdot 10, \%$, где $N_{\text{ср}}$ — среднее значение показателя преломления.

Учитывая известную зависимость между величиной диэлектрической проницаемости (ϵ) и показателем преломления (N): $\epsilon \approx N^2$ (уравнение Максвелла), эмпирическую зависимость можно выразить в следующем виде: $R \approx (\sqrt{\epsilon} - 1) \cdot 10, \%$. Таким образом ориентировочная оценка коэффициента отражения некоторых соединений может быть сделана на основании измерения их диэлектрической проницаемости.

Для определения коэффициента отражения используют специальные микроспектрофотометрические приборы типа «Блеск», «Яшма», ПООС-1, МСФП и др., выпускаемые серийно отечественной промышленностью, или МПМ-01 — фирмой «Оптон» (ФРГ).

ТВЕРДОСТЬ И МИКРОТВЕРДОСТЬ

Твердость характеризует сопротивление твердого тела механическому воздействию (вдавливание, царапание, сверление, шлифование и др.) более прочным предметом. Для ориентировочной оценки твердости используют относительную минералогическую шкалу Ф. Мооса, состоящую из десяти минералов-эталонов. Относительная шкала твердости имеет ряд недостатков, главным из которых является грубая качественная характеристика твердости.

С целью количественного определения твердости в минералогической практике используют специальные приборы — микротвердометры. В отечественной практике широко применяют микротвердометр ПМТ-3, представляющий собой комбинацию микроскопа отраженного света с алмазной пирамидкой, устройствами для нагружения и замера геометрических размеров отпечатка. В результате вдавливания алмазной пирамидки под нагрузкой P на поверхности полировки получают квадратный (в горизонтальной проекции) отпечаток с длиной диагонали d .

Микротвердость H вычисляют по формуле $H = 18\,540 P/d^2$, МПа ($H = 1854 P/d^2$, кгс/мм²).

В 1949 г. М. М. Хрущов разработал 15-балльную шкалу твердости, в которой твердость графита соответствует единице, а алмаза — 15.

Таблица 13. Сопоставление шкал твердости

Шкала						
Ф. Мооса		А. С. Поваренных				
Балл твердости	Минерал	Балл твердости	Минерал и соединение	Микротвердость, МПа	Класс твердости, по М. М. Хрущову	Заменитель эталона твердости
1	Тальк	1	Тальк	24—110	9—15	Пирофиллит
2	Гипс	2	Гипс	360—900	23—31	Галит, Na I
3	Кальцит	3	Кальцит	1 050—1 720	33—39	Галенит, медь
4	Флюорит	4	Флюорит	1 640—2 600	38—45	Сфалерит, известь
5	Апатит	5	Апатит	5 360—6 900	57—62	Шеелит, смитсонит
6	Ортоклаз	6	Ортоклаз	7 140—8 500	62—66	Магнетит, скаполит
7	Кварц	7	Кварц	10 000—14 600	70—79	Циркон, кордиерит
8	Топаз	8	Топаз	14 270—18 000	78—85	Берилл, таафеит
9	Корунд	9	Корунд	20 500—22 000	89—91	B_2O_3 , VC, NbC
10	Алмаз	10	Карбид титана	28 500—23 200	98—103	W_2C , ZrC, TaN
		11	Бор	34 400—40 000	106—111	Боразон, AlB_{12}
		12	Карбид бора B_4C	49 500	119	
		13	Карбид бора $B_{10}C$	56 000—58 000	124—126	
		14	Алмаз-карбонадо	80 000—90 000		
		15	Алмаз-борт	100 600	150	

Класс твердости шкалы Хрущова определяют по формуле $H_0 = 0,675\sqrt[3]{H}$, где H_0 — класс твердости по 15-балльной шкале; H — величина микротвердости, кгс/мм².

Особенностью новой шкалы является наличие пяти дополнительных классов между корундом и алмазом. Благодаря такому нововведению удалось более правильно охарактеризовать твердость природных и синтетических минералов. Расширенную (15-балльную) шкалу твердости Мооса предложил А. С. Поваренных (табл. 13).

Соотношение различных шкал твердости, по С. И. Лебедевой, показано на рис. 51. Микротвердость 10—14 классов имеют элементарный бор, многие карбиды, бориды, нитриды и другие неорганические соединения.

Кристаллы всех сингоний имеют анизотропию твердости. Стеклообразные вещества характеризуются изотропией всех свойств, в том числе и твердости.

Микротвердость искусственных минералов и неорганических соединений варьирует в широких пределах (от 1 до $n \cdot 10^4$ кгс/мм²) и зависит от конституции вещества, прочности химиче-



Рис. 51. Соотношение различных шкал твердости (по С. И. Лебедевой) I — абсолютная микротвердость, МПа, II — твердость, по М. М. Хрущову, III — твердость по шкале Мооса

ских связей, дефектности структуры, количества и природы примесей и других факторов. Микротвердость некоторых кристаллов находится в прямой зависимости от плотности дислокаций. В настоящее время создана специальная аппаратура для определения микротвердости при высоких температурах.

ПЛОТНОСТЬ

Плотностью вещества называют физическое свойство, определяемое отношением его массы к занимаемому объему. Плотность любого минерала численно равна отношению его массы к массе равновеликого объема воды (при температуре 4 °С).

Помимо истинной плотности (т. е. плотности беспористого вещества) различают кажущуюся плотность, являющуюся отношением массы пористого тела к его суммарному объему (т. е. объему вещества и пор). В связи с наличием пор кажущаяся плотность реальных в той или иной степени пористых неорганических материалов ниже истинной плотности.

До введения системы СИ понятиям плотность и кажущаяся плотность соответствовали термины удельный и объемный вес, которые численно равны по величине, но различны по физическому смыслу.

Плотность соединения является важнейшим физическим свойством, зависящим от кристаллохимических особенностей минерала, его состава, структуры, способа получения, механизма и кинетики синтеза и других факторов.

Существует строгая зависимость истинной плотности ρ от мольной массы простых веществ $\rho = M/V_m$, см³/моль, где M — мольная масса, г/моль; V_m — мольный объем, см³/моль (объем, занимаемый $6,02 \cdot 10^{23}$ атомов вещества — число Авогадро).

Помимо экспериментальной различают теоретическую (вычисленную) плотность, которую определяют по формуле $\rho = 1,6602 \cdot n \cdot \Sigma M/V$, где n — число формульных единиц; ΣM — атомная масса; V — объем элементарной ячейки.

Химический состав в ряде случаев используется в качестве основного диагностического критерия для определения мономинерального технического камня. Однако в практике изучения полиминеральных, особенно химически неравновесных композиционных материалов, на основании данных одного химического анализа нельзя однозначно определить фазовый или минеральный состав, а следовательно, и идентифицировать вещество.

Наибольший интерес для минералогов и петрографов представляет микрорентгеноспектральный (микрорентгеновый) анализ, основанный на определении химического состава микрообъема твердого вещества по первичным рентгеновским спектрам содержащихся в нем химических элементов. Применение этого метода, обладающего исключительно высокой локальностью (диаметр острогофокусированного пучка электронов 0,1—3 мкм), позволяет определять качественный и количественный химический состав дисперсных материалов и структур. Именно благодаря использованию микрорентгенов за последние годы в природе открыты десятки ранее неизвестных минералов. Не менее эффективно применение микрорентгеноспектрального анализа для исследования технического камня.

В качестве примера на рис. 52 показан качественный элементный состав магнезиально-силикатного шлака (с включениями металлической составляющей), полученный на микроанализаторе Camebax micro фирмы «Самеса» (Франция).

Сочетанием химического анализа и поляризационной микроскопии является микрокристаллоскопический метод, сущность которого заключается в определении под микроскопом продуктов химических реакций исследуемого вещества с определенными реагентами.

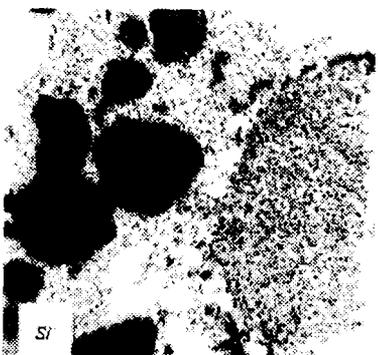
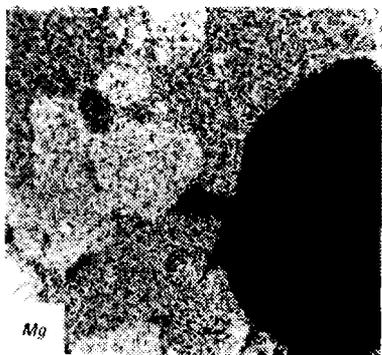
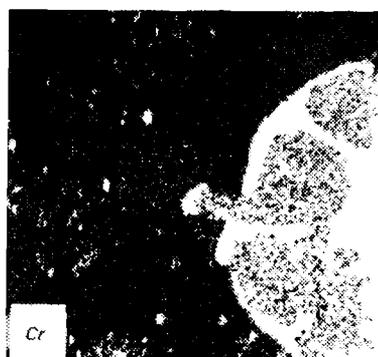
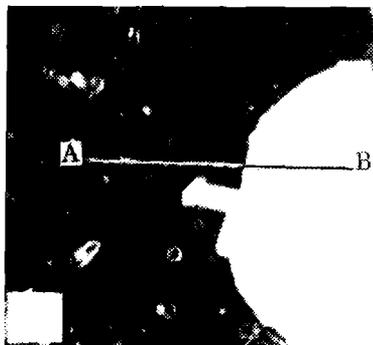
В настоящее время широко применяют также атомно-абсорбционный анализ химического состава вещества, основанный на поглощении излучения элемента невозбужденными его атомами. Аппаратура этого метода отличается от эмиссионного анализа тем, что она включает источник излучения для наблюдения поглощения (лампа с полым катодом, содержащая определяемый элемент). Для выполнения анализа используют газовое пламя.

ПОВЕДЕНИЕ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Информация о поведении минерала (соединения) при нагревании необходима как для диагностики искусственного минерального вещества, так и для материаловедения. Действительно, наличие и температурный уровень протекания полиморфных превращений, окислительно-восстановительных реакций, диссоциации, плавления, испарения и других превращений, описанных в гл. 5, определяют свойства и области применения технического камня.

Рис. 52. Микроструктура шлака в отраженных электронах (\bar{e}) и характеристическом рентгеновском излучении ($K\alpha$): железа (Fe), хрома (Cr), магния (Mg) и кремния (Si)

А — силикатная составляющая шлака (периклаз и силикаты), В — металлическое включение (ферросиликохром)



Для изучения поведения минерального вещества при нагревании используют различные физические и физико-химические методы, а также специальные методики высокотемпературной микроскопии и рентгенографии. Комплекс физических и физико-химических методов, применяемых для изучения поведения вещества при нагревании, получил название термического анализа. Он основан на изменении: а) тепловой энергии — дифференциальный термический анализ (ДТА); б) массы при прокаливании — термогравиметрический анализ; в) магнитных свойств — магнетохи-

мия; г) электрических свойств — метод электропроводности; д) геометрии образца — дилатометрия и т. д.

Эндотермические эффекты обычно обусловлены термической диссоциацией исследуемого вещества (дегидратация, декарбонизация и др.), полиморфными превращениями и плавлением материала. Экзотермические эффекты чаще всего связаны с реакциями окисления (горения), твердофазным синтезом соединений, образованием твердых растворов, кристаллизацией аморфных веществ (стекол) и другими превращениями, сопровождающимися выделением тепла. Из практики термического анализа известно, что более 90 % неорганических веществ являются термически активными, т. е. имеют один или несколько эффектов на термограммах (кроме эндозффекта плавления). К числу термически инертных соединений относятся периклаз, корунд, шпинель и другие тугоплавкие оксиды, не имеющие полиморфных модификаций.

РЕНТГЕНОВСКИЙ АНАЛИЗ

Рентгеновский анализ — один из наиболее эффективных и универсальных методов изучения кристаллической структуры и состава любого вещества.

Условно рентгеновские методы можно разделить на рентгеноструктурный и рентгенофазовый (рентгенографический) анализы. Основной целью рентгеноструктурного анализа является определение кристаллической структуры вещества, т. е. выявление структурных параметров соединений (параметров элементарной ячейки, сингонии, пространственной группы, координат атомов и т. д.), позволяющих дать полную кристаллохимическую характеристику любого кристаллического соединения.

Задачи прикладного рентгенофазового анализа — идентификация вещества по его кристаллоструктурным характеристикам, определение различных дефектов, нарушений и других особенностей кристаллической структуры. В технической минералогии и петрографии важнейшими рентгеновскими характеристиками для диагностики соединений служат параметры элементарной ячейки, главные межплоскостные расстояния, d/n — их кристаллографические индексы и относительные величины дифракционных максимумов (I/I_1).

Рентгенофазовый анализ весьма необходим при определении фазового состава полиминеральных продуктов, в том числе дисперсных и композиционных материалов, когда методы обычной микроскопии недостаточно эффективны. Существуют методики качественного и количественного рентгеноструктурного фазового анализа.

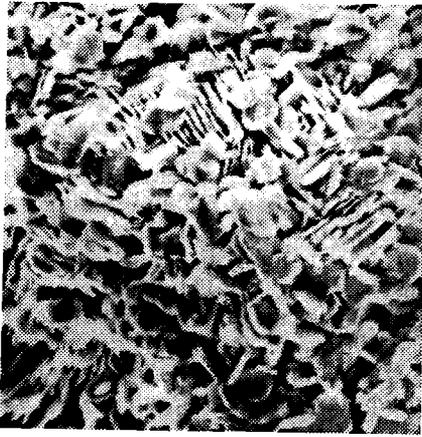


Рис. 53. Микротопография естественной поверхности спека технического глинозема

Снято в растровом электронном микроскопе Mini-Sam (Япония). Увел. 670 (по Н. М. Пермикиной)

Электронная микроскопия — оптический метод исследования, в котором в отличие от обычной (световой) микроскопии используется поток электронов. В связи со специфическими свойствами электронного излучения электронный микроскоп позволяет достичь кратности увеличения несколько сотен тысяч и разрешающей способности $2 \cdot 10^{-4}$ — $15 \cdot 10^{-3}$ мкм.

Для электронно-микроскопического анализа используют электронные микроскопы различных конструкций: просвечивающие, эмиссионные, растровые и др. Просвечивающие микроскопы позволяют проводить изучение объекта при увеличении до 300 000.

Эмиссионные микроскопы имеют разрешающую способность до 1,5 мкм. С их применением исследуют микроструктуру поверхности образца в широком интервале температур, изучают фазовые превращения, границы зерен и другие детали субмикроструктуры.

Важным преимуществом электронной микроскопии является возможность получения электронограмм, представляющих увеличенное обратное изображение плоского сечения кристаллической решетки вещества. Электронно-графический анализ, как и рентгеноструктурный, позволяет выявить атомно-молекулярную структуру материалов.

В растровых (сканирующих) электронных микроскопах поверхность образца (сканируется) тонким электронным зондом и вторичное преобразованное изображение подается на телевизионный экран. Разрешающая способность растровых микроскопов достигает $(5—7) \cdot 10^{-9}$ м. С помощью растровой микроскопии исследуют топографию естественной поверхности дисперсных материалов и кристаллов, например продуктов твердения вяжущих, порошков глинозема, магнезии, извести, технического глинозема (рис. 53) и других материалов.

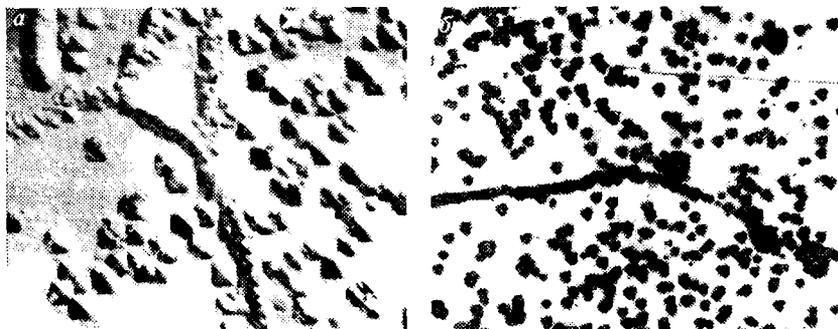


Рис. 54. Распределение дислокаций в монокристаллах плавленого периклаза (а) и оксида иттрия (б)

а — травление NH_4Cl , плотность дислокаций $4,2 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$; б — травление HCl (1 1), плотность дислокаций 10^6 см^{-2} . Свет отраженный. Увел. 400

СПЕЦИАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ МИКРОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ТЕХНИЧЕСКОГО КАМНЯ

Определение плотности дислокаций осуществляется обычно путем декорирования и последующего изучения под электронным микроскопом. В некоторых случаях, когда кристаллические индивиды имеют крупные размеры (например, в плавленых мономинеральных материалах), выявление дислокаций осуществляют на предварительно отполированном срезе или плоскости спайности методом избирательного химического травления.

В качестве примера на рис. 54 показано распределение дислокаций на плоскости спайности $\{100\}$ кристаллов MgO и $\{111\}$ Y_2O_3 . Ямки травления, расположенные в местах выхода осей дислокаций, в периклазе имеют форму тетрагональной пирамиды, а в кристалле оксида иттрия — форму правильного тетраэдра, т. е. отражают симметрию травленной плоскости. В связи с этим по форме дислокационных фигур можно определять также вид симметрии кристаллов и кристаллографическую ориентацию травленной плоскости.

Диагностическое травление. Различают химическое и физическое травление, осуществляемые на полированных шлифах при нормальной, повышенной и высоких температурах с целью определения минерального (фазового) состава и выявления микроструктуры, т. е. межкристаллических границ, блоков и т. д.

Для определения искусственных соединений применяют дистиллированную воду, водные и безводные растворы NH_4Cl , HCl , HF , HNO_3 , NaOH , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и другие реактивы. Под воздействием растворов минералы подвергаются различным изменениям: избирательному травлению по границам блоков и зерен (кристаллов), травлению по всему сечению зерна и цветному окрашиванию. Изменяя условия химического травления (состав реактива, температуру, экспозицию), при определенном опыте

этим методом сравнительно легко определить, например, более 20 широко распространенных фаз цемента, керамики и огнеупоров.

Исследование внутренних напряжений в оптически изотропных телах (стекла и соединения кубической системы) базируется на теории фотоупругости. Фотоупругость — это возникновение оптической анизотропии и связанного с ней двойного лучепреломления в изотропных твердых телах, подвергнутых деформации. При одностороннем сжатии или растяжении такие тела приобретают свойства оптически одноосного кристалла, оптическая ось которого совпадает с направлением сжатия (растяжения).

Внутренние напряжения в этом случае можно определить по формуле $\sigma = (N_o - N_e) / K \cdot d$, где σ — нормальное механическое напряжение; $N_o - N_e$ — двойное лучепреломление; K — оптический коэффициент напряжения, зависящий от природы материала (у большинства силикатных стекол равен 2,5—2,6); d — толщина пластинки материала.

Часть вторая

Главнейшие искусственные аналоги минералов и неорганические соединения

Глава 8

СИСТЕМАТИКА И ОПИСАНИЕ ИСКУССТВЕННЫХ МИНЕРАЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Искусственные минералы и близкие к ним по физико-химическим свойствам неорганические соединения различаются структурой и химическим составом, между которыми имеется неразрывная связь. Следовательно, основой классификации любых минералов (соединений) как природного, так и искусственного происхождения является конституция, т. е. взаимосвязь химического состава и структуры, представляющая собой сущность индивидуального вещества — соединения.

У многих синтетических неорганических соединений (особенно сложного состава) кристаллическая структура изучена недостаточно. В связи с этим целесообразно классифицировать искусственные минералы по химическому принципу, а если известна структура соединений, то учитывать кристаллохимические параметры.

Предлагаемый вариант химической классификации искусственных минералов (соединений) приведен на рис. 55 и предполагает выделение следующих типов, классов и групп неорганических веществ.

Тип 1. Элементы. В него входят два класса простейших (элементарных) соединений: металлы и неметаллы, существенно различающиеся химическими и физическими свойствами. К числу металлов относятся натрий, калий, кальций, магний, бериллий, железо, алюминий, хром, титан, цирконий, медь, цинк и многие другие элементы, часть которых в самородном состоянии найдена и в земной коре. Типичные твердые при стандартных условиях неметаллы — углерод, бор, сера, кремний, фосфор и др.

Соединения металлических элементов образуют группу интерметаллидов, примером которых являются алюминиды и бериллиды. Аналогичная группа неметаллических сплавов имеется у элементов — неметаллов, например сплавы серы с селеном и др.

Тип 2. Оксиды. Этот довольно обширный и важный для техники тип соединений включает классы неметаллических и металлических оксидов, которые подразделяются на группы простых оксидов неметаллов (R_2O_3 , RO_2 , R_2O_5 , RO_3), металлов (Me_2O , MeO , Me_2O_3 , MeO_2 , Me_2O_5 , MeO_3) и соответствующих сложных окси-

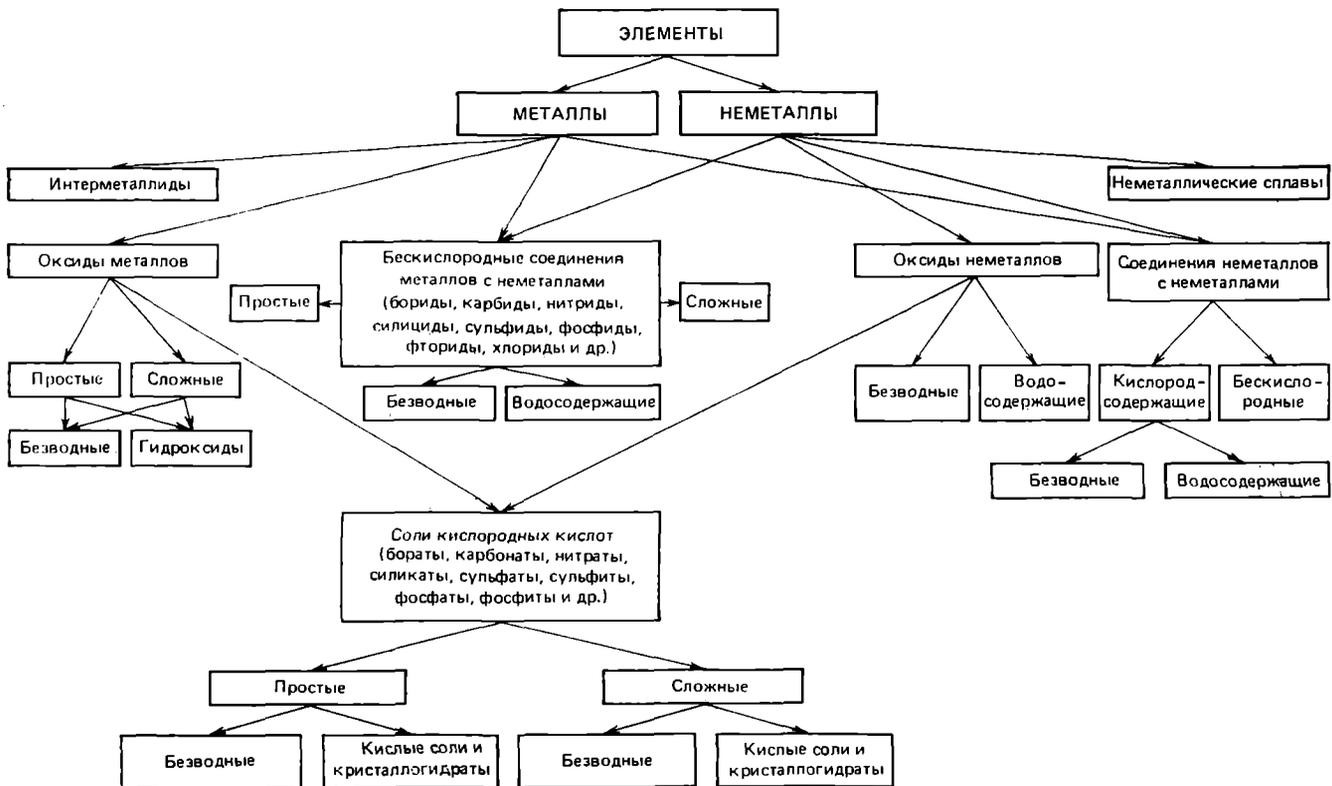


Рис. 55. Схема химической классификации искусственных минералов и неорганических соединений

дов. Примерами последних являются соединения группы шпинели (алюминаты, хромиты, ферриты и др.), титанаты, цирконаты и другие соединения.

Тип 3. Гидроксиды. Содержит классы гидроксидов металлов и неметаллов, химически идентичных соответствующим основаниям и кислотам. Указанные классы включают группы простых и сложных гидроксидов. Типичными металлическими гидроксидами являются брусит $Mg(OH)_2$ и портландит $Ca(OH)_2$, неметаллическими — борная кислота (искусственный сассолин $B(OH)_3$).

Тип 4. Бескислородные соединения. Сюда входят два больших класса: соединения металлов с неметаллами и соединения неметаллов с неметаллами. Первый включает группу соединений металлов с бором, азотом, углеродом, серой, кремнием и другими неметаллами, второй — карбиды и нитриды бора и кремния, сульфиды мышьяка, сурьмы и другие соединения. Оба класса в свою очередь разделяются на группы простых и сложных бескислородных соединений. К последним относятся сульфосоли и близкие к ним соединения.

Тип 5. Соли кислородных кислот. Это один из наиболее многочисленных типов неорганических соединений, представляющих собой в основном соли реальных сильных и слабых минеральных кислот. Образование их связано, как правило, со взаимодействием металлов, металлических оксидов и гидроксидов с кислотами или их ангидридами при нормальной и повышенной температурах.

Тип 5 включает классы простых (одного металла и одной кислоты) и сложных (нескольких металлов и кислот) солей. В свою очередь простые и сложные соли разделяются на безводные (не содержащие гидроксильной и кристаллизационной воды) и водосодержащие группы.

К группе безводных простых солей относятся бораты, карбонаты, нитраты, сульфаты, силикаты, фосфаты и др. В группу сложных водосодержащих солей входят гидроалюмосиликаты, гидросульфокarbonаты, силикокарбонаты и др.

Тип 6. Соединения сложного и переменного состава. К числу их относятся классы соединений, содержащих в качестве компонентов вещества нескольких вышеописанных типов: 1) бескислородных соединений и оксидов, например оксикарбиды, оксихлориды, оксифториды, оксинитриды и т. п.; 2) соли кислородных и бескислородных кислот, например фторосиликаты, хлорофосфаты и др.; 3) комплексные и другие соединения сложного состава.

Каждая группа соединений любого класса и типа представлена самостоятельными химическими соединениями, которые по своей сущности идентичны природным минеральным видам и являются элементарной таксономической (классификационной) единицей систематики технических минералов и минеральных веществ.

Ниже приведено краткое описание химических соединений различных типов, классов и групп. Описательная часть ограничива-

ется характеристикой тех искусственных минералов (соединений), которые имеют важное значение для современной техники и экономики и производятся в значительном объеме. Большинство из них в той или иной степени определяет научно-технический прогресс в различных отраслях народного хозяйства.

Упрощенная химическая классификация искусственных минералов и близких к ним по физико-химическим свойствам неорганических соединений следующая.

Тип 1. Элементы

Класс 1.1. Металлы.

Класс 1.2. Неметаллы.

Тип 2. Оксиды

Класс 2.1. Оксиды металлов.

Класс 2.2. Оксиды неметаллов.

Тип 3. Гидроксиды

Класс 3.1. Гидроксиды металлов.

Класс 3.2. Гидроксиды неметаллов.

Тип 4. Бескислородные соединения

Класс 4.1. Соединения металлов с неметаллами.

Класс 4.2. Соединения неметаллов с неметаллами.

Тип 5. Соли кислородных кислот

Класс 5.1. Простые соли.

Класс 5.2. Сложные соли.

Тип 6. Соединения сложного и переменного состава.

Согласно приведенной классификации все многообразие неорганических соединений условно можно отнести к шести типам и десяти классам. Последние включают несколько десятков групп.

Тип 1. Элементы

Согласно приведенной выше классификации тип элементов включает в себя два класса простых (элементарных) соединений: металлы и неметаллы, существенно различающиеся физико-химическими свойствами.

Класс 1.1. Металлы

Для технической минералогии наиболее важное значение имеют железо, алюминий, хром, марганец, никель, титан и тяжелые цветные металлы, часто присутствующие во многих технических полиминеральных продуктах. Образование металлических фаз в шлаках, агломератах, штейнах и других разновидностях технического камня, как правило, обусловлено восстановлением соответствующих оксидов, силикатов, сульфидов, реже других типов соединений.

Металлические выделения, формирующиеся из оксидов и сульфидов в результате восстановительных процессов, обычно образуют псевдоморфозы по первичным соединениям и находятся в тесной пространственной и генетической связи с соответствующими рудными минералами.

Детальная характеристика металлов приведена в многочисленных курсах металловедения и металлографии.

Класс 1.2. Неметаллы. Группа углерода

Алмаз (тюрк, *elmas* — непреклонный, твердый). Является наиболее твердой и плотной модификацией углерода. Химический состав (% массовой доли): С—96,0—99,8. Примеси Fe, Mn, Co, Ni, V и др. Состав примесей зависит от технологии производства. Сингония кубическая. Вид симметрии гексаоктаэдрический. Пр. гр. *I_h23m*. Образует кристаллы октаэдрической ромбододекаэдрической, кубической форм и их комбинации. По характеру граней выделяют плоско-, кривогранные формы и их комбинации. На поверхности граней имеются впадины, выступы и другие неровности. Реже встречаются двойники срастания и прорастания по {111} и {100}. $a_0 = 3,567 \cdot 10^{-10}$ м. Р. д. 2,06(100); 1,26(50); 1,072(40).

Физические свойства. Спайность совершенная по {111}. Плотность 3,52. Твердость 10. Микротвердость 10^9 МПа, наибольшая среди всех известных искусственных и природных минералов. Хрупок. Легко раскалывается при ударе. Диамантитен: $\kappa = -0,49 \cdot 10^{-6}$ см³/г. $\epsilon = 5,4 \div 5,7$; удельное электросопротивление 10^8 — 10^{10} Ом/см. Цвет: бесцветный, белый, желтый, голубой, оранжевый, красный, коричневый, черный. Показатель преломления 2,40—2,43. $R = 18\%$ ($\lambda = 590$ нм). Сильный алмазный блеск. Часто проявляет аномальную оптическую анизотропию. Люминесценция в ультрафиолетовых, катодных и рентгеновских лучах соответственно голубым, желтым и зеленым цветом.

Химические свойства. Не растворяется в щелочах и кислотах. Корродируется расплавами солей щелочных металлов. При нагревании на воздухе сгорает при температуре 850 °С, в кислороде — при 720 °С. В углеродсодержащей восстановительной среде устойчив до 3300 °С.

Синтез в технике. Получают при высоких давлениях (3000—10 000 МПа) и температурах (700—2100 °С) из смесей углеродсодержащих исходных материалов с никелем, кобальтом, железом, платиной и их сплавами. Металлические добавки выполняют роль жидкофазных катализаторов, что дает основание считать этот способ модификацией высокотемпературного раствора — расплава. Получение путем непосредственного твердофазного превращения графита в алмаз (термобарогенез) требует очень высоких давлений (14 400 МПа) и температуры более 3000 °С. Дисперсные и нитевидные кристаллы алмаза могут быть также получены при нормальном давлении и температуре гидролизом растворов, состоящих из гидроуглеродистых галогенидов и щелочных металлов. В 1956 г. в СССР впервые получен алмаз из паров четырехбромистого углерода, позднее получены нитевидные кристаллы алмаза. Синтетический алмаз — важнейший искусственный минерал, наиболее ценный в технико-экономическом отношении. По данным Д. Элуэлла, мировое производство синтетического алмаза превышает 20 т в год. *Применение* алмаза — в качестве абразивного, режущего, бурового и другого инструмента. Крупные бесцветные или окрашенные разности использу-

ются для изготовления ювелирных изделий. Ограненный алмаз называют бриллиантом.

В природе алмаз встречается в кимберлитах, включениях глубинных пород (эклогиты, перидотиты), в метеоритах. При выветривании коренных пород концентрируется в россыпях.

Графит (от греч. графо — пишу). Содержит 98,5—100 % С, примеси N, CO, H и др. Является наиболее распространенной гексагональной модификацией углерода. Пр. гр. P $63/mtc$, $a_0 = 2,46 \times 10^{-10}$ м, $c_0 = 6,70$; $z = 4$. Структура слоистая. Синтетический графит обычно имеет тонкочешуйчатую микроструктуру поликристаллических агрегатов. Монокристаллические индивиды — в форме гексагональных пластинок. В металлических сплавах образует сферолитовые агрегаты и пластинчатые включения. Р. д. 3,35(10); 1,675(8); 1,541(6); 1,230(9); 1,154(9).

Физические свойства. Спайность весьма совершенная по {0001}, легко расщепляется на тончайшие пластинки. Пл. 2,09—2,25. Твердость 1—2. Микротвердость 7—12 кГ/мм² (70—120 МПа). Один из наиболее мягких минералов. Полируемость низкая. Цвет темно-серый до черного. Блеск металлический. $N_{ср} = 1,93—2,07$. Просвечивает в тонких пластинках темно-синим цветом. R сильно зависит от ориентировки сечения кристалла: $R_0 = 22$ %, $R_e = 7$ % ($\Delta R = 15$ %). Электропроводен, $\rho = 10^{-5}—10^{-7}$ Ом·м. Диамагнитен. Температура плавления в нейтральных средах ≈ 3800 °С. При 2000 °С приобретает повышенную пластичность.

Химические свойства. Графит имеет исключительно высокую устойчивость к большинству щелочей и кислот, в том числе к плавиковой. При нагревании на воздухе начинает окисляться при температуре более 400 °С. Скорость окисления зависит от дисперсности частиц и генезиса. С элементами и оксидами реагирует при нагревании с образованием карбидов и оксикарбидов.

Синтез в технике. Графит получают путем термической обработки угля или кокса (чаще всего нефтяного) в высокотемпературных (2200—2800 °С) печах с восстановительной атмосферой. Нитевидные кристаллы осаждают из парогазовой фазы. Входит в состав чугуна и стали. Примесь во многих шлаках, особенно топливных.

Применение. Искусственный графит совместно с природным графитом является одним из важнейших конструктивных материалов, используемых в электротермии (плавильные, литейные и другие электрические печи), электротехнике (электроды, гальванические элементы, щетки и др.), при производстве огнеупорных, абразивных, смазочных и других материалов, в химической промышленности, а также в ядерной технике.

Графит входит в состав ряда композиционных материалов: железографита, бронзографита и др. На основе графита выпускают широкий ассортимент конструкционных материалов, например, пирографит и др. Современная техника и технология немыслимы без использования искусственного графита.

В природе графит встречается в метаморфических и магматических породах, где образует промышленные месторождения.

Кремний Si. Сингония кубическая. Структура гранцентрированная типа алмаза, $a_0 = 5,43 \cdot 10^{-10}$ м. Пл. 2,328. Пр гр. $Fd\bar{3}m$. Т. пл. = 1412 °С. Т. кип. = 3247 °С. Т. к. л. р. при 20—1000 °С = 2,30—4,80 · 10⁻⁶ град⁻¹. Диамагнитен. Обладает полупроводниковыми свойствами, зависящими от природы, концентрации примесей и дефектности кристаллов. Тв. 7. Микротвердость 12 100 МПа.

Химические свойства. При обычной температуре взаимодействует с фтором и щелочами. При нагревании образует оксиды и различные бескислородные соединения с неметаллами (SiC, Si₃N₄, SiP, SiF₄, SiCl₄ и др.), твердые растворы и соединения с многими металлами (силициды).

Получение и применение. Чистый полупроводниковый кремния водородом. Монокристаллы выращивают способом зонной плавки или по методу Чохральского. Широко применяется в электронике, электротехнике и металлургии.

В природе пока не найден.

ТИП 2. ОКСИДЫ

Класс 2.1. Оксиды металлов

Группа 2.1.1. Простые оксиды металлов

Периклаз (оксид магнезия) MgO. (Название происходит от греч. перикласиз — обламывание, скалывание). Содержит изоморфные примеси FeO, MnO и др. Хим. состав (% массовой доли): Mg — 60,32; O — 39,68. Твердый раствор с FeO называют магнезиовюститом. Сингония кубическая. Вид симметрии гексаоктаэдрический $a_0 = 4,212$. Пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Полиморфных модификаций не имеет. Обычно образует кристаллы кубической, реже октаэдрической формы. В мономинеральных агрегатах форма сечений полигональная, при наличии легкоплавких примесей — округлая, сфероидальная. Агрегаты зернистой (однородной) или столбчатой (направленной) текстуры. Двойники по {111} встречаются редко. Р. д. 2,10; 1,49; 1,22; 4 = 0829.

Физические свойства. Спайность сов. по (100), отдельность по (110). Пл. 3,56—3,58. Тв. 5,5—6,0. Микротвердость 750—880 (7500—8800 МПа). Т. пл. 2800 °С. Т. кип. ≈ 3050 °С. Имеет высокие показатели электросопротивления и теплопроводности.

Бесцветный, при содержании < 20 % FeO окрашен в темно-зеленый цвет, примесь Fe₂O₃ окрашивает периклаз в коричневый цвет. Показатель преломления зависит от длины волны: 1,730 (671 нм), 1,746 (486 нм). К. о. 7,3—7,5 %.

Химические свойства. Легко растворяется в разбавленных минеральных кислотах. При длительном хранении во влажной среде постепенно превращается в брусит Mg[OH]₂. В восстанови-

тельной среде при 1550 °С взаимодействует с углеродом, образуя металлический магний, и сильно испаряется.

Синтез в технике. Известны следующие способы получения периклаза в технике: а) химический синтез из растворов солей $MgCl_2$, $MgSO_4$ и др. (включая морскую воду); б) спекание или прокаливание природного магнезильного сырья (магнезит, брусит); в) плавление технического и природного сырья в электропечах; г) получение нитевидных и скелетных кристаллов из паров.

Периклаз является весьма широко распространенным в технике искусственным минералом. Он входит в состав магнезиальных, магнезиально-шпинелидных, доломитовых и магнезиально-силикатных огнеупорных и керамических материалов, ряда разновидностей шлаков, некоторых цементов, электроизоляционных и других материалов. Годовой объем производства MgO в мире во всех видах минеральных продуктов превышает 10 млн. т. По экономическому значению периклаз входит в число десяти наиболее ценных искусственных минералов.

В природе имеет ограниченное распространение. Образуется при высокотемпературном метаморфизме, контактовых процессах, кристаллизуется из расплава в виде включений в хромшпинелиде.

Минералы и соединения группы глинозема

В настоящее время известно более десяти безводных соединений глинозема, различающихся кристаллической структурой, т. е. являющихся полиморфными модификациями Al_2O_3 . К числу их относятся альфа-глинозем (корунд), гамма-глинозем, эта-глинозем, хи-глинозем, каппа-глинозем, дельта-глинозем, тэта-глинозем, бэта-глинозем и др.

Большинство современных исследователей бэта-глинозем и его разновидности (β - Al_2O_3 , β' - Al_2O_3 и β'' - Al_2O_3) не считают модификациями глинозема, так как последние фактически представляют собой сложные оксиды состава соответственно $RO \times 6Al_2O_3$, $R_2O \cdot (7-8)Al_2O_3$ и $R_2O \cdot 5Al_2O_3$, где RO — CaO , BaO , SrO ; R_2O — Li_2O , Na_2O , K_2O . Длительное время α - Al_2O_3 (корунд) считали единственной модификацией глинозема, распространенной в природе. Однако в 1956 г. был найден кальциевый β -глинозем, названный ибоннотом ($CaO \cdot 6Al_2O_3$), а в 1961 г. обнаружен Fe-ибонит ($CaO \cdot 6(Al, Fe)_2O_3$).

Корунд (α - Al_2O_3). (Название происходит от индийского — каурунтака.) Содержит 52,9 % Al и 47,1 % O. Изоморфные примеси целевого назначения — Cr_2O_3 (искусственный рубин), Ti_2O_3 (сапфир) V_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_2O_3 и др. Сингония тригональная, вид дитригонально-скаленоэдрический, $R\bar{3}c$. Параметры эл. яч.: $a_0 = 4,759$; $c_0 = 12,991$; $\alpha_{rli} = 5,14$; $\alpha = 55^\circ 17'$ Наиболее распространенные формы кристаллов: ромбоэдры, гексагональные пластинки, реже комбинации гексагональной призмы с другими формами. В полиминеральных агрегатах форма кристаллов полиэдриче-

ская, неправильная и скелетная. Двойники по $\{10\bar{1}1\}$ и $\{0001\}$. Р. д. 2,09; 2,55; 1,60. $10=173$.

Физические свойства. Спайности нет, отдельность по $\{0001\}$ и $\{10\bar{1}1\}$. Пл. 3,96—4,10. Тв. 9. Микротвердость 20600—24300 МПа. Т. пл. 2045 °С. Т. кип. 2700 °С. Высококачественный высокотемпературный диэлектрик.

Чистый корунд бесцветен. Цвет окрашенных разновидностей зависит от природы изоморфных примесей — хромофоров. Окрашенные кристаллы имеют плеохроизм ($N_o > N_e$). Дисперсия — средняя. ($N_o=1,767—1,772$; $N_e=1,760—1,764$). Оптически отрицательный. К. о. 7,7—7,8 %.

Химические свойства. В нормальных условиях не растворяется в сильных кислотах. В дисперсном виде слабо растворяется в щелочах. Растворим в кипящей H_3PO_4 . Растворимость зависит от удельной поверхности материала и его генезиса. Температура начала взаимодействия с углеродом более 2000 °С. Продукты взаимодействия — Al_4C_3 , оксикариды алюминия и др.

Синтез и применение в технике. В промышленности корунд получают прокаливанием искусственных гидроксидов при температуре более 1150 °С. Монокристаллы плавленного корунда, легированного оксидами переходных элементов, обычно получают путем кристаллизации из расплава, реже раствора — расплава. Для получения нитевидных и пластинчатых индивидов наиболее эффективны способы газотранспортных реакций и флюса. Лазерные монокристаллы получают из расплава методами Вернейля и Чохральского.

Синтетический корунд входит в число десяти наиболее ценных минералов, определяющих научно-технический прогресс. Основные области применения глинозема и корунда: получение алюминия, производство абразивных материалов и изделий, огнеупоров, керамики, синтетических шлаков, катализаторов для химической промышленности, специальных цементов и стекол. Монокристаллы и просвечивающая (прозрачная) керамика (лукалокс) применяются в светотехнике, радиоэлектронике, машиностроении и приборостроении. Окрашенные разновидности используют в ювелирной промышленности.

В природе корунд встречается в виде небольших месторождений наждаков, содержащих (кроме корунда) магнетит, гематит и другие примеси. Минералогический интерес представляют находки корунда в пегматитах, слюдитах, кварцитах и бокситах. В связи с ограниченным распространением природный корунд не может обеспечить потребности техники. Сырьем для получения синтетического корунда являются бокситы, каолины и нефелинсодержащие породы.

Гамма-глинозем $\gamma-Al_2O_3$ — метастабильная тетрагональная модификация глинозема. Химический состав характеризуется наличием конституционной воды в количестве 0,2—7,0 %, выделяемой при длительном нагревании при температуре более 1000 °С.

Имеет деформированную структуру шпинели, в которой имеются дефектные пустоты, занятые водой. Параметры эл. яч.: $a_0=7,70$ — $7,96$; $c_0=7,82$ — $7,92$. Кристаллы октаэдрического габитуса, чаще всего в виде дисперсных частиц. Р. д. 1,98, 1,40; 2,39; 10-425.

Физические свойства. Пл. 3,20—3,77. $N_0=1,736$; $N_e=1,680$ — $1,690$ (поданным А. А. Ханамировой), $N_{ср}=1,690$. Рыхлый порошкообразный материал. Водопоглощение частиц — от 3 до 20 %.

Химические свойства. Наряду с водой стабилизаторами структуры $\gamma=Al_2O_3$ могут быть щелочные и некоторые щелочно-земельные оксиды, а также Sn^{4+} и др. В нормальных условиях растворяется в минеральных кислотах и щелочах. С повышением температуры прокаливанию растворимость уменьшается. При длительном воздействии высокой (более 1250 °С) температуры или кратковременном воздействии энергии взрыва переходит в корунд.

Синтез и применение. В технике образуется при неполном обезвоживании $Al(OH)_3$, $\gamma=AlOOH$ и других гидроксидов при 450—900 °С. $\gamma=Al_2O_3$ входит в качестве фазовой составляющей технического глинозема, являющегося важным техногенным материалом. Основная масса $\gamma=Al_2O_3$ используется для получения алюминия, огнеупоров и керамики.

Дельта-глинозем ($\delta-Al_2O_3$). Сингония тетрагональная. Параметры эл. яч.: $a_0=7,94$ — $7,97$; $c_0=23,40$. Дифрактограмма имеет характерные максимумы: 1,986 (50), 1,953 (25), 1,914 (10).

Образуется при нагревании гидраргиллита, нордстрандита, бемита и байерита при 600—800 °С. Описаны случаи образования $\delta=Al_2O_3$ при разложении $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ и закалке расплава Al_2O_3 .

Пл. 2,39—2,40. По оптическим свойствам трудно отличим от $\gamma=Al_2O_3$. При нагревании до 1000 °С переходит в $\theta=Al_2O_3$.

Вюстит FeO . Содержит 77,7 % Fe и 22,3 % O (теоретический состав). Сингония кубическая. Пр. гр. $Fm\bar{3}m$. Кристаллическая структура дефектная типа NaCl. Параметр эл. яч.: $a_0=4,29$ — $4,31$. Р. д. 2,15; 2,49; 1,52; 6-0615.

Физические и химические свойства. Пл. 5,70—5,94. Тв. 4,5. Микротвердость 4300 МПа. Т. пл.=1360—1380 °С. В проходящем свете непрозрачный, слабо просвечивает в тонких пластинках. $N=2,32$. Образует непрерывные ряды твердых растворов с MgO (магнезиевюститы) и MnO, ограниченные — с другими RO-оксидами. При наличии MgO значения R и N снижаются, а прозрачность увеличивается. По А. Винчеллу, N твердого раствора изменяется в зависимости от состава согласно формуле $N=1,737 + 0,583x$, где x — атомное соотношение Fe/(Mg+Fe). R=15 %. В отраженном свете светло-серый с коричневым оттенком. Внутренних рефлексов нет.

Реальный состав вюstitа характеризуется небольшим избытком кислорода и соответствует формуле $FeO_{1,05}$ — $FeO_{1,09}$. Твердые растворы FeO с MgO и MnO получили название «RO-фазы».

Ферромагнитен. Легко растворяется в HCl. При комнатной температуре является метастабильным соединением, так как

ниже 570 °С быстро диспропорционирует на Fe и Fe₃O₄ (при низком парциальном давлении кислорода).

Синтез и применение в технике. Получают при высокотемпературном окислении Fe (первичная фаза) или восстановлении Fe₂O₃ и Fe₃O₄. Широко распространен в технике: окалина, железорудные агломераты, металлизированные окатыши, сталеплавильные шлаки и неметаллические включения в стали.

В природе встречаются редко, в виде мелких включений в базальтах и метеоритах. Природный аналог вюстита называется иоцитом.

Цинкит ZnO. Содержит 80,3 Zn и 19,7 % O. Сингония гексагональная. Пр. гр. *P6₃mc*. Параметры эл. яч.: $a_0=3,25$; $c_0=5,20$. Кристаллическая решетка типа вюртцита. Р. д. 2,476 (100); 2,816 (71); 2,600 (50); 5-0664.

Физические и химические свойства. Пл. 5,64—5,68. Т. пл. 1975—2005 °С. Тв. 4—5. Микротвердость 2500 МПа. Окраска от бесцветной до темно-красной. В тонких срезах прозрачен. Одноосный положительный. Светопреломление (589 нм): $N_e=2,029$; $N_o=2,013$; $N_e-N_o=0,016$. Дисперсия 0,060. $R(535 \text{ нм})=11\%$, $R(671 \text{ нм})=8\%$.

Сп. сов. по $\{10\bar{1}0\}$ и несов. по $\{11\bar{2}0\}$. Блеск алмазный. Диамагнитен. Обладает полупроводниковыми свойствами. $\epsilon=8,5$. В кислотах растворяется. Обладает высокой упругостью паров при повышенных температурах.

Синтез и применение в технике. Образуется при окислении металлического Zn и ZnS при нагревании на воздухе, а также при термической диссоциации различных солей.

Широко используют в электронной, химической, лакокрасочной и других отраслях промышленности. Полупроводниковые покрытия обычно наносят путем конденсации из парогазовой фазы. Представляет интерес для ювелирной промышленности.

В природе сравнительно редкий минерал. Встречается в месторождениях сфалерита.

Оксид бериллия BeO. Содержит 36,03 % Be и 63,97 % O. Сингония гексагональная. Пр. гр. *P6₃mc*. Кристаллическая структура типа вюртцита. Параметры эл. яч.: $a_0=2,70$; $c_0=4,38$. Р. д. 2,36; 2,34; 2,19; 4-0843.

Физические и химические свойства. Пл. 3,02. Т. пл. 2550 °С. Тв. 8. Микротвердость 15000 МПа. Сп. средняя по $\{10\bar{1}0\}$ и слабая по $\{1120\}$. Цвет поликристаллических агрегатов белый. Под микроскопом в проходящем свете бесцветен и прозрачен. $N_o=1,733$; $N_e=1,718$. Одноосный положительный. $R_{cp}=7,2\%$. Чаще всего кристаллы призматической формы.

Обладает высоким электросопротивлением. Диамагнитен. $\epsilon=6,5$. Медленно растворяется в горячих HCl и HNO₃. Порошок BeO токсичен.

Синтез и применение в технике. Монокристаллы получают гидротермальным и парофазным способами, а также кристаллиза-

цией из раствора — расплава. В качестве флюса используют молибдат лития. Тонкокристаллический порошок получают термическим разложением гидроокиси или солей бериллия.

Используют для изготовления специальной керамики, применяемой в ядерной энергетике, металлургии редких и радиоактивных металлов, авиации и электронной технике.

В природе минерал бромеллит (BeO) встречается очень редко и практического значения не имеет.

Оксид хрома Cr_2O_3 . Содержит 68,43 % Cr и 31,57 % O. Сингония гексагональная. Пр. гр. $R\bar{3}c$. Параметры эл. яч.: $a_0=4,950$; $c_0=13,665$; $a_{rh}=5,361$; $\alpha=55^\circ 06'$. Р. д. 2,67; 2,48; 1,67; 6-0504.

Физические и химические свойства. Пл. 5,21. Т. пл. 2300 °С. Тв. 9,5. Микротвердость 30 000 МПа. Цвет темно-зеленый до черного. В проходящем свете ярко-зеленый, анизотропный, одноосный, оптически положительный. $N_{cp}=2,5$. Кристаллы в виде гексагональных пластинок и призм. Сп. сов.

В отраженном свете похож на магнетит. $R=22\%$ (535 нм), 20% (671 нм). Двухотражение слабое. Внутренние рефлексы темно-зеленые. Образует твердые растворы с Al_2O_3 , Fe_2O_3 и V_2O_5 . Обладает высокой химической устойчивостью. В кислотах и щелочах не растворяется.

Синтез и применение в технике. Оксид хрома в промышленности получают путем химической переработки хромитовой руды. Оксид хрома входит в число десяти важных для техники неорганических соединений. Основные области применения: получение металлического хрома, производство абразивных и полировальных материалов для металлообработки и ювелирной промышленности, катализаторов для органического синтеза, производство зеленых пигментов, огнеупоров, стекол и керамики. Входит в состав металлургических шлаков и огнеупоров.

В природе найден в 1985 г. очень близкий по конституции минерал $(\text{Cr}_{1,90}\text{V}_{0,09}\text{Fe}_{0,01})_2\text{O}_3$, названный эсколаитом. Встречается редко и практического значения не имеет.

Полуторный оксид железа Fe_2O_3 . Содержит 69,94 % Fe и 30,06 % O.

Известны три полиморфные модификации Fe_2O_3 :

1) $\alpha=\text{Fe}_2\text{O}_3$ (гематит), тригональной системы. Пр. гр. $R\bar{3}c$. Параметры эл. яч.: $a_0=5,04$; $c_0=13,77$. Р. д. 2,69 (100); 2,51 (75); 1,61 (63); 6-0502. Изоструктурен с корундом и эсколаитом;

2) $\beta=\text{Fe}_2\text{O}_3$, кубической системы, $a_0=9,40$. Пр. гр. $Ia\bar{3}$. Получают при гидролизе FeCl_3 ;

3) $\gamma=\text{Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит), тетрагональный (псевдокубический). Пр. гр. $P4_1$. Параметр эл. яч.: $a_0=8,342$. Изоструктурен с $\gamma=\text{Al}_2\text{O}_3$. Образуется при медленном отжиге магнетита на воздухе при 200—300 °С. При более высоких температурах (400—600 °С) переходит в гематит. Ферромагнитен. Тв. 5—6. Микротвердость 3800 МПа. Пл. 4,7—4,8. Непрозрачный. Точка Кюри 430—580 °С. Р. д. 2,94 (8); 1,59 (9); 1,47 (10); 1,27 (5).

Наиболее стабильной и распространенной в технике модификацией Fe_2O_3 является гематит. Ниже дана краткая характеристика искусственного гематита.

Физические и химические свойства. Пл. 5,2—5,3. Тв. 5—6. Микротвердость 7000—10 000 МПа. Цвет поликристаллических агрегатов стально-серый до черного, в микрошлифе — ярко-красный, в порошке — красновато-бурый. $N_o=3,15$ (589 нм), $N_e=2,87$ (589 нм). $N_o-N_e=0,28$. Одноосный отрицательный. Слабо плеохроирует. N_o — буровато-красный, N_e — желтовато-красный. В аншлифе: белый с голубовато-серым оттенком. $R_o=28,7\%$ (589 нм), 25,03% (671 нм). Двуотражение слабое. Внутренние рефлексы слабые темно-красные. $\rho=10^{-3}\div 10^4$ Ом·м. $\epsilon=25$. $\kappa=(14\div 143)\times 10^{-6}$ см³/г. Слабый ферромагнетик при $-15\div 690^\circ\text{C}$. Точка Кюри 643—688 °C.

При 1370—1400 °C превращается в магнетит. Теоретическая температура диссоциации 1388 °C. Т. пл. 1594 °C (под давлением O_2).

Синтез и применение в технике. Образуется в больших объемах при окислительном обжиге железорудных агломератов и окатышей. Входит в состав многих шлаков, окалины, металлургических пылей, химических продуктов. Наиболее чистые искусственные разновидности применяют для получения ферритов. В этом случае синтез Fe_2O_3 осуществляют путем обезвоживания и термообработки железосодержащих солей. Кристаллизуется из твердой, жидкой и газовой фаз.

В природе встречается в различных геологических условиях, образует промышленные железорудные месторождения.

Диоксид циркония ZrO_2 . Содержит 74,03% Zr и 25,97% O. Известны три полиморфные модификации: моноклинная, тетрагональная и кубическая.

Моноклинный ZrO_2 , устойчивый при нормальной температуре, при нагревании до 1040—1080 °C переходит в тетрагональную форму с уменьшением объема на 7%. При охлаждении в интервале температур 900—810 °C происходит обратное превращение тетрагональной модификации в моноклинную с равным положительным (на 7%) изменением объема, вызывающим разрушение материала (изделия). В присутствии некоторых оксидных добавок (Y_2O_3 , CeO_2 , CaO , MgO , Sc_2O_3 и др.) тетрагональная модификация при температуре более 1500 °C постепенно переходит в кубическую.

Кубическая модификация представляет собой твердый раствор оксидной добавки в диоксиде циркония, стабилизирующей структуру последнего. Стабилизированная модификация ZrO_2 остается кубической при всех температурах (при сохранении оптимальной концентрации твердого раствора). Наилучшими стабилизаторами являются добавки Sc_2O_3 и Y_2O_3 .

Моноклинная модификация имеет искаженную структуру типа флюорита. Пр. пр. $P2_1/v$. Р. д. 3,16 (100); 2,84 (65); 2,62 (20); 7-343.

Кубическая модификация имеет неискаженную структуру типа CaF_2 , параметр эл. яч.: $a_0 = 5,07$.

Некоторые *физико-химические свойства* модификаций ZrO_2 приведены в табл. 14.

Все модификации ZrO_2 диамагнитны, обладают относительно низкой теплопроводностью и практически не растворимы в неорганических кислотах. В порошке медленно растворяются в концентрированной H_2SO_4 при кипячении.

Уникальное свойство диоксида циркония — высокая электропроводность (при температурах выше 1200°C), наибольшая среди высокоогнеупорных оксидов.

Синтез и применение в технике. Промышленное получение ZrO_2 осуществляют путем химической переработки цирконана. Наиболее эффективный способ получения активного порошка диоксида циркония — химическое соосаждение из растворимых солей циркония совместно со стабилизирующими добавками и последующая термообработка соосажденных продуктов.

Диоксид циркония и материалы на его основе широко применяются для изготовления высококачественных огнеупоров и керамики ответственного назначения, высокоогнеупорных покрытий, стекол, глазурей, эмалей, сегнето- и пьезоэлектриков. ZrO_2 используют в качестве конструкционного материала для МГД-генераторов, ядерных реакторов и других современных высокотемпературных устройств.

Плавленный кубический твердый раствор на основе диоксида циркония назван фианитом (по аббревиатуре Физического института Академии наук СССР).

Фианиты представляют собой плавленный стабилизированный кубический твердый раствор оксидов циркония и гафния в сочетании с добавками редкоземельных элементов в виде оксидов иттрия, церия, эрбия, неодима и переходных металлов (хрома, железа, ванадия, кобальта). В связи с уникальными оптическими свойствами и большой цветовой гаммой фианиты широко применяют в ювелирной промышленности, а также в оптическом приборостроении и лазерной технике.

В природе в конце прошлого века (1893 г.) открыт моноклинный диоксид циркония, названный бадделейтом. Месторождения бадделейта известны в Бразилии и в СССР, где ZrO_2 связан со щелочными интрузиями.

В 1969 г. в Сибири найден природный кубический твердый раствор на основе диоксида циркония (Zr, Ti, Ca) O_2 , названный тажеранитом. Тажеранит имеет ярко-оранжевый цвет ($N = 2,25$. Пл. 5,01, тв. 7,5). Природный аналог фианита.

Рутил TiO_2 . Содержит 59,95 % Ti и 40,05 % O. Сингония тетрагональная. Пр. гр. $P4_2/mnm$. Параметры эл. яч. $a_0 = 4,59$; $c_0 = 2,96$. Р. д. 1,69 (100); 3,24 (80); 2,46 (60); 4-0551.

Помимо рутила, диоксид титана имеет еще две полиморфные модификации: анатаз (тетрагональная сингония, пр. гр. $14/amd$, параметры эл. яч.: $a_0 = 3,78$; $c_0 = 9,51$) и брукит (ромбическая

Таблица 14. Структура и некоторые свойства модификаций

Модификация	Параметры элементарной ячейки, 10^{-10} м			Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	N_g	N_m	N_p	N
		b_0							
Моноклинная	5,17	5,26	5,30	5,56—5,58	2680	2,20	2,19	2,13	
Тетрагональная	5,07	5,16		5,90—6,10	2680	—			
Кубическая	5,07			6,24—6,28	2550—2750				2,08—2,19 (до 2,25)

Модификация	Отражательная способность, %	Твердость *, микротвердость	Спайность	Угол погасания, градус	Оптический знак	Цвет
Моноклинная	13—16	$\frac{6,5}{9300}$	Сов.	$c N_g = 13$	Отрицательный	Бесцветный Желтый Бурый
Тетрагональная	—	—	—	—	—	—
Кубическая	13—15	$\frac{7,5-8}{12\ 000}$	Несов.	—	—	Бесцветный Розовый Желтый Зеленый Фиолетовый Синий

* Твердость приведена в числителе, микротвердость — в знаменателе (МПа).

сингония, пр. гр. $b/2$, параметры эл. яч. $a_0=5,45$; $b_0=9,18$; $c_0=5,15$).

Физические химические свойства рутила. Пл. 4,2—4,4. Т. пл. 1840 °С. Тв. 6—6,5. Микротвердость 10000 МПа. Сп. сов. по {110}, средняя по {100}. Одноосный положительный. $\lambda_e=2,900$ (589 нм), $N_o=2,612$ (589 нм). $N_e-N_o=0,288$. Дисперсия 0,300 (наиболее высокая из всех приводимых в книге соединений). $R=20,5\%$ (589 нм), 17,5% (671 нм). По данным П. Рамдора, $R_e=25\%$, $R_o=21\%$. Двухотражение слабое, заметно в иммерсии. Внутренние рефлексы отчетливые: бурые, желтые, зеленоватые. Окраска минерала зависит от содержания изоморфных примесей и степени окисления титана. Так, примеси тантала, ниобия, молибдена, вольфрама и урана придают рутилу синий цвет, а оксиды ванадия, хрома и никеля — красный. При наличии оксидов железа рутил имеет красновато-черную окраску, а при высокой их концентрации непозрачен. Чистые кристаллы светло-желтого цвета.

К. л. т. р. (20—600 °С) $=7,5 \cdot 10^{-6}$ градус⁻¹. $\epsilon=90-117$. Обладает слабой электронной проводимостью.

Во всех неорганических и органических реактивах при комнатной температуре практически не растворяется.

Синтез и применение в технике. Рутил получают путем высокотемпературного разложения $TiCl_4$ и TiF_4 . Для выращивания монокристаллов используют способы: Вернейля, гидротермальный, раствор-расплавный и транспортных химических реакций.

Основные области применения: производство специальной пьезо- и сегнетокерамики, ситаллов, огнеупорных материалов и изделий. Светлоокрашенные прозрачные и бездефектные монокристаллы используют в оптических приборах, а яркоокрашенные являются ювелирным материалом. Ограненный синтетический рутил в ювелирных изделиях по игре цветов превосходит бриллиант.

Дисперсный порошок рутила применяют в химической промышленности, а также как минеральный пигмент для получения красок.

В природе рутил встречается в различных геологических образованиях и является одной из важнейших титановых руд.

Диоксид олова SnO_2 . Содержит 78,77% Sn и 21,23% O. Сингония тетрагональная. Пр. гр. $P4_2/mpt$. Параметры эл. яч.: $a_0=4,730$; $c_0=3,185$. Р. д. 3,34 (100); 2,64 (63); 1,75 (60); 5-0467

Физические и химические свойства. Пл. 6,95—7,10. Т. пл. 1625 °С. Т. кип. ≈ 2000 °С. Тв. 6—7. Микротвердость 11 000—14 000 МПа. Сп. несов. по {100} и {110}.

Окраска варьирует в зависимости от условий синтеза, природы и концентрации примесей: от бесцветной (белой в макрообразце) до черной. Известны синтетические кристаллы SnO_2 зеленой, красной, коричневой, желтой и оранжевой окраски. Блеск алмазный до полуметаллического. $N_o=2,10$; $N_e=2,00$; $N_o-N_e=0,100$. Одноосный положительный. Схема плеохроизма: $N_e > N_o$. Дисперсия 0,071.

В отраженном свете светло-серый. $R=11\%$ (589 нм), 8,5 % (671 нм). Для белых лучей $R_e=11\%$, $R_o=12,4\%$ (по Орселю). В темном поле видны рефлексы бурого цвета и оптическая анизотропия. К. л. т. р. (20—650 °С) = $3,76 \cdot 10^{-6}$ градус⁻¹. Обладает полупроводниковыми свойствами.

Растворяется в H_2SO_4 при нагревании.

Синтез и применение в технике. Диоксид олова получают путем переработки природного касситеритового концентрата. Выращивание монокристаллов осуществляют способами газотранспортных реакций и гидротермальным. В зависимости от температурных условий и скорости кристаллизации получают монокристаллы различного габитуса. Гидротермальный синтез проводят при температуре 400—600° и давлении до 100 МПа.

Чистые бездефектные монокристаллы, обладающие пьезоэлектрическими и полупроводниковыми свойствами, представляют интерес для квантовых генераторов и электронной техники. Диоксид олова применяют в производстве эмалей и глазури, для полирования стекла и как исходное сырье для получения «сусального золота» (SnS_2), станната натрия (Na_2SnO_3) и других соединений.

В природе диоксид олова (минерал касситерит) является наиболее распространенным соединением олова и рудой для получения этого металла. Касситерит встречается в измененных гранитах (грейзенах) и гидротермальных жилах.

Группа 2.1.2. Сложные оксиды металлов

Подгруппа алюминатов кальция

В системе $CaO-Al_2O_3$ имеются следующие бинарные соединения: $3CaO \cdot Al_2O_3$; $12CaO \cdot 7Al_2O_3$; $CaO \cdot Al_2O_3$; $CaO \cdot 2Al_2O_3$; $CaO \times 6Al_2O_3$.

Трехкальциевый алюминат $3CaO \cdot Al_2O_3$. Содержит 62,2 % CaO и 37,8 % Al_2O_3 . Сингония кубическая. Пр. гр. *Pa3*. Параметр эл. яч.: $a_0=15,26$; Р. д. 2,70 (100); 1,91 (40); 4,08 (16); 1,56 (20); 8-516. Кристаллы кубической и псевдогексагональной форм.

Физические и химические свойства. Пл. 3,04. Тв. 6. Бесцветный, прозрачный. Изотропный, иногда имеет аномальное двуупреломление. $N=1,710-1,723$. Т. пл. 1535 °С. Сп. несов. по {111} или {110}.

Среди всех алюминатов кальция имеет наибольшую гидратационную активность. При затворении дисперсного порошка водой активно гидратируется с образованием гидроалюминатов кальция. Легко растворяется в разбавленной HCl и других неорганических кислотах. По данным И. А. Юдина и В. Н. Логинова, в полированных шлифах окрашивается в красно-бурый цвет смесью $H_2C_2O_4$ и C_2H_5OH .

Синтез и применение в технике. Образуется при твердофазном пирогенном синтезе из смесей порошков извести и глинозема, а также из их расплава. В технике в большом объеме образуется как составляющая портландцементного клинкера, где $3CaO \cdot Al_2O_3$ входит в состав промежуточного вещества (целита). Содержится

в известково-алюминатных шлаках ферросплавного производства и некоторых марках глиноземистого цемента.

В природе не встречается.

Алюминат кальция $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Ранее считали что состав этого соединения соответствует формуле $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$. Имеет две модификации: кубическую и ромбическую. Химический состав (% массовой доли): CaO 48,53; Al_2O_3 51,47 (теор.). Обычно содержит конституционную воду.

Кубическая модификация $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ является устойчивой и более распространенной в технических продуктах. Пр. гр. 143 d. Параметр эл. яч. 10,08—11,98 (по данным различных авторов). Р. д. 2,69 (100); 4,95 (70); 2,44 (70); 1,68 (90); 1,94 (70); 1,60 (60).

Физические и химические свойства. Пл. 2,68. Тв. 4—5. Микротвердость 5000 МПа. Т. пл. 1455 °С (с разложением).

Прозрачный, бесцветный, иногда окрашен в зеленый или желтый цвет. $N=1,608$ (у стекла аналогичного состава $N=1,662$). $R=6,1$ %. Образует кристаллы в виде тетраэдров, обычно вкрапленные в более тонкокристаллическую или стекловидную матрицу плавленного материала.

При затворении водой активно гидратируется и гидролизуется с образованием гидроалюминатов кальция и гидраргиллита. Легко растворяется в неорганических кислотах и щелочах.

Синтез и применение в технике. Образуется при нагревании стехиометрических смесей извести или карбоната кальция с глиноземом при температуре 900—1300 °С. Кристаллизуется из алюминатно-известковых расплавов с высоким содержанием оксида кальция. Входит в состав глиноземистого и высокоглиноземистого цемента, а также алюминотермических шлаков от производства безуглеродистого феррохрома, металлического хрома и других металлов.

В природе найден в 1963 г. в Майене (ФРГ) в контактово-метаморфических породах, соответствующих санидинитовой фации (температура 600—1000 °С, давление, близкое к нормальному), совместно с ларнитом, геленитом, кальцитом, волластонитом, гроссуляром, магнетитом, шпинелью, этtringитом, афвиллитом, портландитом и другими минералами. По месту первой находки природный кубический $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ назван майенитом. Практического значения не имеет.

Помимо кубической, устойчивой в технических продуктах, известна метастабильная ромбическая модификация $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, имеющая: $N_g=1,692$; $N_p=1,687$; ($N_g-N_p=0,005$), зеленую или фиолетовую окраску, четкий плеохроизм. Образуется в глиноземистом плавном цементе и шлаках в восстановительной среде. По физико-химическим свойствам аналогична кубической форме.

Моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Содержит 35,4 % CaO и 64,6 % Al_2O_3 . Сингония моноклинная. Пр. гр. $P2_1/n$. Параметры эл. яч.: $a_0=8,70$; $b_0=8,10$; $c_0=15,21$. Р. д. 4,66; 2,98; 2,96; 2,53; 2,50; 2,42; 2,19; 1-0896.

Физические и химические свойства. Тв. 5. Микротвердость 6000 МПа. Сп. сов. по призме. Кристаллы призматической, таблитчатой, волокнистой форм, иногда псевдогексагональные двойники. $N=1,663$; $Np=1,643$; $Nm=1,655$; $Ng-Np=0,020$. Двусный отрицательный, $2V=36^\circ$

Т. пл. 1600°C (конгруэнтно). Легко растворяется в HCl. В дисперсном состоянии гидратируется и гидролизуется с образованием гидроалюминатов кальция и гидраргиллита.

Синтез и применение в технике. Образуется при спекании и плавлении известково-алюминатных композиций. В системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ при любом соотношении компонентов моноалюминат кальция является первичной фазой в продуктах пирогенного синтеза (при температурах менее 1550°C).

$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ — минеральная основа глиноземистого цемента. Входит в состав высокоглиноземистого цемента, алюминотермических шлаков и неметаллических включений стали.

В природе не найден.

Диалюминат кальция $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Содержит 21,5% CaO и 78,5% Al_2O_3 . Сингония моноклинная. Пр. гр. $C2/c$. Параметры эл. яч.: $a_0=12,90$; $b_0=8,88$; $c_0=5,45$; $\beta=107,0^\circ$ Р. д. 4,44; 2,61; 2,06; 2,00; 1,87; 1,37; 7-82. Известна также метастабильная ромбическая модификация.

Физические и химические свойства. Тв. 6,5. Микротвердость 8500 МПа. Пл. 2,86—2,88. Сп. несов. по призме. $Ng=1,652$; $Nm=1,618$; $Np=1,617$; $Ng-Np=0,035$. Очень характерна кристаллизация в виде ромбических призм и высокие тона интерференции. $R_{\text{ср}}\approx 6,3\%$. Бесцветен.

Т. пл. $1760-1785^\circ\text{C}$ (с разложением). В дисперсном состоянии гидратируется в горячей воде с высокой скоростью с образованием гидроалюминатов кальция и гидраргиллита. Растворяется в неорганических кислотах.

Синтез и применение в технике. Получают спеканием и плавлением стехиометрических смесей глинозема и извести. Является минеральной основой огнеупорного высокоглиноземистого цемента, входит в состав алюминотермических шлаков и неметаллических включений в стали.

В природе не найден, но образование его в земной коре не исключено.

Гексаалюминат кальция $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$. Содержит 8,4% CaO и 91,6% Al_2O_3 . Ранее это соединение называли β -глиноземом кальциевым. Сингония гексагональная. Пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$. Параметры эл. яч.: $a_0=5,53$; $c_0=21,85$. Р. д. 1,39; 2,48; 2,11; 7-85.

Физические и химические свойства. Пл. 3,54—3,80. Тв. 8. Микротвердость 15000—18000 МПа. Т. пл. 1850°C (с разложением). Сп. сов. по $\{10\bar{1}0\}$ и $\{0001\}$. Блеск стеклянный.

Чистый гексаалюминат кальция бесцветен, монокристаллы прозрачные, $No=1,757$; $Ne=1,750$; $No-Ne=0,007$. Интерференционная окраска серая. При высоких температурах электропроводен. Образует кристаллы гексагональной формы: призмы,

базальные пластинки. В полиминеральных технических продуктах $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ обычно содержит изоморфную примесь оксидов хрома, титана и железа, окрашивающих соединение соответственно в розовый, синий (зеленовато-синий) и бурый цвет. Окрашенные разновидности имеют плеохроизм и N_0 до 1,790 и N_e до 1,780. Химически устойчив к кислотам и щелочам. Растворяется в смеси H_2SO_4 и H_3PO_4 при нагревании. С водой не взаимодействует.

Синтез и применение в технике. В больших объемах гексаалюминат кальция получают при алюминотермическом производстве металлов и сплавов. Входит в состав некоторых сварочных и рафинировочных шлаков, а также высокоглиноземистого цемента. Наличие $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ в последнем нежелательно, так как гидравлическая инертность этого соединения снижает вяжущие свойства цемента. Используют в качестве огнеупорного материала и специальной электропроводной керамики.

Подгруппа шпинелей

К подгруппе шпинелей относятся соединения кубической системы с общей формулой AB_2O_4 или $A(AB)O_4$, где A — Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} ; B — Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{4+} .

В зависимости от состава преобладающего трехвалентного и четырехвалентного катиона различают: глиноземистые (алюмошпинели); железистые (феррошпинелиды), хромистые (хромшпинелиды); титанистые (титаношпинелиды) и ванадиевые (ванадошпинелиды). Пр. гр. $Fd\bar{3}m$.

В подгруппе шпинелей широко проявляется изоморфизм среди трехвалентных и особенно двухвалентных катионов.

Эл. яч. шпинелей состоит из 8 молекул и содержит 32 аниона кислорода в узлах плотной кубической упаковки. Из 96 промежутков плотнейшей упаковки 64 — тетраэдрических и 32 — октаэдрических. Различают шпинели с нормальной и обращенной (инверсионной) структурой. В шпинелях с нормальной структурой 8 тетраэдрических пустот эл. яч. заполнены двухвалентными катионами A , 16 октаэдрических пустот — трехвалентными катионами B .

В эл. яч. шпинели с обращенной структурой 8 тетраэдрических позиций заполнены трехвалентными катионами B , а из 16 октаэдрических пустот половина занята катионами B и половина — двухвалентными катионами A . Искусственные шпинели (шпинелиды) имеют чаще всего нормальную структуру: алюмошпинели, хромшпинелиды и некоторые феррошпинелиды (ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4).

Обращенную структуру имеют практически все феррошпинелиды: магнетит, магнезиоферрит, ферриты кобальта, никеля, марганца и др. Обращенную структуру также имеют шпинели, содержащие четырехвалентный катион: ортотитанаты $A_2\text{TiO}_4$, ортогерманаты $A_2\text{GeO}_4$, ортостаннаты $A_2\text{SnO}_4$, где A — двухвалентный катион.

Структуру шпинели имеют также некоторые сложные сульфиды AB_2S_4 , где A — Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ; B — Co^{3+} , Ni^{3+} , Cr^{3+} (добреелит, линнеит, полидимит и др.).

Среди большой группы искусственных шпинелей имеются соединения, в которых позиции A занимают шестивалентные катионы, а B — одно- и двухвалентные, например $MOLi_2O_4$.

Физико-химические свойства некоторых распространенных в технике искусственных шпинелей приведены в табл. 15. Ниже рассмотрены специфические особенности синтетических минералов подгруппы шпинели.

Шпинель $MgAl_2O_4$. Образует непрерывные твердые растворы с $FeAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$ и др. Структура нормальная. Р. д. 2,44; 2,02; 1,43; 5-0672. Пл. 3,55. Весьма характерны кристаллы октаэдрической формы и двойники по $\{111\}$ и $\{211\}$.

Окраска варьирует от бесцветной до яркоокрашенной различных тонов в зависимости от содержания в твердом растворе оксидов переходных металлов, являющихся хромофорами. От других минералов подгруппы отличается минимальными значениями параметра эл. яч., плотности, коэффициентов преломления и отражения, магнитных и электрических свойств.

Показатели физических свойств аддитивно зависят от концентрации примесей переходных металлов. В кислотах и щелочах не растворяется.

Синтез шпинели в технике осуществляют различными способами: реакционным пиролизом из дисперсных порошков, кристаллизацией из расплава, раствора — расплава, газовой фазы. Монокристаллы выращивают методами Вернейля и раствора — расплава.

По распространенности в технических минеральных продуктах и экономическому значению шпинель входит в число десяти наиболее важных искусственных минералов. Она применяется для изготовления высокоогнеупорных изделий, электротехнической керамики, стойких керамических красок, кислотоупоров и др. Шпинель широко распространена в металлургических и топливных шлаках, продуктах обжига легкоплавких глин, хлоритов, слюд, а также в виде неметаллических включений в стали. Окрашенные прозрачные разновидности используют в ювелирном деле («благородная» шпинель).

В природе шпинель встречается преимущественно в контактово-метасоматических образованиях, но промышленных месторождений не образует.

Магнетит $FeFe_2O_4$. Имеет обращенную шпинельную структуру. Образует твердые растворы с $MgFe_2O_4$, $MgCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $Mn \times Fe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CoFe_2O_4$ и другими шпинелидами. Твердые растворы с $MgAl_2O_4$ при охлаждении претерпевают распад. По данным Д. Бенарда, растворение MnO в магнетите вызывает увеличение a_0 до 8,50 (при концентрации оксида марганца 60 % мольной доли). Растворение NiO в магнетите, наоборот, приводит

Таблица 15. Физико-химические свойства искусственных

Название	Формула	Массовая доля $RO \cdot R_2O_3$, %
Шпинель	$MgAl_2O_4$	28,4/71,6
Магнетит	$FeFe_2O_4$	31,0/69,0
Магнезиоферрит	$MgFe_2O_4$	20,15/79,85
Магнезиохромит	$MgCr_2O_4$	20,8/79,2
Хромит	$FeCr_2O_4$	32,0/68,0
Герцинит	$FeAl_2O_4$	41,34/58,66
Ганит	$ZnAl_2O_4$	44,39/55,61
Глиноземная шпинель	$AlAl_2O_4$	29,6/70,4
Галаксит	$MnAl_2O_4$	41,0/59,0
Ортотитанат магния	Mg_2TiO_4	50,0/50,0

шпинелей

Параметр, $a_0 \cdot 10^{-10}$ м	N/R ,	Температура плавания, °С	Твердость по шкале Мооса (в числителе), микротвердость (в знаменателе), МПа
8,080	1,718/7,2	2135	<u>8,0</u> 14 000—15 000
8,370	2,42/21,0	1590 (с разлож.)	<u>5,5—6,0</u> 5250—5600
8,366	2,37/19,0	1750 (с разлож.)	<u>6,0—6,5</u> 7500—9600
8,316	1,90/12,0	2330	<u>5,5—6,0</u> 7500—8000
8,344	2,12/12,0	1850—2180	<u>6,5—7,0</u> 12 000
8,11—8,12	1,800/10,0	1440 (с разлож.)	<u>7,5—8,0</u> 14 700—51 400
8,080	1,805/8,0	1950	<u>7,5—8,0</u> 14 900—16 000
7,915	1,780/7,8	1980—1990	<u>9,0</u> 20 000
8,170	1,923/9,1	1560	7,5—8,0
8,474	1,969/9,6	1732	<u>6,5—7,0</u> 13 000

к уменьшению a_0 до 8,33 при той же концентрации оксида никеля. Р. д. 2,53; 1,48; 2,97; 7-322. Пл. 5,175.

По многим *физико-химическим свойствам* коренным образом отличается от $MgAl_2O_4$. Магнетит имеет высокий параметр эл. яч., коэффициенты преломления и отражения, минимальную твердость, температуру плавления и химическую устойчивость к различным реагентам.

Наряду с идиоморфными кристаллами в виде кубов, октаэдров и их комбинаций, магнетит в технических продуктах часто образует зернистые агрегаты, округлые, дендритные и скелетные индивиды, а также сплошные массы и дисперсные порошки. Сп. не имеет. Отдельность по {111}. Цвет черный. Блеск металлический. Непрозрачен (кроме тончайших пластинок).

Обладает полупроводниковыми и ферромагнитными свойствами: $\rho = 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см (20 °С), $\chi = 100-600 \cdot 10^3$ ед. СИ. Точка Кюри ~ 580 °С. Легко растворяется в HCl. С бурой и содой сплавляется в зеленое стекло. При нагревании на воздухе при 200—250 °С окисляется и превращается в $\gamma\text{-Fe}_2O_3$ (маггемит).

Синтез и применение в технике. Легко образуется при окислении железа и стали при высокотемпературном нагреве. Совместно с гематитом, маггемитом и вюститом входит в состав окалины на поверхности стали.

Магнетит вместе с гематитом слагает минеральную основу синтезированного железорудного сырья: агломерата, окатышей и других продуктов спекания природных руд и концентратов. Пирит и другие сульфиды в результате окислительного обжига превращаются в конечном итоге в магнетит.

Магнетит является составляющей ферритной керамики, большинства металлургических и топливных шлаков, каменного литья, металлургических пылей, шламов и ряда других полиминеральных технических продуктов.

По экономическому значению и современным объемам производства искусственный магнетит входит в число десяти наиболее важных синтетических минералов.

Магнезиоферрит $MgFe_2O_4$. По современным представлениям, состав соответствует формуле $1,02 MgO \cdot Fe_2O_3$. Образует непрерывные серии твердых растворов с ферритами марганца, цинка, никеля и магнетитом. Твердый раствор с магнетитом получил название магномагнетита.

Имеет структуру обращенной шпинели, степень обращенности и физико-химические свойства соединения зависят от режима термической обработки. Р. д. 2,74; 2,10; 1,70; 8-479.

По многим физическим, химическим и оптическим свойствам приближается к магнетиту. Идиоморфные кристаллы в виде октаэдров встречаются редко, в основном образуются при росте из газовой фазы. Обычно в виде изометричных и округлых зерен формируют плотные агрегаты.

Цвет черный. Слабо просвечивает в тонких срезах красновато-коричневыми оттенками. В отраженном свете слабые внутренние

рефлексы буровато-красные. Электропроводен, ферромагнитен. Точка Кюри 320—350 °С. Пл. 4,51. Тв. 5,0.

В кислотах при нормальной температуре не растворяется. При нагревании медленно реагирует с концентрированными HCl и HF.

Синтез и применение в технике. Образуется в больших количествах при производстве и применении магнезиальных, магнезиально-шпинелидных и магнезиально-силикатных огнеупорных и керамических материалов и изделий. Кристаллизуется из металлургических расплавов. Входит в состав основных шлаков и неметаллических включений в металлах и сплавах, выплавленных в печах с магнезиальной футеровкой.

В природе встречен в незначительном количестве в вулканогенных, гидротермальных и контактово-метасоматических образованиях. Практического значения природный магнезиоферрит не имеет.

Магнезиохромит $MgCr_2O_4$. Образуется твердые растворы с $FeCr_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$ и другими шпинелями. Растворение алюмошпинелей сопровождается уменьшением параметра эл. яч., показателя преломления и коэффициента отражения. Р. д. 2,49; 1,47; 1,59; 9-353 и 2,84 (9); 2,42 (10); 1,42 (10).

Пл. 4,39. Цвет компактного материала темно-серый с коричневым оттенком. В проходящем свете прозрачный, окраска от зеленовато-серой до зеленовато-бурой. Немагнитен, при нормальной температуре — диэлектрик. В кислотах не растворяется.

Синтез и применение. Для получения магнезиохромита используют водорастворимые соли магния и хрома, а также природный магнезит, хромитовую руду или оксид хрома.

Синтез осуществляют спеканием или плавлением, а также (малых объемов вещества) кристаллизацией из паров.

Магнезиохромит совместно с $FeCr_2O_4$ и периклазом является минеральной основой магнезиально-шпинелидных огнеупоров, мировое производство которых исчисляется миллионами тонн.

В природе встречается в виде твердого раствора с хромитом $(Mg, Fe)Cr_2O_4$, называемым магнохромитом. Магнохромит совместно с другими природными хромшпинелидами представляет собой главную фазовую составляющую хромитовых руд, имеющих важное экономическое значение.

Герцинит $FeAl_2O_4$ — единственное химическое соединение в системе $FeO-Al_2O_3$. При высоких температурах образует непрерывные твердые растворы с $FeFe_2O_4$, $FeCr_2O_3$ и другими шпинелями. Имеет нормальную шпинельную структуру. Р. д. 2,45 (10); 1,57 (5); 1,43 (7); 3-0894.

Пл. 4,39. Цвет черный. В проходящем свете зеленовато-серый до черного. Зеленую окраску скрывает недостаточная прозрачность частиц. Слабо магнитен. Часто находится в виде выделений (из твердого раствора) в магнетите.

Синтез и применение в технике. Образуется при производстве и применении алюмосиликатных огнеупоров, входит в состав некоторых шлаков и неметаллических включений в стали. Основ-

ные способы получения: реакционное спекание из смеси глинозема и гематита при 800—1300 °С, кристаллизация из расплава, парофазный синтез.

В природе встречается редко, главным образом в виде мелких включений в минералах.

Ганит $ZnAl_2O_4$. Имеет структуру нормальной шпинели. Р. д. 2,44; 2,86; 1,43; 5-0669. Образует непрерывную серию твердых растворов с $MgAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$ и другими алюмошпинелями. Пл. 4,66. Окраска и ее интенсивность определяются концентрацией оксидов железа, чаще всего зеленая или синяя. Люминесценция в катодных лучах светло-голубая.

Синтез и применение в технике. Для синтеза используют способы реакционного спекания (для специальной керамики), кристаллизации из раствора — расплава (метод флюса), выращивания из расплава методами Вернейля и Чохральского.

Используют для получения диэлектрической керамики, в электронном и оптическом приборостроении. Яркоокрашенные кристаллы применяют в ювелирном деле.

Глиноземная шпинель $AlO \cdot Al_2O_3$. Впервые открыта в 1957 г. Н. Е. Филоненко. Основные свойства приведены в табл. 17.

По оптическим свойствам отличается от $MgAl_2O_4$ более высокими коэффициентами преломления и отражения. Не растворяется в кипящих растворах кислот и щелочей. При прокаливании на воздухе при 1600 °С медленно окисляется и переходит в корунд.

Образуется в результате прямого карботермического восстановления корунда: $3Al_2O_3 + C \rightarrow 2[AlO \cdot Al_2O_3] + CO \uparrow$.

Находится в виде включений в электрокорунде и алюминиевых сплавах. Иногда встречается в виде неметаллических включений в стали, раскисленной алюминием.

Подгруппа ферритов кальция

В этой подгруппе рассмотрим соединения $CaO_3Fe_2O_3$, $2CaO \cdot Fe_2O_3$ и $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, имеющие наиболее широкое распространение в технике.

Монокальциевый феррит $CaO \cdot Fe_2O_3$. Содержит 26 % CaO и 74 % Fe_2O_3 . Сингония ромбическая. Параметры эл. яч.: $a_0=9,23$; $b_0=10,70$; $c_0=3,02$. Р. д. 2,66; 2,52; 1,51; 8-100.

Физические и химические свойства. Пл. 4,53. Тв. 6,0. Микротвердость 690—818 кгс/мм². Т. пл. 1216 °С (с разложением). Полупрозрачный, иногда прозрачный. Цвет в параллельных и скрещенных николях ярко-красный (как у гематита). Плеохроизм в красных тонах. $Ng=2,465$; $Np=2,345$; $Ng-Np=0,12$. $R=19-21$ %. В отраженном свете цвет светло-серый. В темном поле видны красные внутренние рефлексии. От гематита отличается меньшими значениями Ng , Np и R .

Может содержать в твердом растворе до 10 % $CaO \cdot Al_2O_3$. В этом случае $Ng=2,25$; $Np=2,13$.

В воде не гидратируется. Растворяется в HCl .

Синтез и применение в технике. Образуется при твердофазном пирогенном синтезе из смеси извести и оксидов железа при 1000—1200 °С. Кристаллизуется из железисто-силикатных металлургических расплавов при температуре менее 1200 °С в виде призматических и игольчатых кристаллов совместно с высокоизвестковыми силикатами.

Входит в состав железорудных агломератов, окатышей и железистых цементов.

В природе не встречается.

Двухкальциевый феррит $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Содержит 41,2 % CaO и 58,8 % Fe_2O_3 . Сингония ромбическая. Параметры эл. яч.: $a_0 = 5,32\text{—}5,59$; $b_0 = 14,63\text{—}14,77$; $c_0 = 5,25\text{—}5,58$.

Физические и химические свойства. Пл. 4,01—4,06. Тв. 6,5. Микротвердость 7700—9250 МПа. Прозрачный, окраска варьирует от желто-бурой до красновато-коричневой и темной. Иногда полупрозрачный. Двусосный положительный. $Ng = 2,29$; $Np = 2,22$; $Ng - Np = 0,090$.

В отраженном свете по отношению к «R0-фазе», шпинелидам и периклазу имеет отрицательный рельеф. $R = 17 \div 18$ %. Окраска в темном поле красно-бурая или коричневая, четкий эффект анизотропии. Т. пл. 1436 °С (с разложением). Растворяется в кислотах. Образует твердые растворы с алюминатами кальция. Может содержать в твердом растворе до 1,0 % MgO и 4,8 % Cr_2O_3 . В отличие от $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ обладает гидравлической активностью.

Синтез и применение в технике. Образуется во многих технических минеральных продуктах, содержащих известь и оксиды железа и подвергавшихся спеканию или плавлению. Входит в качестве фазовой составляющей в синтезированное железорудное сырье (окатыши, агломераты), железистых шлаков, цементов, известковых огнеупоров, футеровки сталеплавильных печей и т. д. Часто встречается в виде неметаллических включений в стали.

В природе открыт в 1984 г. в горелых породах угольных шахт Б. В. Чесноковым и назван сребродольским.

Браунмиллерит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Содержит 46,1 % CaO, 20,9 % Al_2O_3 и 33,0 % Fe_2O_3 . Структурная формула $\text{Ca}_2[\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24}][\text{Al}_{0,76}\text{Fe}_{0,24}]\text{O}_5$. Фактически является твердым раствором в бинарной системе $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—}2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Сингония ромбическая. Пр. гр. *Imma*. Параметры эл. яч.: $a_0 = 5,34$; $b_0 = 14,50$; $c_0 = 5,58$. Р. д. 7,24 (50); 2,77 (80); 2,63 (100); 1,92 (80).

Физические и химические свойства. Пл. 3,77. Тв. 5,5. Цвет коричневый и бурый. $Ng = 2,04$; $Nm = 2,01$; $Np = 1,96$ (671 нм). $Ng - Nm = 0,080$. Оптически отрицательный, двусосный, $2V = 75^\circ$. Прозрачный, цвет желто-бурый, коричневый. В проходящем свете отчетливый плеохроизм: Ng — желто-коричневый, Np — коричневый. $R = 12$ %. Т. пл. 1415 °С (конгруэнтно).

Наиболее характерная форма кристаллов: удлиненные призмы, иглоподобные индивиды, иногда двойники и зернистые агрегаты.

Установлена растворимость в соединении MgO (1,5 %), TiO_2 , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 и CaO.

Обладает высокой гидратационной активностью. Растворяется в кислотах и щелочах.

Синтез и применение в технике. Образуется при спекании и плавлении известково-железистых и известково-глинистых смесей. Входит в состав портландцементного клинкера, сталеплавильных шлаков, основных огнеупоров до и после эксплуатации в мартеновских, электродуговых печах и конвертерах.

В природе открыт в 1964 г. Г Хентшелем в виде включений в мергелистом известняке вблизи Майена (ФРГ). Практического значения природный браунмиллерит не имеет.

Подгруппа титанатов

В этой подгруппе существенное значение для техники имеют титанаты щелочно-земельных металлов, а также титалит и аносовит.

Титанат кальция (перовскит) CaTiO_3 . Содержит 40,5 % CaO и 59,5 % TiO_2 . Сингония ромбическая. Пр. гр. *Rcmm*. Параметры эл. яч.: $a_0=5,38$; $b_0=7,64$; $c_0=5,44$. Р. д. 3,81; 2,70; 1,91; 1,56; 9-365.

Физические и химические свойства. Пл. 3,95—4,09. Тв. 5,5—6,0. Микротвердость ~ 9000 МПа. Сп. несов. по {100}. Цвет в макрообразцах темный, блеск полуметаллический и алмазный. Природа примесей, а также степень окисления титана и примесного хрома вызывают появление различной окраски: красной, розовой, желтой, оранжевой, синей, голубой, зеленой и др.

Двуосный, оптически положительный. $N_{\text{ср}}=2,29—2,38$. Двупреломление низкое. Интерференционная окраска серая. $R=16,6\%$ (535 нм); 19,0 (589 нм), 18,8 (671 нм). В отраженном свете имеет светло-серую окраску, отчетливые внутренние рефлексии. Травление HF позволяет выявить зональное полисинтетическое двойникование. Границы двойников параллельны граням кристаллов и наблюдаются также в проходящем поляризованном свете вследствие аномальной анизотропии. Кристаллы обычно кубической формы, в зернистых агрегатах — полиэдрические индивидуи.

В кислотах и щелочах практически не растворим даже при нагревании.

Синтез и применение в технике. Образуется при реакционном спекании и плавлении стехиометрических смесей оксидов титана и кальция. Исходный материал для изготовления перовскитовой электрокерамики. Входит в состав титановых шлаков и титаносодержащих огнеупоров и абразивов. Встречается в виде неметаллических включений в стали.

В природе как аксессуарный минерал встречается в магматических и контактово-метаморфических породах, промышленных месторождений не образует.

Титанат бария BaTiO_3 . Содержит 65,74 % BaO и 34,26 % TiO_2 . Известны четыре полиморфные модификации: 1) ромбоэдрическая (тригональная), устойчивая при температуре ниже -90°C ; 2) ромбическая, существующая в интервале температур -90° до

+5 °С; 3) тетрагональная, стабильная в интервале 5—120 °С; 4) кубическая, устойчивая выше 120 °С.

Тетрагональная форма имеет следующие параметры эл. яч.: $a_0=3,986$; $c_0=4,026$. Р. д. 2,83; 2,31; 2,00; 5-0626.

Физические и химические свойства. Пл. 5,7—5,9. Тв. 5,5. Т. пл. 1615 °С. Сп. несов. по {001}. Цвет желтый, коричневый, серый до черного. Полупрозрачный до непрозрачного. $N_o=2,49$; $N_e=2,37$; $N_o-N_e=0,120$. $R=18\%$. Иногда изотропен или со слабым дву-преломлением.

Обладает высоким пьезо- и сегнетоэлектрическими свойствами. $\epsilon_{20^\circ C} = 1000-1800$. Растворяется в HCl, HF, H₂SO₄ при нагревании.

Синтез и применение в технике. Синтезируют путем обжига смеси оксида или карбоната бария и диоксида титана при 1300—1360 °С в слабоокислительной среде. Широко используются для производства пьезо- и сегнетокерамики, применяемой в электронной технике.

В природе не встречается.

Тиалит Al₂O₃·TiO₂. Содержит 56,07 % Al₂O₃ и 43,93 % TiO₂. Сингония ромбическая. Известны две модификации: низкотемпературная (β -Al₂TiO₅) и высокотемпературная (α -Al₂TiO₅) с температурой превращения 1820 °С. β -Al₂TiO₅ имеет структуру типа псевдобрукита с параметрами эл. яч.: $a_0=9,46$; $b_0=3,60$; $c_0=9,65$. Р. д. 2,66; 1,60; 4,74; 9-252.

Физические и химические свойства. Пл. 3,68. Тв. 7—7,5. Сп. сов. Оптические свойства модификаций приведены в табл. 16.

Является высокоогнеупорным соединением. Т. пл. 1860—1890 °С (без разложения). Характерна высокая анизотропия к.л.т.р.: $\alpha_a=+11,8 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_b=+19,4 \cdot 10^{-6}$; $\alpha_c=-2,6 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹.

При комнатной температуре медленно растворяется в H₂SO₄.

Таблица 16. Оптические свойства титаната алюминия

Модификация	Форма кристаллов	N_g	N_m	N_p	$2V$
α -Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	Таблицы Призмы	1,93	1,91	1,89	~90°
β -Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	Таблицы Иглы	1,99	1,97	1,95	Большой

Модификация	Дву-прелом-ление	Цвет	Спайность	Погасание	Оптический знак
α -Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	0,04	Бесцветный	Сов. N_p	Прямое	?
β -Al ₂ O ₃ ·TiO ₂	0,04	Голубой плеохроичный	Сов. N_p	Прямое	Отрицательный

Синтез и применение в технике. Обычно получают путем реакционного спекания стехиометрической смеси дисперсных порошков, предварительно подвергнутых прессованию, при температуре 1600—1750 °С. Кристаллизуется из расплава при быстром его охлаждении.

Используют для получения термостойких огнеупорных и керамических материалов. Иногда входит в состав легированных корундовых материалов.

В природе не встречается.

Фабулит SrTiO_3 . Содержит 56,46 % SrO и 43,54 % TiO_2 . Сингония кубическая. Параметр эл. яч.: $a_0=3,90$. Р. д. 2,76; 1,95; 1,59; 5-0634.

Физические свойства. Пл. 5,13. Тв. 6,5. Т. пл. 2040 °С. $N=2,41$ (589 нм). Дисперсия 0,190. Обладает бриллиантовой игрой света. При комнатной температуре устойчив к кислотам и щелочам.

Окраска зависит от состояния структуры и природы изоморфных примесей-хромофоров: желтая, красная, синяя, голубая. Бездефектные чистые монокристаллы бесцветные со слабым голубоватым оттенком.

Синтез и применение. Монокристаллы получают методом Вернейля. С целью снятия внутренних напряжений монокристаллы отжигают в струе кислорода. Используют для изготовления ювелирных изделий в качестве заменителя (имитация) алмаза.

В природе не встречается.

Аносвит Ti_3O_5 . Содержит 64,24 % Ti и 35,76 % O . Сингония ромбическая. Параметры эл. яч.: $a_0=3,747$; $b_0=9,465$; $c_0=9,715$. Р. д. 3,46; 2,70; 1,85; 9-309.

Физические свойства. Пл. 4,21—4,30. Тв. 7,5. Микротвердость 11 000—15 000 МПа. Цвет темный. Непрозрачен. $Ng=2,32$; $Np=2,19$; $Ng-Np=0,13$.

Т. пл. 1915 °С. Обладает полупроводниковыми свойствами.

Синтез и применение. Аносвит представляет собой минеральную составляющую титановых шлаков, нормального и титанистого электрокорунда. Образуется при частичном восстановлении диоксида титана. Является примесью в абразивном электрокорунде.

В природе не встречается.

Оксидные соединения сложного состава

Иттрий-алюминиевый гранат (ИАГ) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Содержит 57,05 % Y_2O_3 , 42,95 % Al_2O_3 . Сингония кубическая. Пр. гр. $Ia\bar{3}d$. Параметр эл. яч.: $a_0=12,007$. Р. д. 2,69; 1,67; 4,89; 8-178.

Физические и химические свойства. Пл. 4,55. Тв. 6,5—7. Блеск алмазный. $N=1,834$. Дисперсия (N) = 0,028—0,038. $R=8,5$ %. Сп. несов. Прозрачный. Бесцветный или окрашен в различные цвета: зеленый, розовый, желтый, синий и т. д.

Т. пл. 1930 °С (конгруэнтно). Образует твердые растворы со спессартином, альмандином и другими обычными (силикатными) и лантанидно-алюминиевыми гранатами.

При комнатной температуре в кислотах и щелочах не растворяется.

Синтез и применение в технике. Синтезируют путем реакционного спекания ($T=1500-1700^\circ\text{C}$) дисперсных предварительно спрессованных порошков. Монокристаллы выращивают способами Вернейля, Чохральского, зонной плавки в закрытом контейнере, раствора — расплава. Монокристаллы применяют в лазерной и электронной технике, а также широко используют для изготовления ювелирных изделий. В ограненном виде внешне похож на бриллиант. Ювелирный ИАГ также называют гранатитом.

В природе не встречается.

Гюггенит $5\text{CuO} \cdot 2\text{MgO}$. Содержит 83,15 % CuO и 16,15 % MgO . Сингония ромбическая. Параметры эл. яч.: $a_0=3,993$; $b_0=6,375$; $c_0=9,335$ (по В. М. Устьянцеву).

Физические и химические свойства. Пл. 5,02. Тв. 4,5. R 589 нм $R_g=27,0\%$, $R_p=12\%$, $R_m=15\%$. Плеохроизм: N_g — темно-коричневый; N_m — желто-коричневый; N_p — зеленовато-желтый. Прозрачный. Блеск алмазный до полуметаллического. К.л.т.р. $13,6 \cdot 10^{-6}$ градус $^{-1}$.

На воздухе устойчив до температуры 1045°C , выше которой распадается на куприт и периклаз. В окислительной среде образует твердые растворы с CuO с показателями преломления: $N_g=2,34-2,43$; $N_p=2,07-2,15$. Плотность при этом составляет $5,02-5,47$.

При температурах выше 900°C обладает высокой электропроводностью, при комнатной температуре — диэлектрик.

В восстановительной среде разлагается при 200°C .

Синтез и применение в технике. Образуется в смесях оксидов магния и меди при нагревании на воздухе при температуре $900-950^\circ\text{C}$.

Входит в состав медного штейна, а также магниальной футеровки медеплавильных конвертеров, отражательных и анодных печей. Представляет интерес для изготовления специальной электрокерамики.

Хромит меди $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Содержит 48,49 % Cu_2O и 51,51 % Cr_2O_3 . Сингония тригональная. Пр. гр. $R\bar{3}m$. Параметры эл. яч.: $a_0=2,99$; $c_0=17,04$; Р. д. 2,86; 2,51; 2,24; 1,51.

Физические и химические свойства. Пл. 5,54. Прозрачный. Блеск алмазный. $N_o=2,69$; $N_e=2,51$. Плеохроизм: N_o — оранжевый; N_e — зеленый. Сильное двуотражение. $R_o=28\%$; $R_e=23\%$. Микротвердость 6800 МПа. Т. пл. 1700°C .

Образует твердые растворы с $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Форма кристаллов: преимущественно короткие призмы и псевдогексагональные пластинки.

Синтез и применение в технике. Образуется при обжиге дисперсных смесей Cu_2O и Cr_2O_3 . Часто встречается в магниально-шпинелидных огнеупорах после эксплуатации в медеплавильных печах. Входит в состав шлаков цветной металлургии. Применя-

ется в качестве катализатора в химической промышленности.

В природе найден в 1968 г. в Меруме (Гайана) в россыпи и назван макконелитом. Очень редкий минерал.

Делафоссит $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Содержит 47,26 % Cu_2O и 52,74 % Fe_2O_3 . Сингония тригональная. Пр. гр. $R3m$ Р. д. 2,86; 2,51; 2,24; 1,51; 1,44. Образует непрерывную серию твердых растворов с $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

Физические и химические свойства. Пл. 5,50. Тв. 5,5. Микротвердость 5800 МПа. Цвет черный. Блеск полуметаллический. $R=22,2-24,0$ %. В отраженном свете окраска светло-серая с розоватым оттенком. Двупреломление слабое. Характерна игольчатая и длиннопризматическая форма кристаллов. Растворяется в HCl .

Синтез в технике. Образуется при обжиге дисперсных смесей оксидов меди и железа при температурах более 900°C , а также кристаллизуется из расплава.

Входит в состав медеплавильных шлаков и специальной ферритной электрокерамики.

В природе встречается редко, в основном в зоне окисления меднорудных месторождений.

Алюминат натрия NaAlO_2 . Содержит 37,80 % Na_2O и 62,20 % Al_2O_3 . Известны две модификации: низкотемпературная тетрагональная или ромбическая (?) (параметры эл. яч.: $a_0=12,38$; $c_0=13,40$) и высокотемпературная кубическая ($a_0=12,72$ при 600°C). Температура полиморфного превращения 470°C . Р. д. 2,59; 2,54; 2,93; 2-0985.

Физические и химические свойства. Пл. 2,69. Т. пл. $\sim 1600^\circ\text{C}$. Бесцветный, прозрачный. По данным А. Винчелла, $N_g=1,580$; $N_t=1,575$; $N_p=1,566$, $N_g-N_p=0,014$. Оптически двухосный, $2V=38^\circ$ Кристаллы имеют полисинтетические двойники.

Легко растворяется в воде. Обладает способностью гидратироваться с образованием гидроалюмината натрия $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

При длительном воздействии высоких температур переходит в $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, а затем при полном испарении Na_2O превращается в корунд.

Синтез и применение в технике. Получают в больших количествах при спекании боксита и нефелина с известью при $1200-1300^\circ\text{C}$. Взаимодействие нефелина с известью происходит согласно реакции $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 4\text{CaO} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 2[2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2]$.

Является ценным промежуточным продуктом при производстве глинозема из нефелина и другого сырья.

Применяется для очистки воды, в бумажной, текстильной и химической промышленности.

В природе не встречается.

Хромит кальция $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Содержит 27,0 % CaO и 63,0 % Cr_2O_3 . Имеет две модификации: низкотемпературную β - CaCr_2O_4 ромбической сингонии и высокотемпературную α - CaCr_2O_4 , относящуюся к тетрагональной или гексагональной системе. β -

CaSr_2O_4 имеет параметры эл. яч.: $a_0=9,03-9,07$; $b_0=10,58-10,61$; $c_0=2,96-2,99$. Кристаллы двухосные положительные, $Ng=2,33$; $Np=2,18$. Плеохроизм: по Ng — темно-зеленый; по Np — светло-зеленый, Р.д. 5,51; 2,76; 2,29; 9-151. α - CaSr_2O_4 имеет параметры эл. яч.: $a_0=11,67$; $c_0=11,07$. Одноосный отрицательный. $Ng=2,18$; $Np=1,87$. Плеохроизм аналогичен β -модификации. Сп. несов. по призме. Т. пл. 2130—2170°. Температура полиморфного превращения $\sim 1600^\circ\text{C}$.

Синтез и применение в технике. Образуется при обжиге дисперсных смесей CaO и Sr_2O_3 при температуре более 1200°C . Кристаллизуется из хромоизвестковых расплавов. При длительном воздействии умеренных температур (менее 1050°C) в окислительной среде переходит в оксихромит кальция.

Входит в состав хромодоломитовых огнеупоров и металлургических шлаков. Иногда встречается в портландцементном клинкере.

Класс 2.2. Оксиды неметаллов

Искусственные минералы кремнезема

Диоксид кремния (кремнезем) образует ряд полиморфных модификаций, устойчивых при определенных температурах и давлениях. Основными элементами структуры всех минералов кремне-

Таблица 17. Свойства искусственных минералов группы кремнезема

Минерал	Модификация и ее названия	Температура стабильности при атмосферном давлении, С	Сингония	Плотность, $\text{кг м}^{-3} \cdot 10^{-3}$
Кварц	β -, низкотемпературная	<573	Тригональная	2,655
Кварц	α -, высокотемпературная	573—870	Гексагональная	2,52
Кристобалит	β -, низкотемпературная	<240	Тетрагональная	2,27—2,32
Кристобалит	α -, высокотемпературная	270—1713	Кубическая	2,22
Тридимит	γ -, низкотемпературная	<117	Ромбическая	2,28—2,30
Тридимит	β -, среднетемпературная	117—140	Гексагональная	2,29
Тридимит	α -, высокотемпературная	140—1470	Гексагональная	2,20—2,23
Китит	—	<1100	Тетрагональная	2,50
СТИШОВИТ	—	<800	Тетрагональная	4,35
Козьмит	—	<1700	Моноклинная	2,93—3,01
Лешательерит	Кремнеземистое стекло	<1000	—	2,21
Волокнистый кремнезем		<800	Ромбическая	1,96—1,98

зема являются кремнекислородные тетраэдры $[\text{SiO}_4]^{4-}$, сочетания которых образуют каркасы. Кристаллические структуры модификаций различаются пространственной ориентировкой тетраэдров и общей симметрией их каркасных сочетаний.

В настоящее время известно около двадцати модификаций кремнезема, получаемых в промышленности или лабораторных условиях. Свойства наиболее распространенных искусственных минералов кремнезема приведены в табл. 17. Схема фазовых превращений в системе кремнезема показана на рис. 56.

В техническом камне наиболее широко распространены кварц, кристобалит, тридимит и лешательерит, стабильные при нормальном давлении. Краткая характеристика последних приведена ниже.

Кварц SiO_2 . Содержит 46,7 % Si и 53,3 % O. Имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную (β -кварц) и высокотемпературную (α -кварц) с температурой обратимого перехода $573,5^\circ\text{C}$. β -кварц относится к тригональной системе. Пр. гр. $P3_121$. Параметры эл. яч.: $a_0=4,913$; $c_0=5,405$. Р.д. 3,34; 4,26; 1,82; 5-0490.

Физические свойства. Пл. 2,65. Тв. 7. Микротвердость 11350 МПа. Спайность отсутствует. Бесцветный или окрашен (в зависимости от природы носителей окраски) в фиолетовый, дымчатый, синий, голубой, золотисто-желтый и другие цвета. Т. пл. 1713°C . Совершенные кристаллы обладают пьезоэлектрическими свойствами. Диэлектрические свойства высокие. Кристаллы

Твердость по шкале Мооса	Микротвердость, МПа	Ng	Nm	Np	Параметр элементарной ячейки, м 10^{-10}		
					a_0	b_0	c_0
7	11 300	1,553	—	1,544	4,913	—	5,405
6,5—7	~10 000	1,540	—	1,533	5,02	—	5,48
6,5	~9 000	1,487	—	1,484	4,973	—	6,95
6,5	—	—	1,466	—	7,09	—	—
6,5	~9 000	1,477	1,475	1,473	9,91	17,18	16,30
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	5,04	—	8,24
—	—	1,522	—	1,513	7,456	—	8,604
8,5	17 000	1,826	—	1,799	4,179	—	2,665
7,5	12 000	1,599	—	1,595	7,23	12,52	7,23
5,5—6	6 000	—	1,458	—	—	—	—
—	—	—	—	—	4,72	5,16	8,36

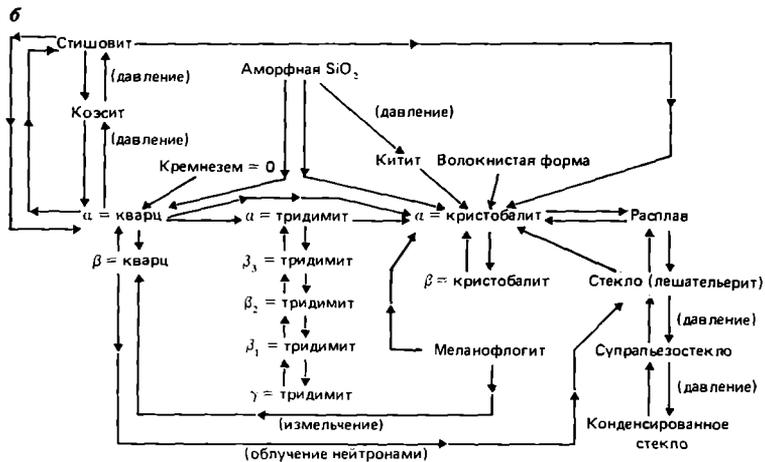
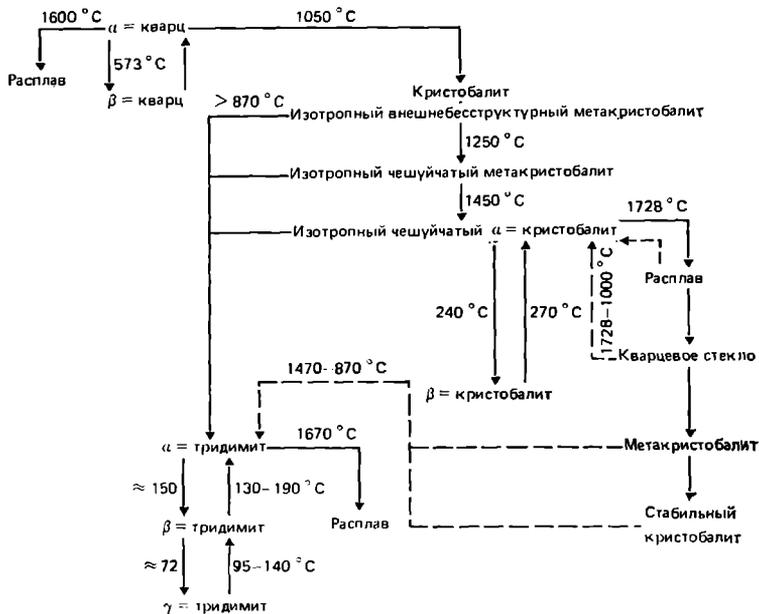


Рис. 56. Схема высокотемпературных фазовых превращений кремнезема при нормальном (а) и высоком давлениях (б)

а — по И. С. Кайнарскому и Л. И. Карякину, б — по А. С. Бережному

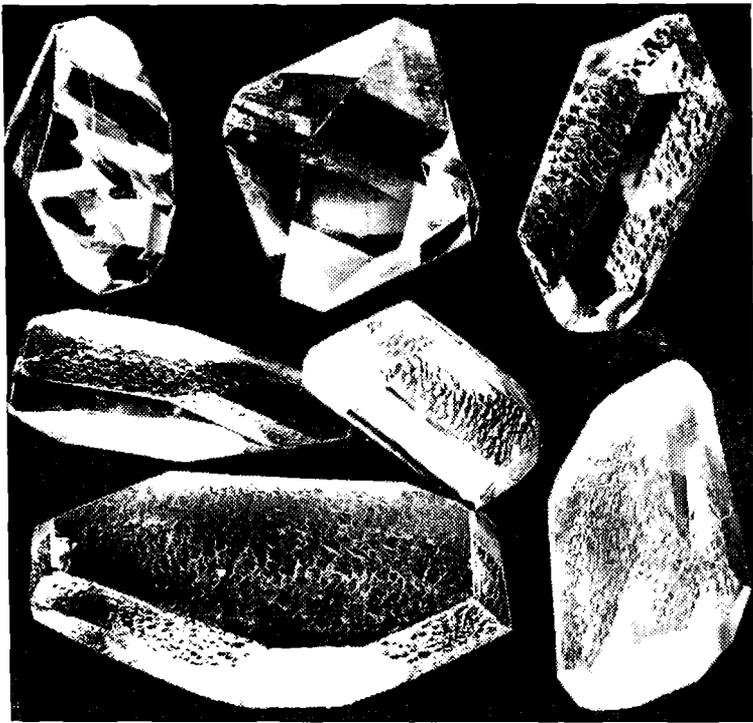


Рис. Кристаллы синтетического кварца. $\frac{1}{3}$ натур. величины

чаще в виде комбинации гексагональной призмы и двух ромбоэдров. Диамагнитен, $\rho = 10^{14}$ Ом·см. $R = 5\%$.

Синтез и применение в технике. Совершенные кристаллы чистого β -кварца обычно получают гидротермальным способом из водных растворов, из безводных расплавов и газовой фазы. Кристаллы кварца (рис. 57) используют в оптических приборах и радиотехнике. Окрашенные разновидности применяют в ювелирном деле. Входит в состав неметаллических включений в стали.

В природе кварц является наиболее распространенным породообразующим минералом и встречается в изверженных, метаморфических, метасоматических и осадочных породах.

Кристобалит SiO_2 . Существуют две модификации: высокотемпературная (α -кристобалит) и низкотемпературная (β -кристобалит)

β -кристобалит кристаллизуется в тетрагональной системе. Пр. гр. $R4_12_1$. Параметры эл. яч.: $a_0 = 4,973$; $c_0 = 6,926$. Р.д. 4,04; 2,49; 2,85; 4-0379.

Физические свойства. Пл. 2,27—2,32. Тв. 6,5. Одноосный отрицательный. Очень низкое двупреломление $N_o - N_e = 0,003$. $R =$

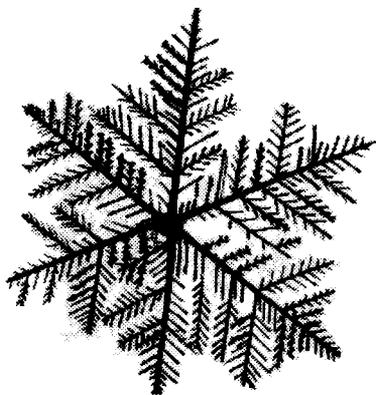


Рис. 58. Псевдогексагональный скелетный кристалл тридимита в извещково-щелочно-силикатном стекле (по А. В. Рыбчинской)

Свет. проходящий. Увел. 120. Зарисовка с микрошлифа

турный метакристаллит псевдоморфно переходит в чешуйчатый метакристаллит. Оба соединения относятся к кубической системе ($N=1,486$) и являются метастабильными формами α -кристаллита.

β -кристаллит устойчив до температуры 270°C , выше которой переходит в α -кристаллит (кубической системы, $a_0=7,12$; пл. $2,20\text{ г/см}^3$; $N=1,466$. Р.д. 4,15; 2,53; 1,64; 4-0359).

Кристаллит (α - и β -модификации) является распространенным в технике минералом. Входит в состав обожженных кремнеземистых материалов, диоксидных огнеупоров, продуктов кристаллизации высококремнеземистых стекол, имеется в кислых шлаках и в виде неметаллических включений в стали.

В природе встречается в виде включений совместно с опалом, халцедоном в магматических и гидротермальных образованиях, не представляющих практического интереса.

Тридимит SiO_2 . Всегда содержит примеси R_2O , RO или R_2O_3 . Известно до пяти модификаций. При температуре ниже 100°C устойчива γ -форма. γ -тридимит имеет ромбическую систему. Пр. гр. *R $\bar{3}m$* . Параметры эл. яч.: $a_0=9,88$; $b_0=17,1$; $c_0=16,3$. Р.д. 4,30; 4,08; 3,81; 3-0227.

Физические и химические свойства. Пл. 2,21—2,27. Тв. 6,5—7. Микротвердость ≈ 9000 —1100 МПа. Т. пл. 1670°C . При температуре выше 1470°C превращается в α -кристаллит. Бесцветный, прозрачный. Образует кристаллы в виде псевдогексагональных пластинок, скелетных форм (рис. 58), призм, зернистых агрегатов. Характерны двойники копьевидной формы. Оптически положительный. Удлинение отрицательное. Растворяется в HF и кипящем растворе Na_2CO_3 .

$=4,8\%$. Форма индивидов: тетрагональные призмы, игольчатые и скелетные кристаллы; часто в виде тонкочешуйчатых агрегатов и полисинтетических двойников. Микротвердость агрегатов 8000—12 000 МПа. От кварца отличается несколько меньшей отражательной способностью.

Синтез в технике осуществляют путем «сухого» превращения кварца (при отсутствии легкоплавких минерализаторов) при температуре не менее 1450°C . Продукт первичного термического перерождения кварца при температуре 1250°C получил название «изотропного внешне бесструктурного метакристаллита». Метакристаллит открыт Д. С. Белянкиным в 1934 г. В интервале 1250 — 1400°C бесструктурный метакристаллит псевдоморфно переходит в чешуйчатый метакристаллит.

Синтез и применение в технике. Образуется из кварца, кремнегеля и аморфного кремнезема при нагревании в интервале температур 1300—1650 °С в присутствии минерализаторов (щелочные соли, оксиды калия, натрия, кальция, железа, вольфрама и др.), которые являются необходимыми примесями, стабилизирующими структуру минерала. Кристаллизуется в кислых шлаках и стеклах. Тридимит — минеральная основа динаса. Образует включения в стекле (см. рис. 58).

В природе встречается в эффузивах, реже интрузивных породах, иногда в гидротермальных отложениях. Природные тридимит и кристобалит не имеют практического значения, так как не образуют крупных скоплений.

Лешательерит SiO_2 . Представляет собой кремнеземистое стекло, метастабильный аморфный кремнезем, образующийся при переохлаждении расплава или другой аморфизации диоксида кремния. При длительном нагревании при 1000—1200 °С переходит в α -кристобалит. Тв. 5,5—7. Пл. 2,19. $N=1,4588$ (589 нм). К. л. т. р. $0,5 \cdot 10^{-6}$. *В технике получают* путем плавления чистого кварца. Используют для производства огнеупорных материалов, термостойкой лабораторной посуды, получения прозрачного волокна (для современных волокнистых средств связи, точных приборов, композиционных материалов и т. д.).

В природе образуется в результате плавления кварцевого песка при ударах молнии (фульгуриты).

Помимо рассмотренных модификаций SiO_2 в технике образуются твердые метастабильные низшие оксиды кремния: монооксид SiO и полупорный оксид Si_2O_3 . Часто их находят в виде включений в стали и кремнийсодержащих ферросплавах. Детальное описание свойств SiO и Si_2O_3 приведено в специальной литературе.

Оксид бора B_2O_3 . Содержит 31,06 % В и 68,94 % О. Сингония гексагональная. Параметры эл. яч.: $a_0=4,325$; $c_0=8,317$. Известна также кубическая модификация. Р. д. 2,10; 2,78; 2,23; 6-0634. Помимо кристаллической (гексагональной) формы B_2O_3 может находиться в метастабильном стеклообразном состоянии. Ниже приведены некоторые физические свойства для кристаллической (в числителе) и стеклообразной (в знаменателе) форм B_2O_3 .

Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	2,42—2,46/1,52
Температура перехода в жидкое состояние, °С	Плавление/Размягчение (450—470)/(~200)
Температура кипения, °С	1860/1860
К. л. т. р., 10^{-6} градус $^{-1}$	10,0/15,2
ρ 900° С, Ом·см	Не опр./0,176
	3,2/3,1
Твердость (по шкале Мооса)	4/3
n_o	1,648/1,459
n_e	1,615/—
Характер оптической индикатрисы	Одноосный (отр.)/—

По данным А. Винчелла, оксид бора при сжатии плавится, как лед.

При растворении в воде образует раствор борной кислоты. При температурах более 300 °С взаимодействует с хлоридом аммония с образованием нитрида бора и хлористого водорода.

Синтез и применение. Оксид бора получают из природных боратов и боросиликатов путем их химической переработки. Применяется для получения элементарного бора, нитрида и карбида бора, многочисленных борсодержащих соединений и стекол.

В природе не найден.

ТИП 3. ГИДРОКСИДЫ

Класс 3.1. Гидроксиды металлов

Брусит $Mg(OH)_2$. Содержит 69 % MgO и 31 % H_2O . Сингония тригональная. Вид симметрии $C\bar{3}m$. Кристаллическая структура слоистая, состоит из чередующихся слоев катионов Mg^{2+} и гидроксильной группы $(OH)^-$.

Параметры эл. яч.: $a_0=3,14$; $c_0=4,76$. Р.д. 2,37; 4,77; 1,79; 7-239. Образует кристаллы в виде базальных гексагональных пластинок (рис. 36, б), а также игольчатые индивиды, часто в виде скрытокристаллических и волокнистых агрегатов.

Физические и химические свойства. Пл. 2,37—2,42. Тв. до 2,5 (в плотных агрегатах). Одноосный положительный. $N_o=1,585$; $N_e=1,576$. Сп. сов. по {0001}. Цвет белый, в тонких кристаллах бесцветен. При нагревании до 390—420° полностью дегидратируется и переходит в активный тоннокристаллический периклаз. Ориентированные псевдоморфозы периклаза по бруситу получили название метабрусит. Брусит имеет пирозлектрические свойства. В ультрафиолетовых лучах люминесцирует. В воде практически не растворим. Растворяется в минеральных, органических кислотах и NH_4Cl .

Синтез и применение в технике. Брусит образуется при хранении каолинового магнезита, спеченного и плавленого периклаза и содержащих их материалов во влажной среде, особенно в гидротермальных условиях. Наиболее активная к спеканию разновидность магнезиальных продуктов. Применяется в огнеупорной, химической и целлюлозно-бумажной отраслях промышленности. Иногда входит в состав накипи в паровых котлах.

В природе широко распространен в виде небольших выделений в серпентинитах, реже образует месторождения, например Кульдурское (СССР).

Портландит $Ca(OH)_2$. Тригональная сингония. Пр. гр. $R\bar{3}m1$. Параметры эл. яч.: $a_0=3,59$; $c_0=4,91$. Кристаллическая структура слоистая типа брусита. Р.д. 2,628 (100); 4,90 (74); 1,927 (42), 4-0733. Образует гексагональные и таблитчатые кристаллы, чаще в виде скрытокристаллических агрегатов. Содержит 52,2 % CaO и 37,8 % H_2O .

Физические и химические свойства. Пл. 2,23. Тв. 2. Сп. сов. по {0001}. Бесцветный, белый, иногда окрашен примесями в желто-

ватые тона. $N_o=1,574$; $N_e=1,546$. Одноосный отрицательный. Растворимость в воде при 20°C составляет 1,2 г/л. Дегидратируется при $560\text{—}580^\circ\text{C}$.

Синтез в технике осуществляется при гидратации извести, известково-магнезиальных вяжущих, известковых строительных материалов, портландцемента в нормальных и гидротермальных условиях. Портландит постоянно присутствует в затвердевшем цементном камне в количестве 20—25 %, является минеральной основой гашеной извести (пушонки), известковых теста и молока, применяемых в качестве строительных материалов.

В природе портландит найден в 1933 г., минерал редкий, так как легко переходит в кальцит и другие соединения более сложного состава.

Группа гидроксидов алюминия

К группе гидроксидов алюминия относится $\text{Al}(\text{OH})_3$, имеющий три полиморфные модификации (байерит, нордстрандит и гидраргиллит), и AlOOH с двумя модификациями (диаспор и бёмит). Гидраргиллит, диаспор и бёмит широко распространены в природе и составляют минеральную основу бокситов и латеритов. Байерит и нордстрандит сначала были синтезированы в лабораторных условиях, а затем найдены природные в виде самостоятельных минералов. Все искусственные гидроксиды алюминия имеют важное экономическое значение, являясь исходными соединениями для получения технического глинозема и других продуктов.

Байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$. Содержит 65,4 % Al_2O_3 и 34,6 % H_2O . Сингония точно не установлена. Параметры эл. яч.: $a_0=5,01\text{—}5,05$; $c_0=4,73\text{—}4,76$ (для гексагональной и тригональной сингоний) и $a_0=4,72\text{—}5,06$; $b_0=8,67\text{—}8,68$; $c_0=4,71\text{—}5,06$; $\beta=90^\circ 07'$ — (для моноклинной сингонии). Р. д. 4,73; 4,37; 2,22; 8-96.

Физические свойства. Пл. 2,48—2,53. Тв. 2,5. $N_g=1,580$; $N_m=1,560$; $N_p=1,56\text{—}1,57$. Обладает слабым двупреломлением. $N_{\text{ср}}$ зависит от условий синтеза и колеблется от 1,550 до 1,575.

Синтез в технике осуществляют путем осаждения из кислых растворов солей алюминия при рН более 10. Байерит кристаллизуется при карбонизации алюминатных растворов в нормальных и гидротермальных условиях ($T \geq 100^\circ\text{C}$). Байерит — обычный полупродукт глиноземного производства.

В природе найден в осадочных образованиях в СССР и Израиле в виде тонкокристаллических агрегатов. Природный байерит практического значения не имеет в связи с отсутствием месторождений.

Нордстрандит $\text{Al}(\text{OH})_3$. Назван в честь Р. А. Нордстранда, синтезировавшего минерал в 1956 г. Сингония триклинная. Структура слоистая. Параметры эл. яч.: $a_0=8,6\text{—}8,9$; $b_0=5,0\text{—}5,1$; $c_0=10,24$; $\beta=92^\circ 00'\text{—}98^\circ 00'$ В отличие от гидраргиллита не содержит в кристаллической структуре щелочных металлов. Р. д. 2,85; 1,73.

Физические свойства. Пл. 2,42—2,51. Тв. 3,0. $N_g=1,590\text{—}1,620$; $N_m=1,580$; $N_p=1,570\text{—}1,580$.

Синтез в технике. Образуется при обработке геля $Al(OH)_3$ и металлического алюминия (в присутствии спиртов и других органических веществ) в виде пластинчатых или игольчатых кристаллов, отличающихся от гидраргиллита волнистым погасанием.

В природе встречен в известняках на островах Гуам, Калимантан, а также в глинах и бокситах Венгрии, СССР, Югославии и Австралии. Практического значения природный нордстрандит не имеет.

Гидраргиллит $Al(OH)_3$. (Синоним — гиббсит). Сингония моноклинная. Параметры эл. яч.: $a_0=8,54-8,70$; $b_0=5,06-5,09$; $c_0=9,21-9,76$. $\beta=85^\circ 16'-85^\circ 26'$. Кристаллическая структура слоистая. Эл. яч. состоит из 8 ионов Al^{3+} и 24 ионов $(OH)^-$, т. е. из 8 молекул $Al(OH)_3$. В кристаллической решетке иногда присутствуют ионы щелочных металлов. Р.д. 4,85; 4,47; 2,39; 7-324.

Физические свойства. Пл. 2,30—2,44. Тв. 2,5—4,0. $Ng=1,580-1,600$; $Nm=1,550-1,580$; $Np=1,550-1,580$. Цвет белый, светлорозовый, бурый, зеленоватый. Блеск стеклянный. Сп. совершенная. Кристаллы в виде псевдогексагональных пластинок. Чаще скрытокристаллические радиально-лучистые агрегаты и сферолиты. При нагревании сначала превращается в диаспор $AlO(OH)$ ($195-205^\circ C$), при $510^\circ C$ полностью дегидратируется. Конечным продуктом термообработки является $\gamma-Al_2O_3$.

Синтез в технике. Получают при разложении алюминатных растворов глиноземного производства. Гидраргиллит в виде пластинчатых кристаллитов и агрегатов выделяется в осадок при карбонизации и декомпозиции алюминатных растворов. Гидраргиллит — важнейший полупродукт глиноземного производства, исходный материал для получения глинозема. Образуется также при гидратации глиноземистых цементов.

В природе гидраргиллит — это главный породообразующий минерал бокситов, латеритов, глины и других осадочных пород. Имеет важное экономическое значение как исходное сырье для производства алюминия.

Бёмит ($Al_2O_3 \cdot nH_2O$ или $AlO(OH)$). Содержит 85 % Al_2O_3 и 15 % H_2O . Сингония ромбическая. Параметры эл. яч. (10^{-10}): $a_0=3,69$; $b_0=12,24$; $c_0=2,86$. Эл. яч. состоит из четырех молекул $AlO(OH)$. Р.д. 6,11; 3,16; 2,35; 5-0190.

Физические свойства. Пл. 3,0—3,2. Тв. 3—4. Бесцветен. $Ng=1,64-1,67$; $Nm=16,1-1,66$; $Np=1,63-1,66$. Оптически положительный. $2V$ около 80° $Ng=c$. $NgNp=(010)$. Обычно в виде скрытокристаллических агрегатов с $N_{cp}=1,640-1,645$. Сп. сов. по $\{010\}$. При нагревании переходит в $\gamma-Al_2O_3$.

Синтез в технике. Получают при нагревании гидраргиллита, байерита и нордстрандита, а также при низкотемпературной гидротермальной обработке $Al(OH)_3$ ($T=200^\circ C$). Промежуточный продукт получения глинозема в технике.

В природе широко распространен в экзогенных месторождениях, является породообразующим минералом некоторых бокситов, реже встречается в гидротермальных образованиях.

Диаспор $\text{AlO}[\text{OH}]$. Содержит 85 % Al_2O_3 и 15 % H_2O . Сингония ромбическая. Параметры эл. яч.: $a_0=4,39-4,43$; $b_0=9,36-9,43$; $c_0=2,80-2,84$. Эл. яч. содержит четыре формульные единицы. Структура слоистая. Пр. гр. $Pbnm$. Р.д. 2,13(8); 1,63(10); 1,477(8).

Физические свойства. Пл. 3,2—3,5. Тв. 6,5—7,0. Сп. сов. по {010}. $N_g=1,750$; $N_m=1,722$; $N_p=1,702$. Оптически положительный. $2V=84^\circ$. Бесцветный, белый. Обычно в виде пластинчатых, игольчатых кристаллов и скрытокристаллических агрегатов. При нагревании переходит в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Синтез в технике. Получают при длительном нагревании бёмита при температуре около 300°C и при гидротермальной обработке геля $\text{Al}(\text{OH})_3$ при температуре $280-450^\circ\text{C}$.

В природе широко распространен в экзогенных месторождениях бокситов совместно с бёмитом, гидраргиллитом и другими минералами. Входит в состав метаморфических и гидротермальных образований.

Класс 3.2. Гидроксиды неметаллов

Искусственный опал $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — водная скрытокристаллическая или коллоидальная форма кремнезема. Содержание воды варьирует в широких пределах: 1—34 % (массовой доли). Представляет собой аморфный или слабонаструктуризованный твердый кремнегель.

Физические свойства. Пл. 1,9—2,3. Тв. 5,0—6,5. Хрупкий. $N=1,409-1,460$, имеет тенденцию к увеличению с уменьшением содержания H_2O . $R=4,0-4,5\%$. Бесцветный, белый. Разновидность, обладающая опалесценцией и бриллиантовой игрой света в видимой части спектра, получила название благородного опала.

Синтез в технике. Технический опал обычно образуется в результате неполного обезвоживания при сушке золя кремнекислоты, применяемой в качестве неорганического клея в огнеупорных и композиционных материалах.

Благородный опал, используемый как ценный искусственный ювелирный камень, синтезируют путем деионизации растворов силикатов натрия при 100°C в течение 30—100 ч и последующей сушки уплотненных коллоидных частиц при $100-600^\circ\text{C}$. В последние годы в качестве исходного сырья используют силиконовые эфиры.

В природе опал образуется при низких температурах из гидротермальных растворов в пустотах и трещинах эффузивных пород, а также выделяется из горячих источников и гейзеров в виде кремнистого туфа.

Борная кислота $\text{H}_3[\text{BO}_3]$. Содержит 56,5 % V_2O_3 и 43,5 % H_2O . Сингония триклинная. Пр. гр. $P\bar{1}$. Параметры эл. яч.: $a_0=7,04$; $b_0=7,04$; $c_0=6,56$; $\alpha=92^\circ30'$; $\beta=101^\circ10'$; $\gamma=120^\circ$. Р.д. 3,18; 6,04; 1,59; 9-335.

Физические и химические свойства. Пл. 1,48. Тв. 1. Сп. сов. Кристаллы бесцветные, белые, иногда зеленоватые. Двухосные,

отрицательные. $2V=5-7^\circ$ $Ng=1,460$; $Nm=1,456$; $Np=1,340$.
 $Ng-Np=0,120$.

Растворимость в воде при 20°C составляет 4,9%. По химическим свойствам представляет собой слабую неорганическую кислоту. При нагревании последовательно обезвоживается, превращаясь в метаборную кислоту (70°C), которая в основном разлагается при $170-200^\circ\text{C}$ с образованием $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Остаточная вода удаляется при температуре более 1000°C .

Синтез и применение в технике. Промышленное получение борной кислоты основано на химической переработке датолитовых и других природных борсодержащих минералов. Важное неорганическое соединение, широко используемое в химической, металлургической, керамической, стекольной, фармацевтической и других отраслях промышленности, а также как замедлитель компонента для схватывания цемента.

В природе структурным и химическим аналогом борной кислоты является редкий минерал — сассолин. Сассолин кристаллизуется из паров и горячих растворов в районах вулканической деятельности. Представляет научный интерес.

ТИП 4. БЕСКИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Класс 4.1. Соединения металлов с неметаллами

Группа 4.1.1. Карбиды металлов

Цементит Fe_3C . Сингония ромбическая. Пр. гр. *Pbam*. Параметры эл. яч.: $a_0=4,514$; $b_0=5,079$; $c_0=6,730$. Теоретическое содержание углерода 6,67%. Обычно содержит в твердом растворе марганец, хром и другие элементы. Р.д. 2,070; 2,38; 2,109.

Физические и химические свойства. Пл. $7,20-7,65$. Тв. $5,5-6$. Микротвердость $8000-10000$ МПа. Хрупкий. Т. пл. 1600°C . Ферромагнитный. Точка Кюри $210-215^\circ\text{C}$. Цвет белый с желтоватым оттенком. $R \approx R_{\text{Fe}}$. В отраженном свете проявляет анизотропию. Растворяется в HCl с появлением характерного («керосинового») запаха. Восстанавливает Cu из раствора CuSO_4 .

Синтез и применение в технике. Образуется в процессе охлаждения железоуглеродистых сплавов. Установлены три генетических типа (генерации) цементита: первичный (образуется при затвердевании расплава, вторичный (продукт твердофазного превращения аустенита), третичный (продукт твердофазного преобразования феррита).

Цементит — важная фаза сталей и чугунов, входящая в состав структурных составляющих железоуглеродистых сплавов: перлита, сорбита, троостита, ледобурита и др. Образует пластинчатые индивиды, зерна и агрегаты. При деформации стали распадается на феррит и углерод, при высокотемпературном воздействии переходит в аустенит и графит.

В природе встречается очень редко, более часто — в железных метеоритах. Природный аналог цементита называется когенимом. Тонкая вкрапленность когенима обнаружена в ультрабазитах.

Карбид кальция CaC_2 . Содержит 62,5 % Ca и 37,48 % C. Имеет несколько полиморфных модификаций и политипов. Ниже приведена характеристика модификаций CaC_2 (по Г. В. Самсонову).

Карбид кальция	Тип кристаллической структуры	Параметры элементарной ячейки, 10^{-10} м
CaC_2I	Тетрагональная, типа CaC_2	$a_0 = 5,48$; $c_0 = 6,37$; $c/a = 1,16$
CaC_2II	Тетрагональная	$a_0 = 23,40$; $c_0 = 22,31$; $c/a = 0,955$
CaC_2III	Тетрагональная	$a_0 = 23,40$; $c_0 = 22,87$; $c/a = 0,976$
CaC_2IV	Кубическая	$a = 5,880$
CaC_2	Тетрагональная, типа CaC_2	$a_0 = 3,88$; $c_0 = 6,37$; $c/a = 1,64$

Р.д. 2,74 (100); 2,08 (70); 1,94 (40); 4-0712 и 4-0716.

Физические и химические свойства. Пл. 2,1—2,2. Т. пл. 2300 °С. Окраска зависит от содержания примесей. Химически чистый карбид кальция бесцветный, прозрачный с голубоватым оттенком; технический карбид, содержащий 5—7 % примесей и $\text{Ca}[\text{OH}]_2$, имеет серый, желтый, зеленый, красный и темный цвет. $N_{\text{ср}} \sim 1,90$. $N_o - N_e = 0,050$. Слабо плеохроирует. Сп. сов. по трем плоскостям. Наблюдается отдельность. Часто кристаллы образуют полисинтетические двойники.

Химически весьма активен. Интенсивно взаимодействует с водой, образуя $\text{Ca}[\text{OH}]_2$ и выделяя C_2H_2 . Специфический запах ацетилена позволяет улавливать даже малые содержания CaC_2 в технических породах. На воздухе легко покрывается пленкой портландита. При нагревании в вакууме диссоциирует на металл и углерод.

Синтез и применение. В промышленности карбид кальция производится в электрических печах сплавлением извести (известняка) с углеродистыми материалами. Используется для получения ацетилена и как химический продукт.

В природе не встречается.

Карбид титана TiC . Содержит 80—89 % Ti и 11—20 % C. Сингония кубическая. Имеет гранецентрированную структуру типа NaCl с параметром эл. яч.: $a_0 = 4,32$. Помимо монокарбида известен также TiC_2 , кристаллизующийся в моноклинной системе. TiC образует непрерывный ряд твердых растворов с TiN , называемых карбонитридами. Р.д. 2,179 (100); 2,508 (80); 1,535 (50); 1,311 (30); 0,970 (30).

Физические и химические свойства. Пл. 4,70—4,93 и зависит от степени стехиометрии. Т. пл. 3140 °С. Т. кип. = 4300 °С. К.л.т.р. $7,7 \cdot 10^{-6}$ градус⁻¹. Тв. 9. Микротвердость 28 500—33 000 МПа. Непрозрачный, оптически изотропный. В порошке цвет светло-

серый с металлическим блеском. По величине R приближается к металлу ($R \geq 50\%$). Кристаллы в виде гексаэдров и неправильной формы.

Отличается высокой химической устойчивостью. Растворяется в смеси HNO_3 и HF , а также в расплавленных щелочах. На воздухе начинает заметно окисляться при $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$.

Синтез и применение. Получают путем реакционного взаимодействия металлического титана и TiO_2 с углеродом или углеродсодержащими газами. TiC и карбонитрид титана используют в основном для изготовления высокоэффективных безвольфрамовых твердых сплавов для обработки металлов и сплавов, изготовления абразивостойких пресс-форм и для других целей. Встречается в титансодержащих сплавах и шлаках.

В природе TiC не установлен.

Карбид алюминия Al_4C_3 . Содержит 75% Al и 25% C . Сингония гексагональная и ромбическая с параметрами эл. яч.: $a_0 = 8,53$; $b_0 = 4,20$; $c_0 = 2,58$; $\alpha = 20^\circ 28'$. Р.д. 2,87; 2,80; 1,66; 1-0953.

Физические и химические свойства. Пл. 2,99. Т. пл. $\sim 3000^\circ\text{C}$. Чистый Al_4C_3 бесцветен и прозрачен. $N_0 = 2,7$; $N_e = 2,65$; технический Al_4C_3 желтого цвета, $R = 25\%$. Одноосный, положительный. Сп. сов. по {0001}.

На воздухе неустойчив, гидратируется и постепенно превращается в $\text{Al}(\text{OH})_3$. В воде и кислотах разлагается с выделением метана. На воздухе при нагревании окисляется с образованием дисперсного глинозема.

Кристаллы Al_4C_3 образуются при взаимодействии Al и Al_2O_3 с углеродом, входит в состав алюминия и его сплавов в виде неметаллических включений.

В природе не встречается.

Группа 4.1.2. Нитриды металлов

Нитрид алюминия AlN . Содержит 65,85% Al и 34,15% N . Сингония гексагональная, имеет кристаллическую решетку типа вюртцита с параметрами эл. яч.: $a_0 = 3,10\text{--}3,13$; $c_0 = 4,93\text{--}4,98$. Колебания параметров эл. яч. связаны с содержанием примесей. Р.д. 2,70; 2,37; 2,49; 8-0262.

Физические и химические свойства. Пл. 3,12. Т. пл. 2400°C (с разложением). К.л.т.р. $4,03 \cdot 10^{-6}$ градус $^{-1}$. $\rho_{1000^\circ\text{C}} = 10^6$ Ом·см. $\epsilon = 8,5$. Тв. 7,5. Микротвердость 12 300 МПа. Кристаллы бесцветные и прозрачные, порошок белого цвета. При наличии примесей окрашен в голубые, желтые, синие и зеленые тона. $N_0 = 2,17$; $N_e = 2,13$. Одноосный, оптически положительный.

Крупнокристаллический AlN устойчив к кислотам и щелочам. Мелкокристаллический материал хорошо растворяется даже в разбавленных кислотах и щелочах, при длительном хранении на воздухе переходит в $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Синтез и применение в технике. Нитрид алюминия получают различными методами: 1) азотированием алюминиевой пудры при

нагревании до 1200 °С; 2) азотированием глинозема; 3) термическим разложением хлорида алюминия в присутствии аммиака; 4) азотированием глинозема в присутствии углерода. Изделия получают реакционным спеканием и горячим прессованием при температуре менее 2000 °С. Изделия из нитрида алюминия применяют в качестве огнеупорного материала для получения сплавов на основе алюминия, полупроводниковых и других материалов. Дисперсный порошок AlN вводят в качестве добавки для дисперсионного упрочнения сплавов.

В природе не встречается.

Нитрид титана TiN. Теоретический состав: 77,38 % Ti и 22,62 % N. Реальный состав варьирует от TiN_{0,42} до TiN_{0,98}. Относится к фазам внедрения. Сингония кубическая. Пр. гр. *Fm3m*. Параметр эл. яч.: 4,212—4,233 и зависит от содержания азота. Р.д. 2,12(100); 2,44(77); 1,50(56).

Физические и химические свойства. Пл. 5,37—5,45. Тв. 8—9. Т. пл. 2950 °С. Микротвердость: 12 000 МПа (TiN_{0,557}) — 20 000 МПа (TiN_{0,98}). Непрозрачен. Цвет золотисто-желтый. $R=52\%$ (589 нм). В отраженном свете отчетливо видна желто-оранжевая окраска.

При нормальной температуре устойчив к кислотам и щелочам, растворяется в царской водке при кипении, в горячей плавиковой кислоте и КОН. На воздухе при 700—800 °С начинается окисление с образованием TiO₂ и азота.

Синтез в технике осуществляют следующими способами: 1) азотированием металлического титана и его гидрида; 2) восстановлением TiO₂ углем или металлами в среде азота; 3) взаимодействием в газовой фазе между TiCl₄ и аммиаком или смесями азота и водорода; 4) разложением соединений, содержащих титан и азот.

Применяется в качестве электротехнического и химически стойкого материала, для нанесения покрытий и получения специальных высокопрочных сплавов. Входит в состав титановых шлаков и неметаллических включений в титансодержащих сплавах.

В природе аналогичный по конструкции минерал осборнит (TiN) обнаружен в составе метеоритов в 1870 г.

Группа 4.1.3. Сульфиды металлов

Простые сульфиды

К простым сульфидам относятся соединения, соответствующие по составу простым солям сероводородной кислоты и имеющие формулу вида R_mS_n , где R — более электроположительный (в сравнении с серой) элемент.

Сульфид железа FeS. Состав переменный, варьирует от Fe_{0,9}S до FeS, т. е. соответствует природным сульфидам железа: пирротину и троилиту. Оба соединения встречаются в технических продуктах. Расчетный состав FeS: 63,53 % Fe и 36,47 % S. Сингония обоих минералов гексагональная, пр. гр. $R6_3/mmc$. Параметры эл. яч. Fe_{0,9}S: $a_0=3,44$; $c_0=5,69$; FeS: $a_0=5,96$; $c_0=11,76$. Низко-

температурная форма $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$ — моноклинная. Р.д. $\text{Fe}_{0,9}\text{S}$: 2,062(10); 2,63(8); 1,718(7); 1,045(8); 2,97(6); Р.д. FeS : 2,085(10); 1,720(9); 1,328(8); 2,644(7); 2,97(6).

Физические и химические свойства. Пл. 4,58—4,82. Тв. 3,5—4,0. Микротвердость 2600—3900 МПа. Непрозрачен. Цвет серый, коричневатый, бронзовый, иногда с розоватым оттенком. $R=38\text{—}42\%$ (590 нм). Низкотемпературный моноклинный пирротин ферромагнитен ($\chi=10^{-4}\text{ см}^3/\text{г}$). Хороший проводник электрического тока ($\rho=2\cdot 10^{-1}\text{—}2\cdot 10^{-5}\text{ Ом}\cdot\text{м}$).

Поведение при нагревании: при 300 °С моноклинный сульфид железа переходит в гексагональную высокотемпературную форму. При 430—750 °С происходит окисление с образованием гематита и выделением SO_2 . Т. пл. 1170—1195 °С.

Растворяется в HCl с выделением сероводорода.

Синтез и применение в технике. Сульфид железа является важнейшим искусственным минералом штейна (сплав FeS с сульфидами цветных металлов), входит в состав металлургических и топливных шлаков. Обычно получают путем спекания природных полиметаллических сульфидных минералов в шахтных печах в условиях слабовосстановительной среды. Штейн — промежуточный металлургический продукт для получения черновой меди и сопутствующих цветных металлов. FeS образует включения в стали.

В природе пирротин широко распространен в гидротермальных и магматических образованиях (медно-никелевые руды). Троилит встречается редко, установлен в метеоритах и ультрабазитах.

Халькозин Cu_2S (синоним природного аналога: медный блеск). Содержит 79,9 % Cu и 20,1 % S . Существует в двух модификациях: низкотемпературной ромбической и высокотемпературной гексагональной. Температура превращения $\sim 106\text{ }^\circ\text{C}$.

Низкотемпературный Cu_2S относится к ромбической системе, пр. гр. *Abm*2. Параметры эл. яч.: $a_0=11,92$; $b_0=27,33$; $c_0=13,44$. Р.д. 1,963(10); 1,868(10); 3,14(8); 2,38(8); 1,643(8); 2,51(6).

Высокотемпературный Cu_2S гексагональной системы, пр. гр. *P6₃/mтс*. Параметры эл. яч.: $a_0=3,90$; $c_0=6,69$.

Физические и химические свойства. Пл. 5,5—5,8 г/см³. Тв. 2,5—3. Микротвердость 700—980 МПа. Т. пл. 1100—1130 °С. Цвет в компактном состоянии темно-серый, в отраженном свете — голубоватый.

$R=22,5\%$ (535 нм), 16 % (650 нм), 15 % (671 нм). Слабо анизотропен. Электропроводен: $\rho=10^{-4}\text{—}10^{-2}\text{ Ом}\cdot\text{м}$.

При нагревании на воздухе окисляется при температуре 380—700 °С. Разлагается в HNO_3 .

Синтез и применение в технике. Образуется при обжиге полиметаллических руд за счет термической диссоциации халькопирита, борнита, кубанита, ковеллина и других медьсодержащих сульфидов. Важнейший минерал штейна и файпштейна входит в состав медеплавильных шлаков.

В природе встречается в гипогенных и гипергенных меднорудных месторождениях. Помимо халькозина состав Cu_2S имеет

также минерал джарлент, открытый в 1962 г. в гидротермальных медных рудах.

Сульфид никеля Ni_3S_2 . Содержит 73,3 % Ni и 26,7 % S. Сингония тригональная. Параметры эл. яч.: $a_0=5,74$; $c_0=7,14$. Р.д. 1,82 (10); 1,66 (8); 2,88 (9); 2,03 (5); 4,10 (5); 2,38 (4).

Физические и химические свойства. Пл. 5,8—5,9. Тв. 4. Микротвердость 2500 МПа. Сп. сов. Цвет желтый с бронзовым оттенком. Непрозрачен. $R=45-59$ %. Оптически анизотропен. Ферромагнитен. Растворяется в HCl. Дает реакцию на никель с диметилглиоксимом. При обжиге в окислительной среде окисляется.

Синтез и применение в технике. Образуется при термической обработке никелевых и медно-никелевых руд. Представляет собой минеральную основу никелевых и медно-никелевых фанштейнов, из которых получают металлический никель.

В природе. Химический и структурный природный аналог в виде редкого минерала хизлевудита встречается в месторождениях никелевых руд Хизлевуд (Тасмания) и Норильского (СССР).

Ольдгамит CaS . Содержит 55,55 % Ca и 44,45 % S. Сингония кубическая, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, параметр эл. яч.: $a_0=5,686$. Структура типа NaCl. Р.д. 2,85 (10); 1,27 (9); 1,69 (8); 8-464.

Физические и химические свойства. Пл. 2,71. Тв. 4. Сп. сов. по {100}. $N=2,137$ (589 нм). $R=12,0$ %. Блеск стеклянный. Прозрачный, от бесцветного до красновато-бурого цвета. Т. пл. 2525 °С.

Легко травится водой, а также разбавленными кислотами, в которых растворяется с выделением H_2S (один из важных диагностических признаков).

Синтез в технике происходит при восстановительной термообработке сульфатсодержащих материалов. Присутствует в металлургических шламах, глиноземистом и высокоглиноземистом цементе. Встречается в виде неметаллических включений, являясь продуктом десульфурации стали.

В природе найден в метеорите. Очень редкий минерал.

Сульфид цинка ZnS . Содержит 67,1 % Zn и 32,9 % S. Имеет две модификации: кубическую — сфалерит и гексагональную — вюртцит. Сфалерит существует при температуре менее 1100 °С, выше этой температуры переходит в вюртцит, имеющий (как и SiC) несколько политипов.

Сфалерит. Пр. гр. $F\bar{4}3m$. Параметр эл. яч.: $a_0=5,398$; Р.д. 3,12; 1,91; 1,63; 1,24; 1,12; 5-0566.

Физические свойства. Пл. 4,00. Тв. 3,5—4. Микротвердость 2000 МПа. Сп. сов. по тетраэдру. Чистый ZnS бесцветен и прозрачен, при наличии примеси Fe приобретает желтую, коричневую и черную окраски. $N=2,395$ (671 нм), 2,470 (589 нм); $R=18$ %. Обладает полупроводниковыми свойствами: $\rho=10^{-2}-10^{-6}$ Ом·м. $\epsilon=7,9$. Люминесцирует в ультрафиолетовых лучах голубым, желтым и оранжевым цветом.

Вюртцит $\alpha-ZnS$. Пр. гр. $R\bar{6}3mc$. Параметры эл. яч.: $a_0=3,82$; $c_0=6,25$. Р.д. 3,31; 3,13; 2,93; 1,63; 1,10; 5-0492.

Физические свойства. Пл. 4,087. Тв. 3,5—4. Микротвердость 2000 МПа. Чистый вюртцит бесцветен и прозрачен. $n_o=2,330$; $n_e=2,350$; $R=16$ (590 нм).

Химические свойства сульфидов цинка в целом аналогичные. Растворяется в концентрированной HNO_3 с выделением S, в HCl — с выделением H_2S . При нагревании на воздухе окисляется при 620—900 °С.

Синтез и применение в технике. Совершенные монокристаллы и пленки сульфида цинка получают парофазным и гидротермальным способами. Можно получать ZnS и пирогенным синтезом из цинка и серы в нейтральной или восстановительной среде. Синтетические кристаллы используют в электронике для изготовления полупроводниковых приборов и флуоресцирующих экранов.

В природе сфалерит и в меньшей степени вюртцит встречаются в гидротермальных и других месторождениях. Сфалерит — главный минерал для получения цинка, а также индия, кадмия и галлия.

Сложные сульфиды

Борнит Cu_5FeS_4 . Содержит 63,3 % Cu, 11,2 % Fe и 25,5 % S. Известны тетрагональная (устойчивая при нормальной температуре), тригональная и кубическая модификации.

Ниже рассмотрен тетрагональный борнит. Пр. гр. $Pbca$; параметры эл. яч.: $a_0=10,94$; $c_0=21,88$; Р.д. 1,92(10); 3,30(8); 3,16(8); 2,51(6); 1,85(4).

Физические и химические свойства. Пл. 4,9—5,3. Тв. 3. Микротвердость 800—1300 МПа. Сп. несов. Непрозрачен. Блеск полуметаллический. Цвет красновато-коричневый, бронзовый, часто с яркой пестрой побежалостью. $R=24$ % (590 нм). Под микроскопом имеет коричневую окраску.

Является фазовой составляющей медных штейнов, где образуется при термической обработке халькопирита и других медьсодержащих минералов. Встречается в медеплавильных шлаках.

В природе находится вместе с дигенитом и халькопиритом; важный рудный минерал.

Добреелит $FeCr_2S_4$. Содержит 20,1 % Fe, 35,9 % Cr и 44,0 % S. Сингония кубическая, пр. гр. $Fd3m$. Параметр эл. яч.: $a_0=9,98$; Р.д. 3,03(10); 1,76(10); 1,30(10); 1,25(10); 3,54(8); 1,92(8); 1,52(6).

Физические и химические свойства. Пл. 3,84. Тв. 7. Микротвердость 11000 МПа. Хрупкий. Непрозрачен. Цвет черный. Кристаллы кубической и октаэдрической форм. $R=16$ %. Т. пл. 1800 °С (с разложением). Растворяется в HNO_3 .

Синтез в технике. Образуется в периклазохромитовой огнеупорной футеровке медно-никелевых конвертеров при плавлении пентландитсодержащих руд и файнштейнов совместно с троилитом и хизлеудитом.

В природе встречается редко и найден в метеоритах в ассоциации с троилитом.

Из большой группы искусственных силицидов рассмотрим только FeSi и FeSi_2 , которые имеют ряд аналогов в природе.

Моносилицид железа FeSi . Содержит 66,54 % Fe и 33,46 % Si. Сингония кубическая. Пр. гр. $P2_13$. Параметр эл. яч. $a_0=4,489$. Р. д. 1,99; 1,20; 1,03; 0,98.

Физические и химические свойства. Пл. 6,18. Тв. 5,5—6. Микротвердость 7500—8400 МПа. Т. пл. 1410 °С. Обладает ферромагнитными свойствами. Непрозрачен, хрупок. Блеск металлический. $R=36\%$ (589 нм).

Растворяется в HCl , HNO_3 , H_2SO_4 .

Синтез и применение в технике. Моносилицид железа является одной из главных фазовых составляющих ферросилиция, применяемого для раскисления стали. Промышленное производство ферросилиция осуществляют путем восстановительной плавки смеси кварцита, углерода, железосодержащих и других добавок в доменных и электрических печах. В виде включений FeSi присутствует в техническом карбиде кремния и других плавящихся огнеупорных материалах.

В природе химический и структурный аналог FeSi найден в 1969 г. В. Х. Геворкяном и назван ферсилицитом.

Дисилицид железа (лебоит) FeSi_2 . Содержит 49,85 % Fe и 50,15 % Si (теорет. состав). Имеет две модификации: низкотемпературную $\beta\text{-FeSi}_2$ и высокотемпературную $\alpha\text{-FeSi}_2$.

$\beta\text{-FeSi}_2$ имеет ромбическую структуру с параметрами эл. яч. (по Р. Букшу): $a_0=9,8792$; $b_0=7,7991$; $c_0=7,8388$. Пр. гр. $Cmmm$ или $CmC2m$ (?).

Область его существования ниже 950 °С, при более высокой температуре переходит в $\alpha\text{-FeSi}_2$.

β -лебоит имеет следующие физ.-хим. свойства: пл. 4,93; к.л.т.р. $6,7 \cdot 10^{-6}$ град. $^{-1}$; тв. 6; микротвердость 7500—8000 МПа.

α -лебоит относится к тетрагональной системе, параметры эл. яч.: $a_0=2,69$; $c_0=5,12$; пр. гр. $P4/mmm$. Р.д. 2,36; 1,85; 1,78; 1,09; 1,06.

Физические и химические свойства. Пл. 4,69. Тв. 6,0. Микротвердость 7000 МПа. Т. пл. 1220 °С (с разложением). Непрозрачен. Слабо ферромагнитен.

В отличие от β -лебоита α -лебоит представляет собой фазу переменного состава, содержащую 55,1—61,5 % Si. Такие колебания химического состава соответствуют формуле $\text{FeSi}_{2,42-3,08}$. $R>30\%$. Обладает полупроводниковыми свойствами.

Дисилицид железа (α - и β -лебоит) — химически устойчивое соединение. С минеральными кислотами, кроме HF, не реагирует. При 1200 °С при нагревании на воздухе окисляется.

Синтез и применение в технике. Дисилицид железа является минеральной основой ряда марок ферросилиция и других ферросплавов. Получают в больших объемах преимущественно в электродуговых печах. Монокристаллы FeSi_2 , используемые в качестве

полупроводников в электронике, выращивают методом Чохральского и другими способами.

В природе открыт в 1969 г. химический и структурный аналог α -лебоита, названный фердисилицитом.

Группа 4.1.5. Галогениды металлов

В данной группе рассмотрены наиболее важные для техники следующие искусственные хлориды и фториды: галит, сильвин, флюорит и криолит.

Подгруппа хлоридов

Галит NaCl. Содержит 39,34 % Na и 60,66 % Cl. Сингония кубическая. Пр. гр. *Fm3m*. Параметр эл. яч.: $a_0=5,639$; Р.д. 2,82; 1,99; 1,63; 5-0628.

Физические и химические свойства. Пл. 2,173. Тв. 2,5. Микротвердость 180—220 МПа. Сп. сов. по {100} и несов. по {110}. При нагревании из хрупкого состояния переходит в пластичное. Бесцветен, прозрачен. Блеск стеклянный. $N=1,544$ (589 нм), $R=5,4$ % (589 нм). $\epsilon=5,85$; $\chi=0,7 \cdot 10^{-6}$ см³/г. Прозрачен в ИК-области спектра. Окрашенные разновидности кроме примесей могут содержать F- и V-центры.

При одностороннем давлении параллельно ребру куба становится одноосным отрицательным. Часто аномальная анизотропия вызвана механическими напряжениями. Часты механические двойники. Т. пл. 800 °С. К.л.т.р. $40,3 \cdot 10^{-6}$ градус⁻¹. Обладает диэлектрическими свойствами. Легко растворяется в воде (35,7 г на 100 см³ H₂O при 20 °С). Определяется по специфическому вкусу.

Синтез и применение в технике. Основную массу галита в промышленности получают из водных растворов. Может быть также получен парофазным синтезом.

Галит в виде поваренной соли широко используют в пищевой, химической, металлургической, текстильной, фармацевтической и других отраслях промышленности. Крупные прозрачные монокристаллы применяют в оптических приборах.

В природе широко распространен в осадочных и в меньшей степени — вулканогенных образованиях.

Сильвин KCl. Содержит 52,44 % K и 47,56 % Cl. Сингония кубическая. Пр. гр. *Fm3m*. Параметр эл. яч.: $a_0=6,289$. Р.д. 3,15; 2,22; 1,81; 4-0587.

Физические и химические свойства. Пл. 1,993. Тв. 2. Микротвердость 100—160 МПа. Обладает небольшой пластичностью при нормальной температуре. Сп. сов. по {100}. Бесцветный, прозрачный, иногда окрашен примесями в различные цвета. Окраска также может быть вызвана дефектами структуры (F-центры). Прозрачен в ИК-области спектра.

Обычно изотропен. $N=1,490$ (589 нм), $R=4,9$ % (589 нм). При одностороннем сжатии вдоль ребра куба становится одноосным

положительным. Наблюдается аномальная анизотропия вследствие внутренних напряжений.

Т. пл. 778 °С. К.л.т.р. $37,1 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Хорошо растворим в воде (34,7 г в 100 г H₂O при 20 °С). Вкус горьковато-соленый. Отличается от галита микрохимической реакцией с раствором P(Cl₂): сильвин мутнеет вследствие образования платината калия, а на галите тот же раствор остается прозрачным.

Применяется как калийное удобрение, а также как исходный компонент для получения различных соединений калия.

В природе распространен широко.

Подгруппа фторидов

Флюорит CaF₂. Содержит 51,33 % Ca и 48,67 % F. Сингония кубическая. Пр. гр. *Fm3m*. Параметр эл. яч.: $a_0=5,463$. Р.д. 1,93; 3,15; 1,65; 4-0864.

Физические и химические свойства. Пл. 3,18. Тв. 4. Микротвердость 1700—2000 МПа. Сп. сов. по {111}. Бесцветен, прозрачен. Иногда окрашен в различные тона: зеленоватые, синеватые, розовые и др. $N=1,434$. $R \approx 4,3$ %. Прозрачен в широком диапазоне спектра (от инфракрасной до ультрафиолетовой области). Деформированные кристаллы имеют аномальное двупреломление.

Т. пл. 1360 °С. Т. кип. 2450 °С. К.л.т.р. $21 \cdot 10^{-6}$ градус⁻¹. Не электропроводен. Диамагнитен. $\epsilon=6,9-7,0$.

В воде не растворяется. Растворяется в H₂SO₄ с выделением HF.

Синтез и применение в технике. Искусственные монокристаллы флюорита, используемые в оптических приборах и лазерной технике, получают из растворов (гидротермальный и встречной диффузии способы) и расплавов (способ Стокбаргера).

Флюорит входит в состав ряда разновидностей технического камня: металлургические шлаки, солевые расплавы, специальная керамика. Встречается в виде неметаллических включений в стали.

В природе флюорит широко распространен в месторождениях и рудопроявлениях различных генетических типов: гидротермальных, осадочных, пегматитовых, пневматолитовых и др.

Криолит Na₃AlF₆. Содержит 32,86 % Na; 12,84 % Al и 54,30 F. Сингония моноклинная. Пр. гр. *P2_{1/n}*. Параметры эл. яч.: $a_0=5,40$; $b_0=5,60$; $c_0=7,77$; $\beta=90^\circ 11'$ Р. д. 1,94(100); 2,76(67); 1,57(53); 8-73.

Физические и химические свойства. Пл. 2,97. Тв. 2,5. Микротвердость 800—1100 МПа. Сп. отсутствует, отдельность по {110} и {001}. Чистые кристаллы бесцветны и прозрачны. Технический криолит окрашен в коричневый, красный или черный цвет. $Ng=1,339$; $Nm=1,338$; $Np=1,338$; $Ng-Np=0,001$. Двухосный, оптически положительный, $2V=43^\circ$.

Кристаллы кубической формы, часты двойники срастания. Технический продукт чаще всего в виде мелкокристаллических агрегатов. Т. пл. 1020 °С. При температуре 560 °С переходит в кубическую изотропную модификацию. При 880 °С кубическая модификация превращается в гексагональную, существующую

до точки плавления. При плавлении увеличивается на 25 % объем и резко уменьшается плотность.

Растворимость в воде составляет при 25 °С 0,042 %, при 100 °С — 0,13 %. Растворяется в водном растворе AlCl_3 и H_3BO_3 . Разлагается H_2SO_4 с выделением HF .

Синтез и применение в технике. В промышленности получают различными химическими способами с использованием в качестве исходного сырья флюоритового концентрата. Криолит применяется в основном в металлургии алюминия и как минерализатор при спекании силикатных и оксидных материалов.

В природе встречается в пегматитах гранитного состава, иногда образует крупные месторождения (Гренландия).

Класс 4.2. Соединения неметаллов с неметаллами

Группа 4.2.1. Карбиды неметаллов

Карбид кремния SiC . Содержит 70,03 % Si и 29,07 % C. Имеет две модификации: высокотемпературную (α - SiC) и низкотемпературную (β - SiC). α - SiC имеет до 50 политипов с числом слоев (n) от 2 до 500. Наиболее часто встречается α - SiC_6H . β - SiC кристаллизуется в кубической системе, имеет структуру алмаза ($a_0=4,36$), α - SiC гексагональной структуры слоистого типа. $a_0=3,08$; $c_0=2,52$. Температура перехода $\beta \rightarrow \alpha$ - SiC 2100—2400 °С. Имеются также политипы ромбической системы. Р.д. α - SiC_6H : 2,51; 2,63; 1,54; 4-0756. Р.д. β - SiC : 2,51; 1,31; 1,54; 1-1119.

Свойства наиболее распространенных полиморфных модификаций и политипов SiC следующие:

Модификация SiC	No	Ne	R, %	Твердость по шкале Мооса	Микротвердость	Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	Температура диссоциации, °С
α - SiC_6H	2,70	2,65	20—23	9,1—9,8	21 300— 29 500	3,21	2780
β - SiC		2,48	20—21	9,2—9,3	26 100— 37 000	3,17	2830

α - SiC одноосный, положительный. Чистый SiC бесцветен и прозрачен. Цвет технического материала зеленый, синий до черного в зависимости от содержания примесей и структуры политипа. Синие кристаллы обладают плеохроизмом. Блеск алмазный. Минерал хрупкий, очень твердый, полируется плохо. Электропроводен.

α - и β - SiC при нормальной температуре не растворяется в кислотах и щелочах. Растворяется в смеси HNO_3 и HF , кипящей H_3PO_4 и расплавленных щелочах.

Синтез и применение в технике. В больших масштабах поликристаллический карбид кремния (карборунд) получают восстановлением кремнезема углеродом в электрических печах сопротивления. Нитевидные кристаллы и пленки получают из газовой фазы, а также металлических расплавов, растворяющих SiC . Впервые получен А. Муассаном в 80-х гг. XIX в.

Карбид кремния имеет исключительно важное значение для современной техники и входит в список десяти наиболее ценных искусственных минералов. Широко применяется в абразивной, огнеупорной, электротехнической химической и других отраслях промышленности.

В природе карбид кремния встречается очень редко; представляет научный интерес. Природный α -SiC (гексагональная модификация) называется муассанитом. Он встречен в алмазонасных киберлитовых трубках в виде резких включений в некоторых изверженных и других породах, а также в метеоритных кратерах.

Карбид бора B_4C . Состав переменный, варьирует от B_4C до $B_{6,5}C$. Содержит 70,5—82,4 В и 17,6—29,5 % С. Кристаллохимические особенности и некоторые свойства карбида бора следующие:

Карбид бора	Сингония	Параметры эл. яч., 10^{-10} м	Плотность, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	Твердость по шкале Мооса	Температура плавления, °С
B_4C	Тригональная	$a_0 = 5,598;$ $c_0 = 12,12$	3,50	9,5	2450 (разлагается)
$B_{6,5}C$	Тригональная	$a_0 = 5,630;$ $c_0 = 12,19$	2,44	—	—

Р.д. 2,38 (10); 2,57 (80); 3,79 (70); 1,714 (30).

Физические и химические свойства. Т. кип. более 3500 °С. Микротвердость 50 000 МПа. Цвет черный, непрозрачен. Оптические характеристики не изучены. Обладает полупроводниковыми свойствами. Химически устойчив по отношению к кислотам и щелочам.

Синтез и применение в технике. Карбид бора получают сплавлением в электропечах борного ангидрида с углеродом. При этом происходит следующая химическая реакция: $2B_2O_3 + 7C \rightarrow B_4C + 6CO_2 \uparrow$.

Основной потребитель карбида бора — абразивная промышленность. Представляет интерес для электронной и других отраслей промышленности.

В природе не встречается.

Группа 4.2.2. Нитриды неметаллов

Нитрид бора BN. Содержит 43,55 % В и 56,45 % N. Имеет три модификации: гексагональную α -BN, кубическую β -BN и гексагональную плотноупакованную γ -BN.

Гексагональная модификация α -BN имеет кристаллическую структуру типа графита. Пр. гр. $S6m2$. В связи с аналогией структуры и некоторых физических свойств графита и нитрида бора (α -BN) последний иногда называют «белой сажой» или «белым графитом». (За рубежом α -BN обозначают S-BN). Параметры эл. яч.: $a_0 = 2,504;$ $c_0 = 6,662$. Р.д. 3,34 (100).

Физические и химические свойства α -BN. Пл. 2,20—2,25. Т. пл. ~3000 °С (под давлением азота). В кристаллах бесцветный. В агрегатах и порошке белый, серый. $N_{cp} = 1,74$. Тв. 1,5. Мягкий, обла-

дает антифрикционными свойствами. При комнатной температуре не растворяется в H_2O , HCl , H_2SO_4 и HF , а также щелочных растворах. $\rho = 10^{13}$ Ом·см. К.л.т.р. $2,0 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. $\epsilon = 4,15$.

Синтез в технике. Известны следующие способы получения α -BN: 1) нагревание B_2O_3 или бурсы с цианистым калием, натрием или кальцием; 2) обработка борной кислоты, борного ангидрида или боратов хлористым аммонием; 3) взаимодействие хлорида бора с аммиаком при нагревании; 4) обработка B_2O_3 аммиаком в присутствии угля в качестве восстановителя; 5) непосредственное азотирование бора.

Кубический нитрид бора (β -BN) получают из гексагонального (α -BN) при температуре 1200—2000 °С и давлении 4500—7500 МПа в присутствии добавок щелочных и щелочно-земельных металлов, являющихся катализаторами.

Гексагональный плотноупакованный нитрид бора (γ -BN) получают из α -BN при температуре 200—2200 °С и давлении 11,5—13,0 ГПа.

В отличие от α -BN модификации β - и γ -BN при нормальных условиях метастабильны и при нагревании более 1000 °С превращаются в гексагональный α -BN.

Физические свойства β - и γ -модификаций:

BN	Кристаллическая структура	Параметры элементарной ячейки, 10^{-10} м	Твердость по шкале Мооса	Микро-твердость, МПа	Плотность, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	К.л.т.р 10^{-6} градус $^{-1}$
β -BN	Кубическая, тип алмаза	3,615	~10	92 500	3,45	3—4
γ -BN	Гексагональная, тип вюртцита	$a_0 = 2,55—2,88;$ $c_0 = 4,24$	~9,5	90 000	1,80	—
α -BN	Гексагональная, тип графита	$a_0 = 2,504;$ $c_0 = 6,661$	1,5	70—240	2,29	

Применение. Нитрид бора — ценное техническое соединение. Гексагональный (α -BN) нитрид бора используют для изготовления специальных огнеупорных изделий, электроизоляционных, полупроводниковых, антифрикционных и других материалов.

β - и γ -модификации, приближающиеся по твердости к алмазу, но значительно превосходящие его по теплостойкости, применяются для изготовления сверхтвердых материалов типа боразона, эльбора, кубонита, гексанита и других абразивов и инструментальных материалов. В отличие от алмаза нитрид бора не окисляется до 1200 °С.

В природе нитрид бора пока не найден.

Нитрид кремния Si_3N_4 . Содержит 60,2 % Si и 39,8 % N. Существуют две модификации, структура и свойства которых приведены ниже (табл. 18).

Оптические и химические свойства. Прозрачный, бесцветный. Цвет в порошке белый, светло-серый. Кристаллы в виде вытянутых гексагональных призм, пластинок с прямым погасанием, вы-

Таблица 18. Свойства полиморфных модификаций Si_3N_4

Характеристика	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
Кристаллическая структура	Гексагональная	Гексагональная
Параметры эл. яч.:		
a_0	7,76	7,59
c_0	5,64	2,92
c/a_0	0,727	0,335
Пикнометрическая плотность, $\text{кг/см}^3 \cdot 10^{-3}$	3,19	3,21
Область устойчивости, $^{\circ}\text{C}$	менее 1400	1400—1500
Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$	1900	1900
Показатели преломления:		
N_o	2,022	—
N_e	1,989	—
$N_o - N_e$	0,033	—
Микротвердость, МПа	33 370 \pm 1200	
К. л. т. р., 10^{-6} градус $^{-1}$	2,75	
ρ , Ом·см	$10^{13} - 10^{14}$	
ϵ (при 28 $^{\circ}\text{C}$)	9,4	

сокими показателями светопреломления и яркой интерференционной окраской. В отраженном свете анизотропен. $R \sim 10\%$.

Имеет высокую устойчивость к кислотам и щелочам. На воздухе начинает окисляться при 1100—1500 $^{\circ}\text{C}$ с образованием кремнезема или оксинитрида кремния Si_2ON_2 .

Синтез и применение в технике. Для получения нитрида кремния применяют способы: 1) непосредственное азотирование кремния; 2) нагревание смеси кремнезема и угля в среде азота; 3) азотирование железокремниевых сплавов и др.

Изделия из нитрида кремния получают реакционным спеканием и горячим прессованием. Используют их в качестве высококачественных огнеупорных и жаростойких материалов для высокоагрессивных шлаковых сред и расплавов. Перспективный конструкционный материал для машиностроения.

Входит в состав неметаллических включений в кремнистой стали.

В природе нитрид кремния не обнаружен. В 1964 г. в метеорите найден оксинитрид кремния, названный по составу синоитом $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Синоит в настоящее время синтезируют в технике в качестве огнеупорного соединения, входящего в состав сиалона ($\text{Si}_x\text{Al}_y\text{O}_z\text{N}$) и керамической связки карборундовых и других материалов.

ТИП 5. СОЛИ КИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ

Тип 5 представлен двумя классами: простыми и сложными солями кислородных кислот.

Класс 5.1 включает подклассы: боратов, карбонатов, нитратов, силикатов, фосфатов, сульфатов, хроматов, вольфраматов и дру-

гих простых солей неорганических кислот. Наибольшее значение для техники имеют искусственные силикаты.

Класс 5.1. Простые соли кислородных кислот

Подкласс 5.1.1. Силикаты

Среди многочисленных (более 2000 соединений) искусственных силикатов рассмотрены только минералы (соединения), имеющие большое практическое значение для различных отраслей экономики.

Группа простых силикатов

Подгруппа силикатов кальция

В системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (рис. 59) образуются четыре силиката различной основности — $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ и $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, имеющие ряд полиморфных модификаций.

Волластонит (метасиликат кальция) $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$. Структурная формула $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]^\infty$. Содержит 48,2% CaO и 51,8% SiO_2 . Имеет две полиморфные модификации: высокотемпературную (псевдоволластонит) $\alpha\text{-CaSiO}_3$ и низкотемпературную (волластонит) $\beta\text{-CaSiO}_3$. Свойства модификаций метасиликатов кальция приведены в табл. 19. Ниже температуры 1125°C устойчив $\beta\text{-CaSiO}_3$, при более высоких температурах до точки плавления (1544°C, с разложением) термодинамически стабилен $\alpha\text{-CaSiO}_3$. При комнатной температуре псевдоволластонит является метастабильной фазой.

Силикаты кальция имеют таблитчатую («дошлатую») ($\beta\text{-CaSiO}_3$)

или призматическую ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) форму кристаллов, косое погасание. Между собой различаются по величине двупреломления, углов погасания, $2V$ и другим оптическим свойствам.

Химические свойства модификаций аналогичны: легко растворяются в HCl с выделением геля SiO_2 . В аншлифах подвергаются травлению 10%-ным водным раствором MgSO_4 при 50°C. Гидравлически инертен.

Синтез и применение в технике. Синтез осуществляют путем спекания и плавления известково-кремнеземистых материалов (известки, известняка, кварца, кварцевого песка и др.), взятых в стехиометрическом соотношении,

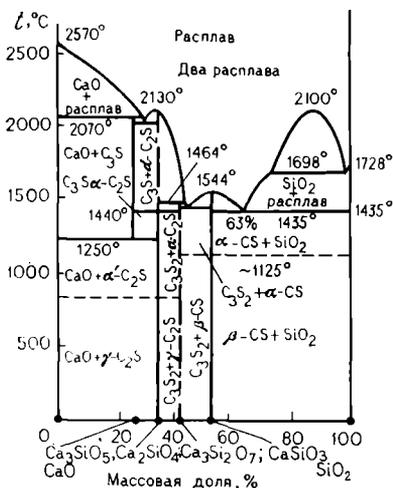


Рис. 59. Диаграмма состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Применяется для изготовления специальной высокочастотной радиокерамики, электронизоляционных и санитарных изделий, специальных цементов для керамики и абразивов. Используется также в качестве наполнителя в глазури, лаки, краски, асбест, бумагу и в другие материалы.

Волластонит и псевдоволластонит входят в состав динасовых огнеупоров и кислых металлургических шлаков. Волластонит является минеральной основой электротермофосфорных шлаков и является керамическим сырьем.

В природе встречается в скарнах и других породах.

Ранкнит $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Содержит 58,2 % CaO и 41,8 % SiO_2 . Сингония моноклинная. Параметры эл. яч.: $a_0=10,55$; $b_0=8,88$; $c_0=7,85$. Р.д. 3,84 (50); 3,02 (100); 2,72 (80); 9-327.

Физические и химические свойства. Пл. 2,97. Т. пл. 1475 °С (инконгруэнтно). Тв. 4,5—5,0. Бесцветный, прозрачный. $Ng=1,650$; $Np=1,641$; $Ng-Np=0,009$. Двухосный, положительный, $2V=66^\circ$. Характерна призматическая форма кристаллов. Растворяется в HCl с выделением кремнегеля.

Синтез в технике. Образуется при спекании и плавлении известково-кремнеземистых шихт соответствующего состава. Входит в состав доменных и других металлургических шлаков.

В природе встречается редко в известково-кремнеземистых скарнах.

Ортосиликаты кальция $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Структурная формула $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$. Содержат 65,2 % CaO и 34,8 % SiO_2 . Известны пять полиморфных модификаций $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$. Структура и свойства некоторых из них приведены в табл. 20.

Ортосиликат кальция имеет температуру плавления 2130 °С (без разложения). В интервале температур 2130—1447 °С существует высокотемпературный гексагональный α - Ca_2SiO_4 . При более низких температурах α - Ca_2SiO_4 переходит в бредигит (α^1 - Ca_2SiO_4), устойчивый в интервале 1447—830 °С.

При более низких температурах бредигит необратимо превращается в шеннит (γ - Ca_2SiO_4), стабильный при температуре менее 675 °С.

В присутствии добавок-стабилизаторов (P_2O_5 , V_2O_3 , V_2O_5 , R_2O_3 , BaO и др.) бредигит в метастабильном состоянии сохраняется при нормальной температуре.

Ларнит (β - $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$) представляет собой метастабильный твердый раствор V_2O_3 , P_2O_5 , V_2O_5 и других оксидов-стабилизаторов в Ca_2SiO_4 . Температурная область его существования охватывает интервал от нормальной температуры до 700 °С.

При отсутствии (или недостатке) стабилизаторов ларнит (β - Ca_2SiO_4) переходит при 675 °С в шеннит (γ - Ca_2SiO_4) с увеличением объема примерно на 10 %, что вызывает рассыпание материала в дисперсный порошок.

Явление рассыпания известково-силикатных продуктов, обусловленное полиморфным превращением нестабилизированного Ca_2SiO_4 , получило название силикатного распада. Силикатному

Таблица 19. Свойства полиморфных модификаций метасиликата кальция

Модификация	Тип	Сингония и пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, 10^{-10} м		
				b_0	
Низкотемпературная (волластонит)	β -CaSiO ₃	Триклинная	7,94	7,32	7,07
Высокотемпературная псевдоволластонит)	α -CaSiO ₃	То же	6,90	11,78	19,65

В скобках приводится номер карточки в картотеке ASTM.

распаду подвержены высокоосновные известково-силикатные материалы и изделия: шлаки, огнеупоры, клинкеры и т. п.

Все модификации Ca₂[SiO₄] в той или иной степени гидравлически активны, легко растворяются в соляной и других кислотах, имеют твердость 5,5—6,0 (по шкале Мооса), микротвердость 5000—6000 МПа.

В технических продуктах они находятся чаще всего в виде округлых кристаллов со штриховкой, связанной с полисинтетическими двойниками.

Синтез и применение в технике. В технических продуктах (портландцемент, основные шлаки, доломитовые и известковые огнеупоры, нефелин-известковые спеки и др.) ортосиликат кальция находится обычно в стабилизированной (различными примесями или добавками) форме в виде β -Ca₂[SiO₄] (ларнита). Поликомпонентный твердый раствор на основе ларнита в технике получил название белита. Содержание белита в портландцементном клинкере достигает 20 %.

Ортосиликат кальция получают спеканием дисперсных смесей извести и кремнеземсодержащих компонентов. В шлаках и плавленных цементах ларнит кристаллизуется из поликомпонентных расплавов.

Шеннонит часто является нежелательным продуктом самопроизвольного рассыпания в порошок огнеупорных изделий и шлаков (если заранее не приняты меры к стабилизации высокотемпературных форм Ca₂SiO₄).

В природе в очень малых количествах встречены бредигит (1948 г.) и ларнит (1929 г.) в известковых скарнах в Ирландии. Практического значения природные ортосиликаты кальция не имеют.

Трехкальциевый силикат 3CaO·SiO₂. Структурная формула Ca₃O[SiO₄]. Содержит 73,6 % CaO, 26,4 % SiO₂ (теоретический

Плотность, кг/м ³ ·10 ⁻³	<i>N_q</i>	<i>N_p</i>	Оптиче- ский знак	Спайность	Рентгенов- ские данные	Твердость, по шкале Мооса
2,915	1,631	1,616	(—)	Сов. по {100} Ясная по {001}	2,97; 3,83; 3,52; (10-487)	4,5—5,0
2,905	1,654	1 610	(+)	Сов. по {001}	3,20; 2,79; 1,96; (10-486)	5,0

состав). По современным представлениям, чистый трехкальциевый силикат имеет шесть полиморфных модификаций (табл. 21), в том числе три триклинных, две моноклинных и одну ромбоэдрическую (тригональную).

Таблица 20. Структура и свойства полиморфных модификаций двухкальциевого силиката

Характеристика и свойства	Модификации и их названия		
	Бреидигит* α -2CaO·SiO ₂	Ларнит β -2CaO·SiO ₂	Шеннонит γ -2CaO·SiO ₂
Сингония Пространственная группа Параметры элемен- тарной ячейки, 10 ⁻¹⁰ м	Ромбическая <i>P2₁11</i> (в) (и)	Моноклинная <i>P2₁/n</i>	Ромбическая <i>Pb₃m</i>
Плотность, кг/м ³ ·10 ⁻³	$a_0=5,59; 6,60$ $b_0=9,53; 9,54$ $c_0=6,86; 6,88$ 3,11—3,40	$a_0=9,28;$ $b_0=5,48;$ $c_0=6,76$ 3,20—3,28	$a_0=5,08;$ $b_0=11,23;$ $c_0=6,77$ 2,94—2,97
Показатели преломле- ния	$N_g=1,725-1,740;$ $N_p=1,712-1,725$ Высокая	$N_g=1,735$ $N_p=1,717$ Твердеет медленно	$N_g=1,654$ $N_p=1,642$ Твердеет очень медленно
Гидравлическая ак- тивность			
Рентгеновские данные	2,80 (100); 2,19 (50); 2,62 (40)	2,80; 2,74; 2,78; 9-351	3,84 (70); 3,03 (80); 2,74 (100); 1,91 (80); 1,76 (70); 1,48 (60)

* Модификации бреидигита: (и) — низкотемпературная (830—1160° С) и (в) — высокотемпературная (1160—1447° С); в интервалах температур, указанных в скобках, существуют стабильно.

Таблица 21. Параметры элементарной ячейки полиморфных модификаций Ca_3SiO_5 (по В. С. Горшкову и В. В. Тимашеву)

Температура, °C	Модификация	Параметры, 10^{-10} м			β, градус
		a_0	b_0		
1100	Ромбоэдрическая R	7,15	7,15	25,56	90
1000	Моноклинная M_{II}	7,13	7,13	25,434	90
985	Моноклинная M_I	7,125	7,125	25,42	89,88
940	Триклинная T_{III}	14,229	14,249	25,412	89,85
680	Триклинная T_{II}	14,169	14,209	25,289	89,8
20	Триклинная T_I	14,08	14,147	25,103	89,77

Различные изоморфные примеси (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , R_2O , MgO и др.) существенно изменяют кристаллическую структуру и свойства $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. В связи с этим сложный твердый раствор указанных оксидов в техническом трехкальциевом силикате, называемом алитом, при нормальной температуре моноклинный, а при $825\text{—}830^\circ\text{C}$ переходит в тригональную форму.

Параметры эл. яч. моноклинного алита: $a_0=12,246$; $b_0=7,045$; $c_0=24,985$.

Физические и химические свойства моноклинного алита. Пл. $3,12\text{—}3,25$. Т. пл. $1900\text{—}1960^\circ\text{C}$ (с разложением). Чистый $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ инконгруэнтно плавится при 2070°C . Обычная форма выделения — гексагональные и прямоугольные пластинки. Бесцветен или окрашен изоморфными оксидами-хромофорами в бурый, желтый, зеленый и другие тона. Сп. несов. $N_g=1,723$; $N_p=1,717$; $N_g-N_p=0,006$. Оптически отрицательный. Тв. 5—6. Р.д. 2,78; 2,60; 2,19; 9-352.

Обладает наиболее высокой среди всех силикатов кальция гидратационной активностью. Растворяется в неорганических кислотах.

Синтез и применение в технике. Поликристаллы чистого Ca_3SiO_5 получают путем реакционного спекания или плавления известково-кремнеземистых смесей, содержащих некоторый избыток CaO по отношению к стехиометрическому составу.

Алит совместно с белитом составляют минеральную основу портландцементного клинкера — важнейшего строительного материала. По масштабам производства, экономическому значению, широкому распространению в ряде других разновидностей технического камня (шлаки, золы и т. д.) алит и белит входят в число десяти наиболее ценных искусственных соединений.

В природе алит не встречается.

Подгруппа силикатов магния

В системе $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ (рис. 60) реализуются два соединения: ортосиликат $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (форстерит) и метасиликат $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, имеющий несколько полиморфных модификаций.

Форстерит $Mg_2[SiO_4]$. Содержит 57,31 % MgO и 42,69 % SiO_2 . Сингония ромбическая. Пр. гр. *Pbnm*. Параметры эл. яч. $a_0=4,75$; $b_0=10,27$; $c_0=5,98$. Р.д. 3,88 (70); 2,51 (70); 2,46 (100); 7-74.

Форстерит образует непрерывный ряд твердых растворов с фаялитом $Fe_2[SiO_4]$, называемых оливинами.

Физические и химические свойства. Пл. 3,223. Т. пл. 1890°C (конгруэнтно). К.л.т.р. $12,0 \cdot 10^{-6}$ град. $^{-1}$. Чистый форстерит диамагнитен, оливин парамагнитен. $\epsilon=6,77$. Бесцветный. При наличии изоморфных примесей FeO , MnO , NiO приобретает зеленую окраску. $N_g=1,670$; $N_m=1,651$; $N_p=1,635$. $N_g-N_p=0,035$. Двухосный положительный, $2V=82-90^\circ C$.

Сп. средняя до сов. по {100} и {010}. Тв. 6.6. Микротвердость 7000—7400 МПа.

В отраженном свете светло-серый. $R=6,5\%$. В темном поле отчетливые внутренние рефлексы.

Растворяется в HNO_3 с выделением геля кремнезема.

Синтез и применение в технике. Поликристаллический форстерит получают обжигом стехиометрических смесей периклаза и кремнезема при температуре 1600—1750°C, а также плавлением указанной шихты при 1900—2000°C в окислительной среде (рис. 61).

Монокристаллы в виде буль выращивают способом Вернейля. Низкотемпературный керамический синтез форстерита осуществляют из гелей MgO и SiO_2 . В гидротермальных условиях форстерит образуется при 500°C и давлении более 5,0 МПа.

Форстерит является минеральной основой магнезиально-силикатных (форстеритовых, хромофорстеритовых) огнеупоров и форстеритовой электрокерамики. Для получения форстеритовых огнеупоров используют дуниты, серпентиниты, талькомагнезиты, асбестовые отходы, окварцованные магнезиты и другое сырье. Окрашенные монокристаллы оливина применяются в ювелирном деле (искусственный хризолит).

В природе оливин — широко распространенный породообразующий минерал ультраосновных (дуниты, перидотиты, кимберлиты и др.), основных (базальты и др.) пород и магнезиальных скарнов. Форстерит встречается реже, преимущественно в магнезиальных (шпинель-форстеритовых) скарнах.

Метасиликат магнезия $MgO \cdot SiO_2$. Структурная формула $Mg_2[Si_2O_6]$. Содержит 40,16 % MgO и 59,84 % SiO_2 . Метасиликат

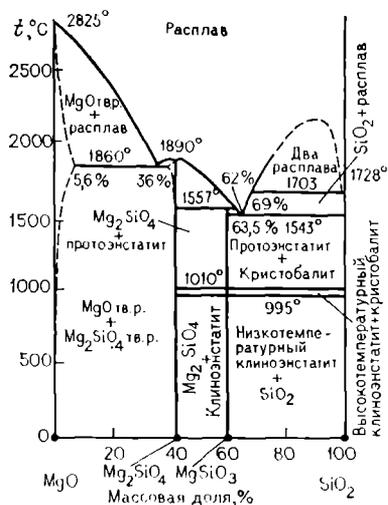


Рис. 60. Диаграмма состояния системы $MgO-SiO_2$

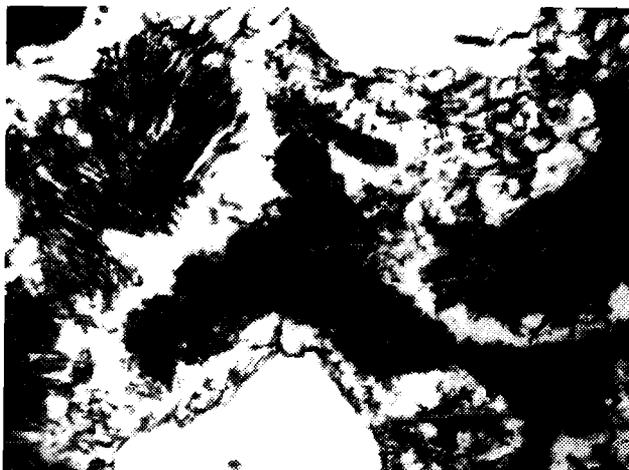


Рис. 61. Кристаллизация форстерита (светлые изометричные индивиды) и клинопиксидата (волоконистые агрегаты) в расплавленном магнесиально-силикатном материале

Темное — периклаз, магнесиоферрит. Свет проходящий. Без анализатора.

магния имеет три полиморфные модификации. Структура и свойства модификаций приведены в табл. 22.

Наиболее высокотемпературная модификация — протоэнстатит — устойчива при температуре более 900°C . При более низких температурах ($990\text{--}860^{\circ}\text{C}$) термодинамически стабилен энстатит.

Клиноэнстатит стабилен в интервале температур от комнатной до 620° . Полиморфные превращения сопровождаются объемными изменениями. Так, переход протоэнстатита в клиноэнстатит связан с наибольшим для данной системы изменением объема ($+2,8\%$).

При высоком давлении и температуре ($P = n \cdot 10^4$ МПа и $T = 1500^{\circ}\text{C}$) энстатит распадается на плотную модификацию форстерита (структура шпинели) и стишовит (плотную модификацию SiO_2) $2\text{MgSiO}_3 \rightarrow \text{Mg}_2[\text{SiO}_4] + \text{SiO}_2$.

При высоком давлении MgSiO_3 плавится конгруэнтно при $1800\text{--}1900^{\circ}\text{C}$, при нормальном давлении — инконгруэнтно при 1557°C .

В кислотах практически не растворяется.

Синтез и применение в технике Основной промышленный способ получения MgSiO_3 — керамический твердофазный синтез из смесей талька, магнезита, каолина и спекающих добавок. Таким способом получают стеатитовую электрокерамику, используемую для изготовления деталей электровакуумных устройств. Искусственный клиноэнстатит входит в состав магнесиально-силикатных (спеченных и расплавленных) огнеупоров, а также некоторых шлаков.

Таблица 22. Структура и свойства полиморфных модификаций метасиликата магния

Характеристика	Модификация MgO·SiO ₂		
	Энстатит	Клиноэнстатит	Протоэнстатит
1	2	3	4
Сингония	Ромбическая	Моноклиная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbca</i>	<i>P2₁/c</i>	<i>Pbca</i>
Параметры эл. яч., 10 ⁻¹⁰ м	$a_0 = 18,230$ $b_0 = 8,814$ $c_0 = 5,178$	$a_0 = 9,618$ $b_0 = 8,828$ $c_0 = 8,740$	$a_0 = 9,250$ $b_0 = 8,740$ $c_0 = 5,320$
Плотность кг/м ³ ·10 ⁻³	3,175	3,190	Не опр.
Твердость (по шкале Мооса)	5,5	5,5	Не опр.
Показатели преломления:			
<i>N_g</i>	1,658	1,660	1,658
<i>N_p</i>	1,650	1,651	1,652
Спайность	Сов. по {110} <90°	Сов. по {110} <88°	Не опр.
Температура плавления, °С	1557	1557	1557
Габитус кристаллов	(инконгруэнтно) Агрегаты с волонистыми кристаллами	с разложением Кристаллы с полисинтетическими двойниками	с разложением Псевдоморфозы по энстатиту
Р. д. (по А. Винчеллу)	3,17; 2,87; 2,49; (7-216)	2,87; 2,97; 1,60; (3-0696)	3,16; 1,96; 1,49; (3-0523)

Клиноэнстатит и форстерит являются продуктами высокотемпературного ($\geq 650^\circ\text{C}$) перерождения серпентина: $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \times 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$.

По данные Н. Боуэна и О. Таттла, в гидротермальных условиях метасиликат магния образуется при $T > 600^\circ\text{C}$ и $P > 10$ МПа.

В природе энстатит и гиперстен (Mg, Fe) SiO₃ широко распространены в ультраосновных и основных горных породах.

Силикат алюминия (муллит) $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Содержит 71,83 % Al₂O₃ и 28,17 % SiO₂ (теоретический состав). Сингония ромбическая. Пр. гр. *Ptmm*. Параметры эл. яч.: $a_0 = 7,55$; $b_0 = 7,69$; $c_0 = 5,77$ (по Ш. Арамаки и Р. Рою).

Помимо муллита, многие исследователи в системе Al₂O₃ — SiO₂ выделяют так называемый прагит $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, кристаллизующийся тоже в ромбической системе с очень близкими параметрами эл. яч.: $a_0 = 7,50$; $b_0 = 7,69$; $c_0 = 5,77$. Как показали детальные исследования, муллит и прагит — крайние члены твердого раствора, содержащие соответственно 71,83 и 77,3 % (массовой доли) Al₂O₃. Оптические и некоторые другие свойства искусственного высокотемпературного силиката алюминия приведены в табл. 23.

Физические и химические свойства муллита. Муллит является единственным бинарным соединением в системе Al₂O₃ — SiO₂ (рис. 62), устойчивым в широком интервале температур в техно-

Таблица 23. Оптические свойства искусственного силиката алюминия и твердых растворов на его основе

Соединение	Массовая доля Al_2O_3 , %	Nm	Плотность пикнометрическая, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$
Муллит	72,0	$\approx 1,647$	3,08
	75,0	$\approx 1,645$	3,12
	78,0	$\approx 1,658$	3,16
Прагит	77,3	$\approx 1,649$	3,16
	Муллит, содержащий (%) в твердом растворе 0,5 Fe_2O_3 и 0,79 TiO_2	71,0	$\approx 1,670$
То же, 0,86 Fe_2O_3 и 1,12 TiO_2	70,0	$\approx 1,660$	Не опр.

генных условиях (при нормальном давлении). При высоком давлении муллит распадается на силлиманит и корунд ($P > 80$ МПа, $T = 1140^\circ C$).

Т. пл. муллита при нормальном давлении $1910^\circ C$. Относительно характера плавления муллита до сих пор нет единой точки зрения. Большинство исследователей считают, что муллит плавится конгруэнтно.

Муллит, не содержащий изоморфных оксидов переходных металлов, бесцветен и прозрачен. При наличии, например, примесных оксидов железа, титана, хрома минерал приобретает бурую, фиолетовую, розовую окраску и четкий плеохроизм ($Ng > Nm > Np$). Максимальная растворимость оксидов в муллите при $1600^\circ C$ составляет (% массовой доли): $Fe_2O_3 \sim 12$; $TiO_2 \sim 4,5$; $Cr_2O_3 \sim 10$.

В технических продуктах муллит имеет призматическую, изометрическую, часто игольчатую (нитевидную) форму. Сп. сов. по $\{010\}$. Оптическая ориентировка: $Nm = b$; $Ng = c$. Угол $2V$ у обычного муллита ($+45^\circ$) — ($+50^\circ$), у прагита — ($+61^\circ$).

В отличие от природных силикатов алюминия (силлиманит, кианит, андалузит) муллит не растворяется в кислотах, в том числе и плавиковой. При нагревании муллит не распадается на оксиды и не образует других соединений, если с ним в контакте нет щелочных и щелочно-земельных оксидов или сильных восстановителей (СО, С и др.). Последние интенсивно взаимодействуют с муллитом с образованием алюмосиликатов, алюминатов и других соединений.

Синтез и применение в технике. Синтез муллита в промышленности осуществляют спеканием и плавлением смесей корунда (глинозема) и кремнезема, каолинита, кианита, силлиманита, андалузита с различными спекающими и модифицирующими добавками и без них. Для выращивания монокристаллов используют методы флюса, Вернейля, газотранспортных реакций и др.

Муллит весьма широко распространен в технических силикатных материалах и изделиях: фарфоре, шамоте, муллитовых, мул-

литокорундовых огнеупорах и керамике. Он образуется при термическом перерождении ряда глинистых минералов (каолинит, галлуазит, пирофиллит и др.), мусковита, гидрослюды и других природных алюмосиликатов.

По экономическому значению и объемам производства муллит входит в число десяти важнейших искусственных минералов. По распространенности в технике муллит можно сопоставить с плагиоклазами в земной коре.

В природе муллит встречается сравнительно редко. Впервые найден на о. Мулл (Шотландия). Встречается в продуктах термального метаморфизма глинисто-песчанистых пород.

Фаялит $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Содержит 70,5 % FeO и 29,5 % SiO_2 . Сингония ромбическая. Пр. гр. *Rbnt*. Изоструктурен с форстеритом, с которым образует непрерывный ряд твердых растворов, называемых оливинами. Параметры эл. яч.: $a_0 = 4,80$; $b_0 = 10,59$; $c_0 = 6,16$. Структурная формула $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$. П.д. 2,83 (100); 2,57 (50); 1,52 (20); 9-307.

Фаялит — единственное соединение, образующееся в системе $\text{FeO} - \text{SiO}_2$ при нормальном давлении.

Физические и химические свойства. Пл. 4,40. Т. пл. 1205 °С. Тв. 6—7. Прозрачный. Двухосный, оптически отрицательный. $2V = 57^\circ$. $N_g = 1,886$; $N_p = 1,835$; $N_g - N_p = 0,051$. Сп. сов. по {010}; несов. по {100}. Цвет оливково-зеленый, красновато-коричневый, иногда до черного. Образует призматические и таблитчатые кристаллы. $R \approx 9\%$.

Слабо ферромагнитен. К.л.т.р., как и у оливина, имеет анизотропию: $\alpha_a = 9,7$; $\alpha_b = 9,4$; $\alpha_c = 12,0 \cdot 10^{-6}$ град.⁻¹.

Фаялит сравнительно легко растворяется в минеральных кислотах с выделением геля кремнезема. При нагревании в окислительной среде фаялит разлагается: $3[2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2] + \text{O}_2 \rightarrow 2[\text{Fe}_3\text{O}_4] + 3\text{SiO}_2$.

Синтез в технике. Фаялит образуется путем твердофазного синтеза из оксидов железа и геля кремнезема при нагревании до 900 °С в условиях низкого парциального давления кислорода. В технике обычно кристаллизуется из железисто-силикатных расплавов.

Фаялит является минеральной основой кислых сталеплавильных, медеплавильных и других шлаков цветной металлургии.

Отвалы фаялитовых шлаков вблизи предприятий цветной металлургии содержат $\approx 50-60\%$ Fe_2O_3 , $\approx 3\%$ CuO, PbO, ZnO и других металлов. В связи с этим такие шлаки представляют собой ценное техногенное рудное сырье.

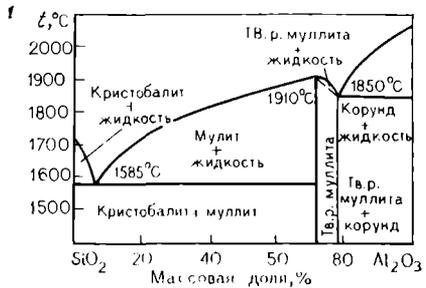


Рис. 62. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (по Н. А. Торопову и Ф. Я. Галахову)

В природе фаялит встречается в виде небольших включений в кислых интрузивных и эффузивных породах, а также железорудных скарнах.

Группа сложных силикатов

В группу сложных силикатов включены соединения, содержащие несколько металлов в катионной составляющей или дополнительный алюмоокислородный комплекс в анионной части. Общая формула сложных силикатов: $RO_m \cdot R'O_n \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, где RO_m и $R'O_n$ — основные оксиды.

Таким образом, к сложным силикатам относятся все простые и сложные алюмосиликаты.

В группу сложных силикатов входят многие минералы подгруппы пироксена, мелилита, граната, плагиоклаза, синтетических слюда, асбеста, цеолитов и других алюмосиликатов. Из большого числа синтетических безводных сложных силикатов (более 500 минеральных видов) ниже приведено описание соединений, имеющих наибольшее значение для промышленности.

Алюмосиликаты системы $CaO-Al_2O_3-SiO_2$

В данной системе (рис. 63) при нормальном давлении образуются два тройных соединения: анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и геленит $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$, широко распространенные в природе и технических продуктах.

Анортит $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Структурная формула $Ca[Al_2Si_2O_8]$. Содержит 20,1 % CaO , 36,7 % Al_2O_3 и 43,2 % SiO_2 . Существует в трех модификациях: обычной триклинной, ромбической и гексагональной. Последние две модификации являются метастабильными и при высоких температурах превращаются в триклинную.

Ниже дана характеристика триклинной модификации анортита. Пр. гр. $P\bar{1}$ Параметры эл. яч.: $a_0=8,21$; $b_0=12,95$; $c_0=14,65$; $\alpha=93^\circ 13'$; $\beta=115^\circ 56'$; $\gamma=91^\circ 12'$ Р.д. 3,19 (100); 2,51 (50); 4,03 (30); 2,94 (30); 1,84 (30); 1,77 (30).

Физические и химические свойства. Пл. 2,765. Т. пл. 1553 °С. Тв. 6,0. Микротвердость 8000 МПа. Сп. сов. по {010} и средняя по {001}. Бесцветен, прозрачен. В макроагрегатах белого цвета. $Ng=1,588$; $Np=1,576$; $Ng-Np=0,012$. Двухосный, отрицательный, $2V=77^\circ$. Угол погасания $\approx 40^\circ$ В отраженном свете темно-серый. $R=5,8\%$. В темном поле видны светло-серые рефлексии.

Встречается в виде призматических и таблитчатых кристаллов с полисинтетическими двойниками.

Растворяется в HCl с выделением геля SiO_2 . С водой не взаимодействует.

Синтез и применение в технике. Анортит синтезируется в твердой фазе при температуре более 1000 °С и из смесей кальцита, глинозема и кремнезема, а также каолинита и кальцита, силикатов кальция и глинозема, алюмосиликатов кальция и кремнезема, муллита и кальцита и др. Кристаллизуется из кислых алюмосиликатных расплавов при медленном их охлаждении (рис. 64). В связи

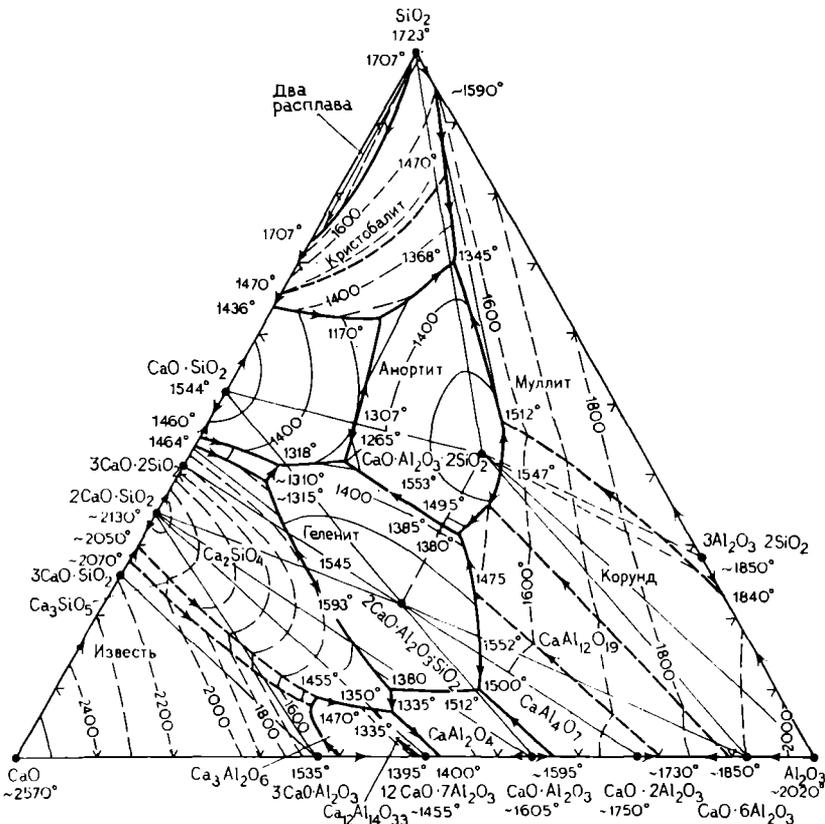


Рис. 63. Диаграмма состояния системы CaO—Al₂O₃—SiO₂

с малой кристаллизационной способностью кислые алюмосиликатные расплавы при быстром охлаждении обычно затвердевают в виде стекла. Показатель преломления стекла анортитового состава $N = 1,575$ (589 нм).

Анортит образует непрерывный ряд твердых растворов с альбитом, называемых плагиоклазами. Структурная формула альбита $Na[AlSi_3O_8]$. Оптические свойства плагиоклазов меняются аддитивно в зависимости от состава (табл. 24). Минимальные температуру плавления (1118°C), плотность (2,62) и показатели преломления имеет альбит.

Анортит и другие плагиоклазы широко распространены в различных технических минеральных продуктах: кислых металлургических и топливных шлаках, искусственных пористых заполнителях для получения строительных изделий (аглопорит, керамзит и др.), входят в состав примесной составляющей электрохро-

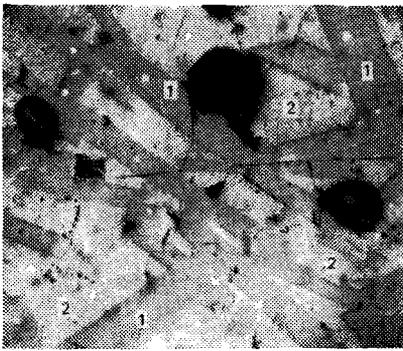


Рис. 64. Призматические кристаллы анортита в ваграночном шлаке
1 — анортит, 2 — стеклофаза. Свет отраженный. Увел. 80

рунда и других разновидностей технического камня.

В природе анортит и особенно плагиоклазы являются важнейшими породообразующими минералами кислых, средних, основных изверженных и многих метаморфических пород.

Геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Структурная формула $\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Si}, \text{Al})_2\text{O}_7]$. Содержит 40,94 % CaO , 37,19 % Al_2O_3 и 21,87 % SiO_2 . Сингония тетрагональная. Пр. гр. $P\bar{4}2m$. Параметры эл. яч.: $a_0 = 7,69$; $c_0 = 5,10$. Р.д. 2,85(100); 2,40 (70); 1,75 (100); 9-216.

Физические и химические свойства. Пл. 3,05. Т. пл. 1590°C

(конгруэнтно). Тв. 5,5—6,0. Микротвердость 6500 МПа. Сп. сов. по {001} и несов. по {110}.

Бесцветный или окрашен в зеленоватые или бурые тона (в зависимости от природы и концентрации изоморфных примесей переходных металлов). $N_o = 1,669$; $N_e = 6,658$; $N_o - N_e = 0,011$. Одноосный отрицательный.

В отраженном свете серый, в темном поле прозрачен $R \approx 7\%$.

Кристаллизуется обычно в виде короткопризматических кристаллов с квадратным сечением.

Геленит образует непрерывный ряд твердых растворов с окерманитом $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, называемых мелилитами. Оптические и другие свойства мелилитов изменяются аддитивно с составом. Наибольшие показатели преломления имеет геленит.

В нагретой HCl растворяется при нагревании с выделением геля кремнекислоты. В воде практически не гидратируется (в нормальных условиях).

Таблица 24. Оптические свойства твердых растворов в системе $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Минерал	Молярная доля.		N_g	N_p
	альбит	анортит		
Альбит	100—90	0—10	1,534—1,542	1,527—1,533
Олигоклаз	90—70	10—30	1,542—1,552	1,533—1,545
Андезин	70—50	30—50	1,552—1,562	1,545—1,555
Лабрадор	50—30	50—70	1,563—1,572	1,555—1,563
Битовнит	30—10	70—90	1,572—1,582	1,563—1,572
Анортит	10—0	90—100	1,582—1,590	1,572—1,577

Синтез и применение в технике. Геленит может быть получен твердофазным синтезом при 1000—1250 °С из различных исходных материалов: смеси извести, глинозема и кремнезема; каолинита, глинозема и известняка, высокоосновных алюминатов кальция и кремнезема, корунда и двухкальциевого силиката и др.

В промышленности в больших объемах кристаллизуется из поликомпонентных алюмосиликатных расплавов. Является совместно с окерманитом минеральной основой большинства доменных шлаков, входит в состав глиноземистого цемента и ряда других технических полиминеральных продуктов.

В природе геленит встречается редко.

Находится в контактово-метасоматических образованиях среди известняков совместно с кальцитом, везувианом и др. минералами.

Силикаты системы CaO—MgO—SiO₂

В данной системе известно четыре тройных соединения: CaO·MgO·2SiO₂, 2CaO·MgO·2SiO₂, CaO·MgO·SiO₂, 3CaO××MgO·2SiO₂, широко распространенных в технике и имеющих аналоги в природе (рис. 65).

Диопсид CaO·MgO·2SiO₂. Содержит 25,9 % CaO, 18,5 % MgO и 55,5 % SiO₂. Сингония моноклинная. Структурная формула CaMg[Si₂O₆][∞]. Пр. гр. C2/c. Параметры эл. яч.: a₀=9,75 %; b₀=8,93; c₀=5,25; β=105°55' Р.д. 3,00(100); 2,52(100); 1,62(100); 1,42(90); 1,28(70); 9-460.

Физические и химические свойства. Пл. 3,28. Т. пл. 1391 °С. Тв. 5,5—6. Сп. средняя по {110}, угол между плоскостями спайности 87° Иногда имеет спайность или отдельность по {010}. Чистый диопсид бесцветный, прозрачный. Ng=1,699; Np=1,665; Nm=1,671; Ng—Np=0,034. Двухосный положительный, 2V=58° В отраженном свете серый, в темном поле отчетливые рефлексy. R~7,0 %. Встречается в виде короткопризматических, игольчатых кристаллов и сферолитов.

В горячих кислотах разлагается медленно.

Синтез и применение в технике. Диопсид получают путем обжига или плавлением смеси известково-магнезиальных и кремнеземистых материалов.

Диопсид является минеральным компонентом ряда силикатных материалов: каменного литья, некоторых доменных шлаков, специальной керамики и других разновидностей технического камня. Встречается в диасовых, форстеритовых огнеупорах, а также в виде включений в стекле.

В природе диопсид широко распространен в магматических и контактово-метасоматических породах.

Окерманит 2CaO·MgO·2SiO₂. Структурная формула Ca₂Mg××[Si₂O₇]. Содержит 41,2 % CaO, 14,7 % MgO и 44,1 % SiO₂. Сингония тетрагональная. Пр. гр. P42m. Параметры эл. яч.: a₀=7,84; c₀=5,01. Р.д. 2,87 (100); 1,76 (80); 1,40 (70); 4-0681.

Физические и химические свойства. Пл. 2,95. Т. пл. 1458 °С (с разложением). Тв. 5—6. Микротвердость 6500 МПа. Прозрач-

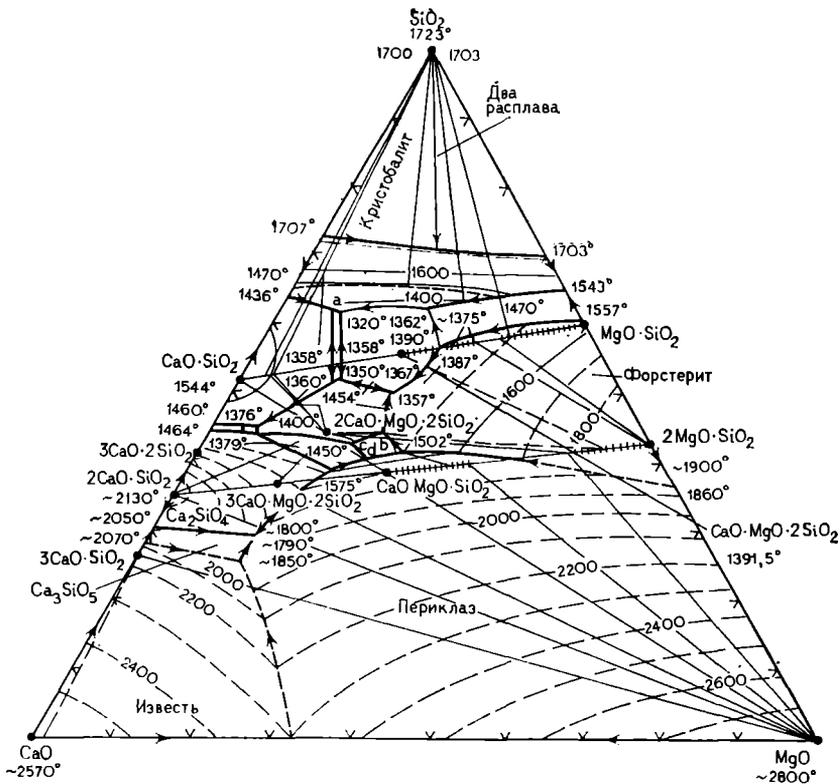


Рис. 65. Диаграмма состояния системы CaO—MgO—SiO₂

ный, бесцветный или окрашен примесями в зеленоватые или бурые тона. Сп. по {001} средняя, по {110} — несев. $No=1,632$; $Ne=1,639$; $Ne-No=0,007$. Одноосный положительный. В отраженном свете темно-серый, четкие внутренние рефлекссы, $R\sim 6,3\%$.

Окерманит (структурная формула $Ca_2Mg[Si_2O_7]$) образует непрерывный ряд твердых растворов с геленитом (структурная формула $Ca_2Al[AlSiO_7]$), называемых мелилитами. Окерманит образует непрерывные твердые растворы также с гардистонитом $Ca_2Zn[Si_2O_7]$ и ограниченные с ферроокерманитом $Ca_2Fe^{2+}[Si_2O_7]$, ферригеленитом $Ca_2Fe^{3+}[AlSiO_7]$, и марганцовистым окерманитом $Ca_2Mn[Si_2O_7]$.

Твердый раствор железистого, цинкового и марганцовистого окерманита $Ca_2(Fe\ Zn,\ Mn)[Si_2O_7]$ называется юститом ($No=1,670$; $Ne=1,657$). Юстит встречается в шлаках цветной металлургии.

Кроме того, известны кобальтовые, никелевые, а также щелочные мелилиты типа $NaCaAl[Si_2O_7]$.

Оптические свойства искусственных мелилитов меняются аддитивно в зависимости от состава (табл. 25). Необходимо учиты-

Таблица 25. Оптические свойства обычных мелилитов (по А. Винчеллу)

$\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7]$, % массовой доли	$\text{Ca}_2\text{Al}[\text{AlSiO}_7]$, % массовой доли	N_o	N_e	Оптический знак	N стекла*
100	0	1,632	1,639	+	1,641
90	10	1,637	1,643	+	
75	25	1,643	1,647	+	
60	40	1,648	1,649	+	
50	50	1,653	1,652	—	1,638
40	60	1,657	1,654	—	
20	80	1,664	1,657	—	
0	100	1,669	1,658	—	

* Приведены показатели преломления отдельных составов

вать, что при содержании 55 % окерманитовой и 45 % (массовая доля) геленитовой молекул мелилит становится оптически изотропным веществом. В этом случае для идентификации минерала необходим рентгенофазовый анализ.

В отличие от чистого геленита окерманит растворяется в HCl при комнатной температуре с образованием геля SiO_2 .

Синтез и применение в технике. В промышленности окерманит кристаллизуется из поликомпонентного расплава при умеренной скорости его кристаллизации. Мелилитовые соединения являются минеральной основой доменных шлаков, используемых для получения шлаковой пемзы, шлакопортландцемента, шлакосталлов и других строительных материалов.

В природе чистый окерманит встречается редко. Найден в вулканических выбросах Везувия (Италия). Мелилит распространен в значительно большей степени, особенно в щелочных ультрабазитах Кольского полуострова, щелочных базальтах, метаморфических породах сандинитовой фации и кимберлитах.

Практического значения природный мелилит не имеет.

Монтичеллит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Структурная формула $\text{CaMgX} \times [\text{SiO}_4]$. Содержит 35,88 % CaO; 25,63 % MgO и 38,49 % SiO_2 . Сингония ромбическая. Пр. гр. *Ptscn*. Параметры эл. яч.: $a_0=4,81$; $b_0=6,37$; $c_0=11,08$. Р.д. 2,666 (100); 2,543 (30); 1,818 (30); 11-353.

Физические и химические свойства. Пл. 3,06—3,2. Т. пл. 1498 °C (с разложением). Тв. 5,5—6. Микротвердость 7000 МПа. Сп. несов. по {010}. Бесцветный, прозрачный. Двухосный отрицательный. $N_g=1,654$; $N_m=1,646$; $N_p=1,639$; $N_g-N_p=0,015$. В отраженном свете темно-серый, $R \approx 6,5$ %.

Травится раствором 10 %-ной HCl. В более концентрированных растворах кислоты разлагается с выделением геля кремнекислоты.

Монтичеллит образует непрерывные твердые растворы с железистым монтичеллитом (кирштайнитом) $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, марган-

Таблица 26. Свойства твердых растворов на основе монтицеллита

Исследуемые характеристики						
Мольная доля твердого раствора, %						
CaMg[SiO ₄]	90	88	74	69	48	80
CaFe[SiO ₄]	9	7	16	28	50	3
CaMn[SiO ₄]	1	1	10	1	2	—
Mg ₂ [SiO ₄]	—	4	—	2	—	—
Ca ₂ [SiO ₄]	—	—	—	—	—	17
Итого	100	100	100	100	100	100
Показатели преломления						
<i>Ng</i>	1,661	1,656	1,670	1,182	1,706	1,655
<i>Nm</i>	1,654	1,650	1,673	1,674	1,694	1,649
<i>Np</i>	1,646	1,643	1,653	1,662	1,674	1,641
<i>2V</i>	78°	80°	75°	79°	65°	78°
Плотность, кг/м ³ · 10 ⁻³						
<i>P</i>	3,083	3,170	3,063	3,350	3,310	3,062

цовистым монтицеллитом (глаукохроитом) CaO · MnO · SiO₂ и ограниченные — с форстеритом и двухкальциевым силикатом. При этом оптические свойства изменяются следующим образом (табл. 26).

С увеличением содержания ферромонтицеллитовой (кирштайнитовой) и глаукохроитовой составляющих повышаются показатели преломления и плотность, а температура плавления резко снижается. Т. пл. CaO · FeO × SiO₂ — 1208 °С, CaO · MnO × SiO₂ — 1335 °С.

Синтез и применение в технике. Монтицеллит синтезируется в результате протекания твердофазных реакций в системе CaO — MgO — SiO₂ из различных исходных материалов при нагревании до 1000—1400 °С. В технических полиминеральных продуктах обычно кристаллизуется из расплава. Монтицеллит является одним из главных минералов сталеплавильных шлаков, входит в состав доменных, ферросплавных шлаков, магнизальных и магнизально-шпинелидных огнеупоров (рис. 66), некоторых ке-

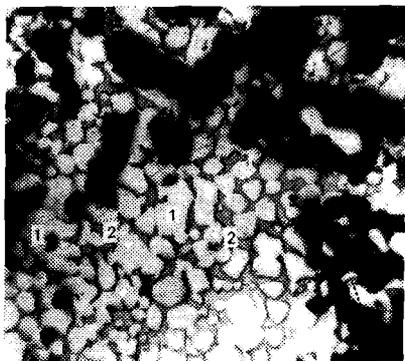


Рис. 66. Монтицеллит, цементирующий кристаллы периклаза, в обожженном металлургическом порошке с повышенным содержанием известия и кремнезема

1 — периклаз, 2 — монтицеллит; темное — поры. Свет отраженный. Увел. 60

рамических и других материалов. Встречается в виде неметаллических включений в стали.

В природе распространен в контактово-метасоматических образованиях на контакте карбонатных и изверженных пород.

Мервинит $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Структурная формула $\text{Ca}_3\text{Mg} \times \times [\text{SiO}_4]_2$. Содержит 51,22 % CaO, 12,19 % MgO и 36,59 % SiO₂. Сингония ромбическая. Пр. гр. точно не установлена. Р. д. 2,66 (10); 1,89 (9); 1,53 (2); 4-0728.

Физические и химические свойства. Пл. 3,15. Т. пл. 1475 °С (с разложением). Тв. 6. Микротвердость 7200 МПа. Сп. сов. по {010}.

Блеск стеклянный. Бесцветный, прозрачный. Иногда окрашен примесями в зеленоватый или желтоватый цвет. $N_g = 1,724$; $N_p = 1,706$; $N_g - N_p = 0,018$. Двухосный положительный. $2V = 66^\circ$. Весьма характерной диагностической особенностью мервинита является наличие нескольких систем полисинтетических двойников, пересекающихся под углом 43° .

В отраженном свете серый, $R \approx 7,1\%$ (выше, чем у монтичеллита, с которым он часто ассоциирует). Двойниковые швы легко травятся парами HCl и раствором NH₄Cl.

Диамангитен. К.л.т.р. $12,9 \cdot 10^{-6}$ градус⁻¹. Легко растворяется в HCl с выделением геля SiO₂.

Синтез в технике. Образуется при высокотемпературном взаимодействии смесей известковых, магниезиальных и кремнистых материалов в твердом состоянии, а также кристаллизуется из высокоосновных поликомпонентных расплавов совместно с ларнитом, монтичеллитом и периклазом.

Самостоятельного практического значения не имеет. Входит в состав мартеновских, конвертерных, реже доменных шлаков. Постоянно присутствует в составе электросталеплавильных шлаков. Вместе с монтичеллитом и ларнитом содержится в магниезиальных и магниезиально-шпинелидных огнеупорах, наварках мартеновских и других печей.

В природе встречается редко, главным образом в составе ларнит-мервинитовой фации контактного метаморфизма совместно с мелилитом, ларнитом, монтичеллитом, шпинелью и др.

Алюмосиликаты системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

В этой системе (рис. 67) известно несколько тройных соединений: кордиерит и его полиморфные модификации, индиалит, сапфирин и пироп. Наибольшее значение для техники имеет кордиерит и его полиморфные модификации.

Кордиерит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$. Структурная формула $\text{Mg}_2 \times \times [\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$. Содержит 13,7 % MgO, 34,9 % Al₂O₃ и 51,4 % SiO₂. Известны пять полиморфных модификаций синтетического алюмосиликата магния, соответствующего составу кордиерита. Структура и оптические свойства этих модификаций приведены в табл. 27.

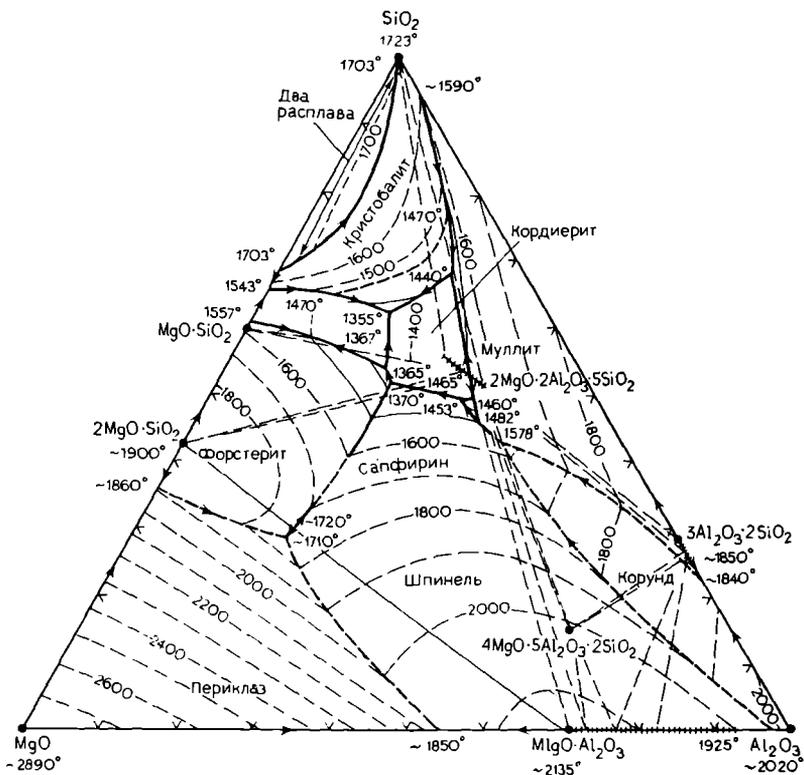


Рис. 67. Диаграмма состояния системы $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Синтетические индиалиты отличаются от собственно кордиеритов более высокой симметрией кристаллической структуры. В литературе часто отождествляют высокотемпературный кордиерит с индиалитом, что не совсем правильно.

Физические и химические свойства. В технических минеральных продуктах при нормальной температуре кордиерит обычно существует в виде низкотемпературной β -модификации. Пл. 2,49—2,65. Т. пл. 1465° (инконгруэнтно). Тв. 7. Микротвердость 10 400 МПа. Сп. сов. по {010}, несов. по {100} и {001}. Бесцветный. Прозрачный. В отраженном свете темно-серый (темнее кварца). $R \approx 5,2\%$.

Для кордиерита и материалов на его основе характерны относительно низкий К.л.т.р. ($\sim 2,0 \cdot 10^{-6}$ градус $^{-1}$) и высокие диэлектрические свойства ($\rho_{100^\circ\text{C}} = 10^{12} - 10^{13}$ Ом·см). Чистый кордиерит диамагнитен.

Магнезиальный кордиерит образует непрерывный ряд твердых растворов с железистым $\text{Fe}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$ и марганцовистым $\text{Mn}_2[\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}]$ кордиеритами. Образование твердых растворов вызывает повышение показателей преломления, плотности, снижение

Таблица 27. Структура и свойства полиморфных модификаций $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
(по В. Эйтелю)

Соединение		Сингония	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, 10^{-10} м	Оптический знак и $2V$	Показатель преломления	Температура и условия образования
Высокотемпературный лит $\alpha\text{-}2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	индиан	Гексагональная	<i>C6/mcc</i>	$a_0 = 9,782$ $c_0 = 9,365$	Одноосный отрицательный	$N_o = 1,528$ $N_e = 1,524$	$> 830^\circ\text{C}$
Низкотемпературный лит $\beta\text{-}2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	индиан	Гексагональная	<i>C6/mcc</i>	$a_0 = 9,792$ $c_0 = 9,349$	Одноосный отрицательный	$N_o = 1,541$ $N_e = 1,537$	$< 830^\circ\text{C}$
Высокотемпературный днерит	α -корд	Псевдогексагональная (ромбическая?)	<i>Ccmm</i>	$a_0 = 17,1$ $b_0 = 9,7$ $c_0 = 9,3$	Двухосный, $2V = 80$ (до 110)	$N_g = 1,54\text{—}1,55$ $N_p = 1,53\text{—}1,54$	$\geq 1000^\circ\text{C}$ (1200—1400° C)
Низкотемпературный днерит	β -корд	Ромбическая	<i>Ccmm</i>	$a_0 = 17,1$ $b_0 = 9,7$ $c_0 = 9,3$	Двухосный $2V = 75$ (до 140)	$N_g = 1,53\text{—}1,57$ $N_p = 1,52\text{—}1,56$	$< 900\text{—}1460$ (по Н. А. Торопову и др.)
μ -корднерит		Неизвестна	Неизвестна	Неизвестны	Неизвестен	$N = 1,53\text{—}1,56$	Синтезируется при 850—900° C

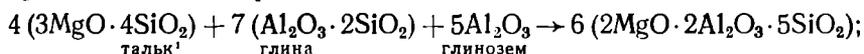
температуры плавления, появление окраски и плеохроизма. Р.д. $Mg_2[Al_4Si_5O_{18}]$: 8,58; 3,38; 3,04; 9-472. Р.д. $Fe_2[Al_4Si_5O_{18}]$: 8,54; 4,06; 3,43; 9-473.

Минералы группы кордиерита имеют изометричную, коротко-призматическую, реже пластинчато-гексагональную форму кристаллов. Часты полисинтетические и секториальные двойники. Модификации кордиерита петрографическим методом определить трудно. Легче они идентифицируются рентгенофазовым анализом.

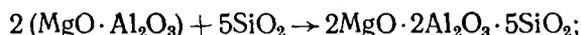
Разлагается медленно в кипящих растворах H_2SO_4 и HCl .

Синтез и применение в технике. Промышленный синтез кордиерита осуществляют:

1) твердофазным керамическим способом из смеси талька, глины и глинозема при 1300—1410 °С. При этом протекает суммарная химическая реакция



2) взаимодействием шпинели и кремнезема



3) отжигом магнезиально-силикатного стекла.

Для выращивания монокристаллов наиболее эффективен гидротермальный метод. Метод Вернейля неприемлем в связи с инконгруэнтностью плавления.

Кордиерит широко используют для получения электроизоляционных и термостойких керамических и огнеупорных материалов. Кордиерит является кристаллической фазой магнезиальных силикатов, образует включения в стеклах и в стали.

В природе распространен в метаморфических и в меньшей степени изверженных породах.

Минералы подгруппы нефелина

В системе $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ при нормальном давлении образуются следующие алюмосиликаты: $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (нефелин,

Таблица 28. Оптические свойства полиморфных модификаций $Na[AlSiO_4]$

Соединение	Сингония	n_g	n_m	n_p	Оптический знак и угол $2V$	Плотность, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	Спайность
α -карнегит	Кубическая	—	1,510	—	Не опр.	Не опр.	Нет
β -карнегит	Триклипная	1,514	1,514	1,509	(—) 12—15	2,51	Нет
β -нефелин	Гексагональная	1,537	—	1,533	(—)	2,62	Слабая по {1010} и {0001}

¹ Приведена формула обезвоженного талька (метатальк).

карнегит), $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ (жадеит) и $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (альбит).

Нефелиновая подгруппа представлена четырьмя полиморфными модификациями $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$. Высокотемпературная модификация (α -карнегит) устойчива при температуре выше 1248°C . При 1250°C α -карнегит медленно переходит в ромбический высокотемпературный α -нефелин. Высокотемпературный нефелин при $800\text{--}850^\circ\text{C}$ превращается в низкотемпературный гексагональный β -нефелин. Превращение α -карнегита из кубической в низкотемпературную триклинную β -модификацию происходит в интервале $698\text{--}669^\circ\text{C}$.

Минералы подгруппы нефелина содержат 23,6 % Na_2O ; 33,3 % Al_2O_3 и 43,1 % SiO_2 .

Физические и химические свойства. Оптические свойства и плотность модификаций приведены в табл. 28.

Т. пл. 1526°C . Тв. 5—6. Бесцветные, прозрачные, иногда окрашены примесями в зеленоватые и желтоватые тона. Характерно очень низкое двупреломление: у β -карнегита 0,005, у β -нефелина — 0,004. Показатель преломления нефелинового стекла $N = 1,510$. Параметры эл. яч. β -нефелина: $a_0 = 9,98$; $c_0 = 8,44$; Р.д. (при 750°C) 4,29; 2,61; 1,50; 2-0259.

Легко растворяется в кислотах с выделением гелеобразного кремнезема.

Синтез в технике. Образуется в результате твердофазного взаимодействия силиката и алюмината натрия при температуре более 1000°C . Кристаллизуется из щелочно-силикатных расплавов и парогазовой фазы плавильных печей. Встречен в виде включений («каменной») в стекле (рис. 68), глиноземистых огнеупорах и огнеупорных бетонах на жидком стекле.

В природе карнегит не встречается.

Нефелин является важнейшим породообразующим минералом нефелиновых сиенитов, фонолитов и других изверженных пород.

Подкласс 5.1.2. Бораты

Из большой группы борнокислых солей рассмотрим наиболее распространенные в технике бораты натрия, магния и кальция.

Бура $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Содержит 16,3 % Na_2O , 36,5 % B_2O_3 и 47,2 % H_2O . Сингония моноклинная. Пр. гр. 2/*m*. Параметры эл. яч.: $a_0 = 11,82$; $b_0 = 10,61$; $c_0 = 12,30$; $\beta = 106^\circ 35'$ Р.д. 2,57; 2,84; 4,86; 1-1097.



Рис. 68. Образование метасоматических зон нефелина и β -карнегита (светлое) вокруг обломков шамота (серые кристаллические реликты) в щелочном стекле (темное), по А. В. Рыбчиной

Свет проходящий. С анализатором. Увел. 110

Таблица 29. Свойства соединений системы

Соединение	Сингония	Габитус	Спайность	N_g	N_p	Оптический знак и $2V$	Температура плавления, °C
$MgO \cdot V_2O_3$	Неизвестна	Призмы	—	1,660	1,605	(—)	1142 инконгруэнтно
$2MgO \cdot V_2O_3$	Моноклинная или триклинная	Угловатые зерна	Сов. по одному направлению	1,674	1,589	(—)	1340 конгруэнтно
$3MgO \cdot V_2O_3$	Ромбическая	Призмы	Ясная по (100)	1,674	1,652	(+) 26	1400 конгруэнтно

Физические и химические свойства. Пл. 1,69—1,72. Тв. 2 Сп. сов. по {100} и средняя по {110}.

Цвет белый. $N_g=1,472$; $N_m=1,470$; $N_p=1,447$. Оптически отрицательная, $2V=39^\circ$ Борное стекло ($Na_2V_4O_7$) имеет $N=1,515$ (589 нм). Легко растворяется в воде. Раствор имеет слабощелочную реакцию. На воздухе постепенно обезвоживается, переходит в $Na_2V_4O_7 \cdot 5H_2O$ и $Na_2V_4O_7$. Т. пл. обезвоженной буры 742,5°C. Диамагнитна, $\chi=-0,5 \cdot 10^{-6}$ см³/г.

Синтез и применение в технике. В технике буру получают кристаллизацией из водного раствора H_3VO_3 и Na_2CO_3 . Применяется в химической, стекольной, фармацевтической и других отраслях промышленности. Используется так же, как и флюсующий компонент при пайке и замедлитель твердения минеральных вяжущих.

В природе встречается в соленосных озерных отложениях, иногда образует промышленные месторождения.

Бораты магния. В системе $MgO-V_2O_3$ известны три соединения: $MgO \cdot V_2O_3$, $2MgO \cdot V_2O_3$ и $3MgO \cdot V_2O_3$, характеристика которых приведена в табл. 29.

Наиболее известно в технических продуктах соединение $3MgO \cdot V_2O_3$, аналогичное по составу и структуре природному минералу котоиту.

Котоит $3MgO \cdot V_2O_3$ содержит 63,9 % MgO и 36,1 % V_2O_3 . Сингония ромбическая. Пр. гр. $R\bar{3}m$. Параметры эл. яч.: $a_0=5,42$; $b_0=8,44$; $c_0=4,52$. Р.д. 3,07; 2,82; 2,18; 2,07; 1,99. Пл. 3.10. Тв. 6,0. Бесцветный или белый прозрачный. $N_g-N_p=0,022$. Одноосный положительный. $R \approx 6,6$ %. Растворяется в неорганических кислотах.

Образуется в магнезиальных огнеупорных и керамических материалах, содержащих V_2O_3 в качестве спекающей добавки. Обычно кристаллизуется из расплава в виде призматических кристаллов со спайностью. Установлен в магнезиальной огнеупорной

Таблица 30. Свойства синтетических боратов кальция

Соединение	Сингония	Габитус кристаллов	Спайность	Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	N_g	N_p	$2V$	Оптический знак	Температура плавления, $^{\circ}\text{C}$
$\text{CaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$	Не определяли	Зерна	—	Не определяли	1,638	1,568	0	(—)	990
$\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	Ромбическая	Пластинки по (100)	Сов. по (100) Ясная по (101) Слабая по (010)	2,65	1,680	1,550	Большой	(—)	1160
$2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	Не определяли	Зерна	—	Не определяли	1,667	1,585	Малый	(—)	1310
$3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$	То же	Зерна	—	То же	1,728	1,630	0	(—)	1490

футеровке стекловаренных печей, в которых осуществляли варку боросиликатных стекол. По данным Л. И. Карякина, образование котоита связано с процессами переноса V_2O_3 в газовой фазе и взаимодействием последнего с периклазом, т. е. происходит по механизму пневматолитовых процессов в природе.

В природе котоит открыт в 1939 г. Встречается в магнезиальных скарнах.

Бораты кальция. В системе $\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3$ образуются следующие соединения: $3\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{V}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$. Характеристика оптических и других свойств боратов кальция приведена в табл. 30.

Безводные бораты кальция образуют при термическом разложении природных борсодержащих минералов. Бораты кальция применяются в качестве плавней при производстве эмалей, глазурей и боросиликатных стекол.

Синтез монокристаллов боратов кальция осуществляют гидротермальным способом. Легкоплавкие бораты кальция представляют интерес как флюсы для выращивания монокристаллов тугоплавких соединений методом раствора — расплава.

В природе безводные бораты кальция не встречаются. Водные бораты кальция представлены минералами группы иниита $\text{Ca}_2[\text{V}_6\text{O}_{11}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ и колеманита $\text{Ca}_2[\text{V}_6\text{O}_{11}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, являющимися рудным сырьем для получения бора и его соединений.

Подкласс 5.1.3. Карбонаты

В настоящее время известно более 150 синтетических карбонатов, включающих простые, сложные безводные и водосодержащие соединения различных элементов: щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных и переходных.

Наибольшее значение для техники имеют синтетические безводные карбонаты щелочных и щелочно-земельных элементов, а именно: Na_2CO_3 , K_2CO_3 и CaCO_3 , описываемые в данной главе.

Карбонат натрия $\text{Na}_2[\text{CO}_3]$. Содержит 58,4 % Na_2O и 41,6 % CO_2 . Безводный карбонат натрия в технике называется также кальцинированной содой.

Имеет две полиморфные модификации: моноклинную (β) и гексагональную (α). Переход $\beta \rightarrow \alpha$ происходит при температуре 480 °С.

Низкотемпературная (моноклинная) модификация имеет следующие физико-химические свойства: пл. 2,53; $N_g=1,546$; $N_m=1,535$; $N_p=1,415$; $N_g-N_p=0,131$. Бесцветная, прозрачная. Кристаллы таблитчатой формы, часто с полисинтетическими двойниками. Двухосный отрицательный, $2V=34^\circ$. Т. пл.=858 °С. Р.д. 2,36; 2,96; 2,60; 1-1166.

Растворимость в воде составляет 8 % при 20 °С и 44,7 % при 100 °С. При воздействии HCl бурно вскипает в результате выделения CO_2 : $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Получают путем кристаллизации из расплава и парогазовой фазы.

Наряду с содой $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ кальцинированная сода в качестве флюса применяется в металлургической, химической промышленности, а также при производстве стекла, моющих средств и других продуктов. Na_2CO_3 является конечным продуктом дегидратации гидрокарбонатов натрия. Образует возгоны и выцветы на поверхности материалов.

В природе кальцинированная сода не встречается.

Карбонат калия $\text{K}_2[\text{CO}_3]$ (синоним — дублетная форма поташ) Содержит 55,6 % K_2O и 44,4 % CO_2 . Имеет две полиморфные модификации: низкотемпературную (β - K_2CO_3) и высокотемпературную (α - K_2CO_3). Температура полиморфного превращения из низкотемпературной моноклинной формы в высокотемпературную гексагональную 420 °С.

Физические и химические свойства моноклинной модификации. Пл. 2,43. Бесцветен, прозрачен. Двухосный отрицательный, $2V=35^\circ$, $N_g=1,541$; $N_m=1,531$; $N_p=1,426$; $N_g-N_p=0,115$. Кристаллы таблитчатой и призматической формы, часто с полисинтетическими двойниками. Т. пл. 897 °С. Гигроскопичен. Хорошо растворим в воде: при 20 °С в 100 г H_2O растворяется 111 г K_2CO_3 . При взаимодействии с HCl бурно вскипает с выделением углекислого газа. Р.д. 2,80; 2,61; 2,97; 1-1001.

Получают путем кристаллизации из расплава, иногда образует возгоны на огнеупорной футеровке плавильных и других печей.

Поташ широко применяется в химической, текстильной, металлургической промышленности, а также в фотографии, в высокотемпературных топливных элементах и закалочных ваннах для металлообработки.

В природе поташ не встречается.

Кальцит $\text{Ca}[\text{CO}_3]$ (синонимы — дублетные формы: известковый шпат, чистые бесцветные природные монокристаллы получили название исландский шпат). Содержит 56,03 % CaO и 43,97 % CO_2 . Сингония тригональная. Пр. гр. $R\bar{3}c$. Параметры эл. яч.: $a_0=4,99$; $c_0=17,06$.

Р.д. 3,03; 2,28; 2,10; 1,92; 1,88; 5-0586.

Физические и химические свойства. Пл. 2,72. Тв. 3. Микротвердость 1400 МПа. Сп. сов. по $\{10\bar{1}1\}$. Отдельность по $\{01\bar{1}2\}$, иногда по $\{0001\}$. Бесцветен, прозрачен. Одноосный, отрицательный. N_o (795 нм) = 1,649; N_e (795 нм) = 1,482; N_o (589 нм) = 1,658; N_e (589 нм) = 1,486; N_o (486 нм) = 1,668; N_e (486 нм) = 1,491; N_o (211,4 нм) = 1,846; N_e (211,4 нм) = 1,560. $N_o-N_e=0,172$ (589 нм). С уменьшением длины волны двупреломление возрастает.

Обладает сильной анизотропией теплового расширения: параллельно оптической оси к.л.т.р. равен $25,1 \cdot 10^{-6}$, а в перпендикулярном направлении $4,9 \cdot 10^{-6}$ градус $^{-1}$. Диамагнитен: $\chi = -0,5 \times 10^{-6}$ см 3 /г. Имеет высокие диэлектрические свойства: $\rho = 10^7 \div 10^{12}$ Ом·м. $\epsilon = 7,0-9,0$. Люминесцирует в ультрафиолетовых и катодных лучах.

В воде при 25°C растворимость не превышает 13 мг/л. Взаимодействует с HCl с выделением CO_2 . При нагревании до 900°C разлагается с образованием извести и выделением углекислого газа, что фиксируется эндотермическим эффектом на термограммах.

Синтез и применение в технике. В тонкокристаллический кальцит в конечном итоге превращаются все технические известковые материалы при длительном контактировании с воздухом и водой, содержащими углекислоту. В кальцит постепенно переходит (через стадию гидрокарбоната кальция) строительная известь, известковые и доломитовые (нестабилизированные) огнеупоры, известковые включения в топливных и металлургических шлаках. Карбонизация низкотемпературных зон магнезиально-известковой (доломитовой) футеровки цементнообжигательных печей иногда приводит к полному замещению первичной извести вторичным кальцитом. Источниками углекислоты при этом являются продукты диссоциации обжигаемой шихты (известняк, мергель и др.) и сгорания топлива (природный газ, мазут и др.).

Совершенные, чистые, однородные, бездефектные монокристаллы кальцита обычно выращивают гидротермальным способом (рис. 69).

Синтетический кальцит по своим характеристикам не уступает лучшим сортам природного кристаллосырья (особенно по содержанию примесей) и успешно применяется в физической оптике, астрономии, счетно-решающей технике, космонавтике, устройствах связи и других отраслях современной техники. Широко известно применение оптического кальцита для получения и анализа поляризованного света (в том числе в минералогии и петрографии),



Рис. 69. Монокристаллы синтетического оптического кальцита в виде ромбоэдра и комбинации с гексагональной призмой

модуляции излучения и затворов оптических квантовых генераторов.

В природе кальцит — важнейший породообразующий минерал осадочных пород химического и биогенного происхождения. Входит в состав магматических пород, гидротермальных жил, карбонатов и продуктов выветривания горных пород.

Подкласс 5.1.4. Нитраты

Представляют собой соли азотной кислоты. Из многочисленных соединений этого подкласса рассмотрим нитраты аммония, калия и натрия. Нитраты аммония, щелочных и щелочно-земельных металлов в технике традиционно называют селитрами.

Нитрат аммония (аммиачная селитра) $\text{NH}_4[\text{NO}_3]$. Содержит 20,1 % NH_3 и 79,9 % HNO_3 . Имеет несколько полиморфных модификаций, характеристика которых приведена в табл. 31.

Таблица 31. Характеристика основных полиморфных модификаций аммиачной селитры (по А. и Г. Винчеллам)

Свойство	Модификация NH_4NO_3		
	ромбическая	тетрагональная	кубическая
Параметры элементарной ячейки, 10^{-10} м	$a_0 = 4,96$ $b_0 = 5,45$ $c_0 = 5,75$	$a_0 = 5,74$ $c_0 = 5,00$	$a_0 = 4,40$
Пространственная группа и р. д.	$R\bar{3}m$ 2,64; 3,25; 3,40; 8-499	3,09; 2,72; 3,96; 8-452	—
Показатели преломления (589 нм)	$N_g = 1,637$ $N_m = 1,611$ $N_p = 1,413$	$N_o = 1,509$ $N_e = 1,585$	$N = 1,530$
$N_g - N_p$	0,225	0,076	—
Плотность, $\text{кг/м}^3 \cdot 10^{-3}$	1,725	1,666	1,594
Спайность	Сов. по {010}	—	—
Цвет	Бесцветная	Бесцветная	Бесцветная

По данным М. Е. Позина, при отрицательных температурах (ниже $-16,9^\circ\text{C}$) существует тетрагональная модификация. В интервале температур от $-16,9$ до $32,3^\circ\text{C}$ стабильна ромбическая форма NH_4NO_3 . Область температур от $32,3$ до $84,2^\circ\text{C}$ характеризуется устойчивостью моноклинной формы. Последняя при $84,2^\circ\text{C}$ переходит тригональную модификацию, существующую до температуры $125,2^\circ\text{C}$. Выше этой температуры до точки плавления ($169,6^\circ\text{C}$) устойчивой является кубическая модификация.

Т. пл. $169,6^\circ\text{C}$. При 210°C расплавленная селитра интенсивно разлагается. Хорошо растворима в воде (при 10°C в 100 г H_2O растворяется 150 г $\text{NH}_4[\text{NO}_3]$). Обладает сильной гигроскопичностью и свойством слеживаться.

Синтез и применение в технике. В химической промышленности аммиачную селитру получают нейтрализацией азотной кислоты газообразным аммиаком и последующей кристаллизацией соли из раствора. Аммиачную селитру используют для получения взрывчатых веществ, закиси азота и в качестве эффективного удобрения.

В природе NH_4NO_3 встречается (в виде ромбической модификации, $N_m = 1,611$) в континентальных районах с сухим и жарким климатом. Промышленных месторождений не образует.

Нитрат натрия (натриевая селитра) $\text{Na}[\text{NO}_3]$. Содержит 36,5 % Na_2O и 63,5 Na_2O_5 . Сингония гексагональная. Пр. гр. $R\bar{3}c$. Изоструктурен с кальцитом. Параметры эл. яч.: $a_0 = 5,07$; $c_0 = 16,81$, Р. д. 3,08; 2,31; 1,90; 7-271.

Физические и химические свойства. Пл. 2,26. Т. пл. $306,5^\circ\text{C}$. Тв. 1,5—2,0. Бесцветный, прозрачный. Одноосный отрицательный. $N_o = 1,587$ (589 нм), $N_e = 1,336$ (589 нм). Характерно очень высо-

кое двупреломление $N_o - N_e = 0,251$. Показатель преломления спайной плоскости $N_e' = 1,467$. Спайность сов. по $\{10\bar{1}\}$.

По габитусу и внешнему облику кристаллы NaNO_3 аналогичны кальциту, чаще всего в виде ромбоэдров. Наблюдается эпитактическое нарастание кристаллов NaNO_3 на ромбоэдры кальцита, указывающие на идентичность структуры этих соединений.

Сильно гигроскопичен. Растворимость в воде при 20°C составляет 87,6 г на 100 г H_2O . При нагревании разлагается при 380°C с выделением кислорода: $2\text{NaNO}_3 \rightarrow 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2 \uparrow$.

Синтез и применение в технике. В химической промышленности натриевую селитру получают в основном путем взаимодействия оксидов азота со щелочными растворами.

Нитрат натрия широко используют в сельском хозяйстве (ценное удобрение), пищевой, металлургической, металлообрабатывающей, стекольной и других отраслях промышленности. Соединение входит в состав топлива ракет, пиротехнических и термитных смесей, а также взрывчатых веществ.

В природе $\text{Na}[\text{NO}_3]$ встречается в регионах с засушливым климатом. Иногда образует промышленные месторождения (Чили, Южная Америка). В СССР промышленные месторождения отсутствуют.

Нитрат калия (калиевая селитра) $\text{K}[\text{NO}_3]$. Содержит 46,5 % K_2O и 53,5 % N_2O_5 . Сингония ромбическая. Пр. гр. *Pnma*. Изоструктурен с арагонитом. Параметры эл. яч.: $a_0 = 5,42$; $b_0 = 9,17$; $c_0 = 6,45$. Р. д. 3,78; 3,73; 5-0377.

Физические и химические свойства. Пл. 2.11, Т. пл. $334,5^\circ\text{C}$. Тв. 2. Сп. сов. по $\{011\}$, ясная по $\{010\}$ и $\{110\}$. Бесцветный или белый. Прозрачный. Двухосный отрицательный, $2V = 6-7^\circ$ $N_g = 1,506$ (589 нм); $N_p = 1,334$ (589 нм). $N_g - N_p = 0,172$. Кристаллы призматической и игольчатой формы. Менее гигроскопична в сравнении с натриевой селитрой. Растворимость при 20°C составляет 31,5 г в 100 г воды.

При нагревании (129°C) превращается в тригональную модификацию. При нагревании более 400°C разлагается: $2\text{KNO}_3 \rightarrow 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$.

В контакте с горячим углем сгорает фиолетовым пламенем.

Синтез и применение в технике. В химической промышленности $\text{K}[\text{NO}_3]$ получают преимущественно конверсионным способом, основанном на обменном взаимодействии $\text{Na}[\text{NO}_3]$ и KCl .

Калиевую селитру используют как высокоэффективное азотно-калиевое удобрение в сельском хозяйстве, а также в пиротехнике, металлургии, производстве пороха и стекла. Известно также применение KNO_3 в пищевой промышленности.

В природе встречается в небольших количествах в регионах с жарким и сухим климатом совместно с другими нитратами. Единственное промышленное месторождение в Индии выработано.

Подкласс 5.1.5. Фосфаты

Подкласс включает многочисленные соли фосфорных кислот, в которых фосфор находится в высшей степени окисления (P^{+5}) и образует анионные группировки $[PO_4]^{3-}$. Анионные группировки $[PO_4]^{3-}$ могут иметь различные пространственные сочетания: цепные, кольцевые и разветвленные полимерные структуры.

Структуры фосфатов проявляют определенную аналогию со структурами силикатов. Это обусловлено идентичностью структурных элементов $[PO_4]^{3-}$ (у фосфатов тетраэдр), $[SiO_4]^{4-}$ (у силикатов тетраэдр), близостью ионных радиусов P^{+5} (0,034 нм) и Si^{+4} (0,039 нм) и аналогичным характером связей $P-O-P$ и $Si-O-Si$.

Из многочисленной серии изученных неорганических фосфатов (несколько сот соединений) рассмотрим только наиболее распространенные в технике некоторые фосфаты натрия, кальция и алюминия.

Фосфаты натрия. В системе $Na_2O-P_2O_5$ известны четыре бинарных соединения: метафосфат $Na[PO_3]$, пирофосфат $Na_4[P_2O_7]$, триполифосфат $Na_5[P_3O_{10}]$ и ортофосфат натрия $Na_3[PO_4]$.

Кристаллооптические характеристики и другие свойства фосфатов натрия приведены в табл. 32.

Все фосфаты натрия имеют по несколько полиморфных модификаций, в том числе: $Na[PO_3]$ —6, $Na_4[P_2O_7]$ —6, $Na_5[P_3O_{10}]$ —2, $Na_3[PO_4]$ —2.

Все полифосфаты натрия имеют белый цвет (под микроскопом бесцветны и прозрачны), легко растворяются в воде. Растворимость при 20 °С в 100 г H_2O составляет: Na_3PO_4 — 13,5 г, $NaPO_3$ — 50 г, $Na_4P_2O_7$ — 5,5 г.

Таблица 32. Оптические и другие свойства соединений в системе $Na_2O-P_2O_5$

Соединение	Сянгония	N_g	N_m	N_p	Оптический знак в 2V	N стекла	Плотность, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	Температура плавления, °С
$Na[PO_3]$?	1,480	1,478	1,474	(—) 80	1,485	2,476	588
$Na[PO_3]$	Ромбическая	1,529	1,510	1,498	(+) 78	—	He опр.	588
$Na_5[P_3O_{10}]$?	1,504	1,478	1,477	(+) 21	1,481	—	622
$Na_5[P_3O_{10}]$	Низкотемпературная форма	1,502	1,477	1,470	(+) 57	—	—	622
$Na_4[P_2O_7]$	Высокотемпературная форма	—	1,525	—	—	—	2,37	978
$\alpha-Na_3[PO_4]$	Тетрагональная форма	—	1,535	—	—	—	—	1583
$\beta-Na_3[PO_4]$	Моноклиная	1,508	1,499	1,493	(+) 76	—	2,536	1583
	?							

Синтез и применение в технике. Получение безводных фосфатов натрия осуществляют в две стадии. В первую стадию нейтрализуют соду или едкий натр ортофосфорной кислотой до получения гидрофосфатов натрия. Затем гидрофосфаты подвергают термической обработке, в процессе которой происходит дегидратация и образование конденсированных фосфатов натрия.

Фосфаты натрия широко используются в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве. Основные области применения: изготовление защитных фосфатных стекол, керамики и покрытий на металлах и других материалах; получение прочных неорганических фосфатных вяжущих для связывания керамики, огнеупоров, металлов, пластмасс и композиционных материалов; предотвращение образования накипи в паровых (водяных) котлах, производство эффективных моющих средств, удобрений и т. д. Кроме того, фосфаты натрия применяются в медицине, гальванопластике, фотографии, пищевой и микробиологической промышленности.

В природе фосфаты натрия не найдены.

Фосфат кальция $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$. Структурная формула $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$. По химическому составу является ортофосфатом $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$. Содержит 54,2 % CaO и 45,8 P_2O_5 . Имеет две модификации: низкотемпературную — гексагональную ($\beta\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$), называемую витлоцитом, и высокотемпературную — моноклинную ($\alpha\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$).

Полиморфное превращение из α - в β -форму происходит при 1200°С. Т. пл. окончательно не установлена: 1700—1810° (конгруэнтно). Р. д. $\beta\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ 2,88; 2,61; 3,21; 9-169. Р. д. $\alpha\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$ 2,91; 2,62; 3,88; 9-348.

Характеристика некоторых свойств модификаций ортофосфата кальция приведена в табл. 33.

Обе модификации чистого ортофосфата кальция бесцветны и прозрачны. При наличии изоморфных примесей MgO , FeO и MnO появляются серая, желтая или зеленая окраска.

Таблица 33. Диагностические свойства $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$

Модификация $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$	Параметры эл. яч., 10^{-10} м			N_g	N_m	N_p	N_o	N_e	N_o-N_e
	b_0								
$\beta\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$	10,32		36,90				1,629	1,626	0,003
$\alpha\text{-Ca}_3[\text{PO}_4]_2$	12,32	9,11	15,23	1,591	1,589	1,588			

В воде при 20 °С не растворяется. При кипячении частично растворяется в воде. Растворим в HCl и HNO₃.

Помимо ортофосфата кальция в системе CaO—P₂O₅ известны следующие бинарные соединения: CaO·2P₂O₅ (т. пл. 809 °С), 2CaO·3P₂O₅ (790 °С), CaO·P₂O₅, 2CaO·P₂O₅ и 4CaO·P₂O₅. Оптические и другие свойства указанных соединений, также имеющих ряд полиморфных модификаций, изучены недостаточно. Фосфаты кальция с высоким содержанием P₂O₅ при нагревании обедняются фосфором вследствие его испарения.

Синтез и применение Ca₃[PO₄]₂ в технике. Ортофосфат кальция является наиболее тугоплавким конгруэнтно плавящимся соединением в системе CaO—P₂O₅. В связи с этим он, как правило, кристаллизуется первым из фосфатно-известковых расплавов. Образуется при твердофазных реакциях соответствующих смесей, а также в результате термической диссоциации фосфатов кальция, содержащих большое количество P₂O₅.

Витлокит (совместно с другими фосфатами кальция) представляет собой минеральную основу биокерамики, применяемой в медицине для изготовления костных протезов. Витлокит входит в состав высокофосфористых шлаков и известковых огнеупорных материалов на фосфатном вяжущем.

В природе витлокит встречается очень редко. Открыт в 1940 г. Фронделем. Позднее установлен также в лунном грунте.

Фосфат алюминия Al[PO₄]. Синоним — алюмофосфат. Содержит 41,68 % Al₂O₃ и 58,32 % P₂O₅. Имеет три модификации, кристаллические структуры которых аналогичны соответственно β-кварцу, кристобалиту и тридимиту. Оптические свойства модификаций Al[PO₄] приведены в табл. 34.

Низкотемпературная тригональная модификация алюмофосфата, открытая в природе в 1868 г., получила название берлинит.

По данным А. и Г. Винчеллов, искусственный берлинит имеет гексагональную структуру типа кварца и по физико-химическим

Коэффициент отражения R _{ср} , %	Спайность	Плотность	Твердость (по шкале Мооса)	Форма, строение кристаллов	Оптический знак и 2V
6,3	Нет	3,120	5	Ромбоэдры, призмы, пластинки	Одноосный (—)
5,9	Несов.	2,814	4	Полисинтетические двойники (угол 90°)	75 (+)

Таблица 34. Оптические свойства алюмофосфата ($AlPO_4$) (по П. Стоуну, Е. Игану и Д. Леру)

Свойство	Модификация $Al_2O_3 \cdot P_2O_5$		
	β -кварца	кристобалита	тридимита
Сингония	Гексагональная (+)	Кубическая	Ромбическая
Оптический характер	—	—	—
$2V$	0	—	50
Двупреломление	0,006	—	—
Показатели преломления	$N_o = 1,530$ $N_e = 1,524$	$N = 1,474$	$N = 1,461$
Плотность, $кг/м^3 \cdot 10^{-3}$	2,60	—	—

свойствам приближается к последнему. Параметры эл. яч.: $a_0 = 4,93$; $c_0 = 10,94$; Р. д. 3,37; 4,28; 1,84; 10-423. Тв. 6.5. Пл. 2.6. Т. пл. 1460 °С. По современным данным, $Al[PO_4]$ имеет пл. 2,57 и т. пл. 2000 °С. Сп. отсутствует. Бесцветный и белый. Прозрачный. Одноосный положительный. В отраженном свете серый $R = 5,2\%$. В воде не растворим. Растворяется в кислотах.

Синтез и применение в технике. Образуется при термическом разложении продуктов взаимодействия ортофосфорной кислоты и глиноземистых материалов (корунд, технический глинозем, гидроксид алюминия, каолинит и др.). При высоких температурах является керамическим цементом огнеупорных блоков, изготовленных с применением алюмофосфатных, глинисто-фосфатных, и других фосфатсодержащих химических вяжущих.

Берлинит синтезируют путем обжига или плавления гидроалюмофосфатов алюминия. Последние хорошо растворимы в воде, представляют собой химические связующие соединения и широко используются в технологии композиционных материалов различного состава (керамика, огнеупорные бетоны, специальные цементы, покрытия и др.).

В природе берлинит — очень редок и практического значения не имеет.

Часть третья

Главнейшие технические полиминеральные материалы и продукты

Глава 9

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ И ТОПЛИВНЫЕ ШЛАКИ

По происхождению шлаки подразделяются на две группы: металлургические и топливные. В данной главе приводится краткая химико-минералогическая характеристика наиболее распространенных шлаков.

МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЕ ШЛАКИ

По химическому составу металлургические шлаки отличаются разнообразием компонентов и большими колебаниями их содержания (табл. 35).

Главные разновидности металлургических шлаков представлены доменными, сталеплавильными (мартеновские, конвертерные, электросталеплавильные), ферросплавными, а также шлаками для цветной металлургии, ваграночными и для электротермического производства фосфора.

Металлургические шлаки образуются в результате сплавления флюсов с соединениями, нерастворимыми в жидком металле. Выход шлака при выплавке черных металлов составляет 0,2—1,0 т на 1 т металла (сплава), при пирометаллургическом получении тяжелых цветных металлов возрастает до 10—150 т на 1 т меди и никеля.

Преобладающими компонентами большинства шлаков являются оксиды SiO_2 , CaO , MgO , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , TiO_2 и др.

Физико-химические и технологические свойства шлаков в первом приближении определяются показателем основности или кислотности.

В металлургической практике основность принято приближенно оценивать отношением CaO/SiO_2 . Более точной количественной характеристикой основности является отношение суммы основных оксидов (CaO , R_2O , MgO , FeO , MnO и др.) к сумме кислых (SiO_2 , P_2O_5 , TiO_2 , V_2O_5 и др.).

Амфотерные оксиды (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) в основных шлаках проявляют себя как кислые, а в кислых шлаках — как основные оксиды.

По И. Я. Залкинду и Ю. В. Троянкину, показатели кислотности (К) и основности (О) количественно равны отношениям сумм кислых и основных окислов: $K = (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5) / (\text{CaO} +$

Таблица 35. Химический состав главных разновидностей металлургических шлаков

Шлаки	Массовая доля оксидов			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Доменные заводов: Юга СССР	33—38	5—9	45—50	2—4
Центра СССР Урала и Сибири	37—40 35—37	7—9 12—16	44—48 30—38	1—3 4—7
Мартеновские (основные)	22—25	2—6	38—40	9—14
Конвертерные сталепла- вильные	13—25	1—5	33—45 (до 65)	3—7
Электросталеплавильные	13—26	4—14	28—54	4—20
Синтетический	1,8—3,0	40—50	40—50	0,5—1,5
Ваграночные Медеплавильный конвер- терный	38—46 18—21	9—13 2—5	20—32 0,3—0,9	0,5—2,0 0,3—1,5
Алюминотермического про- изводства металлического хрома	0,4—0,8	70—76	6—14	0,5—1,2
Углеродистого и передель- ного феррохрома	22—34	17—26	1—4	28—45
Алюминотермического про- изводства безуглеродистого феррохрома	2,0—2,5	60—70	10—14	10—14
Электротермического про- изводства фосфора	38—42	2—3	45—58	1—2
Ферромолибденовый	65—80	10—15	4—6	0,5—2,0

* Сумма FeO + Fe₂O₃.

+ MgO + FeO + MnO); $O = (CaO + MgO + FeO + MnO) / (SiO_2 + P_2O_5 + TiO_2 + B_2O_5)$.

Если $K > 1,0$ ($0 < 1,0$), то шлаки имеют кислый состав. При значении $K < 1,0$ ($0 > 1,0$) шлаки относятся к основным. Таким образом, между показателями K и O существует обратная зависимость.

По величине кислотности-основности В. В. Лапин выделил пять групп металлургических шлаков: ультраосновные, основные, средние, кислые и ультракислые (табл. 36). Химическая классификация шлаков В. В. Лапина в определенной степени аналогична химической классификации изверженных горных пород.

К группе ультраосновных относятся шлаки кислородно-конвертерного и электросталеплавильного производства стали. Пример-

и других компонентов, %				Прочие оксиды и элементы, предельные содержания
Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	SO ₃	
0,5—1,5	1—3	2—3	2—4	1,3 TiO ₂ 1,4 R ₂ O 1,3 TiO ₂ 1,5 TiO ₂
0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—1,5	2—4	Иногда 10—15 TiO ₂ 2,5 Cr ₂ O ₃ 2,0 P ₂ O ₅ 10,0 P ₂ O ₅ 7,0 TiO ₂ 3,5 Cr ₂ O ₃ 0,6 CaF ₂ 15,0 TiO ₂ 12,0 Cr ₂ O ₃ 1,2 TiO ₂ 0,15 R ₂ O 1,0 P ₂ O ₅ 5,0 CuO 5,0 ZnO 3,0 Cr 12,0 Cr ₂ O ₃ 2,5 Na ₂ O 8,0 Cr ₂ O ₃
0,1—0,3	0,1—0,4	0,5—2,0	0,5—1,5	
2—4	5—12	6—9	0,2—0,6	
до 5	6—15	1—7	1—3	
2—24	1—18	1—7	0,5—0,2	
0,2—1,2	0,2—1,5	0,2—0,8	—	
0,5—1,5	5—13	5—8	0,2—0,4	
—	58—70	0,05	1—4	
	0,1—0,6*	—	—	
	0,5—2,0*	—	—	
0,3—0,7	0,4—1,3	—	—	7,0 Cr ₂ O ₃ 2,0 Na ₂ O
0,1—0,3	—	0,5—2,0	0,3—0,5	3,0 P ₂ O ₅
0,3—0,7	4—10	0,5	0,1	3,0 MoO ₃ 2,0 F ₂

ром основных шлаков являются мартеновские. Средними по составу можно считать доменные шлаки металлургических заводов Урала и Сибири.

Кислые шлаки представлены ваграночными, кислыми мартеновскими и конвертерными медеплавильными. Ультракислые шлаки образуются при выплавке некоторых ферросплавов (ферромolibден, ферровольфрам).

Ультракислые шлаки характеризуются исключительно малой кристаллизационной способностью, высокой вязкостью и обычно затвердевают в виде стекла, внешне напоминающего обсидиан. При длительном отжиге (ниже температуры размягчения) удается частично их закристаллизовать. В продуктах кристаллизации (девитрификации) установлены кристобаллит и пироксены.

Таблица 36. Классификация металлургических шлаков по основности — кислотности (по В. В. Лапину)

Группа шлаков	Кислотность, (К)	Основность, (О)	Массовая доля SiO ₂ , %
Ультраосновные	0—0,5	>2,5	<25
Основные	0,5—1,0	2,5—1,5	25—40
Средние	1,0—1,5	1,5—1,0	40—45
Кислые	1,5—3,0	1,0—0,5	45—60
Ультракислые	>3,0	<0,5	>60

При затвердевании кислых шлаков часто образуется более 50 % (по объему) стеклофазы. Кристаллические фазы в них представлены минералами с высокой кристаллизационной способностью (шпинель, магнетит, ортосиликаты и др.).

Микроструктура шлаков среднего состава в значительной степени зависит от скорости охлаждения. При относительно быстром охлаждении большая часть шлака не успевает закристаллизоваться и затвердевает в виде стеклофазы со скелетными кристаллами и сферолитами шпипелидов, сульфидов и реже орто- и метасиликатов. Примером материалов с подобной структурой является гранулированный доменный шлак, каменное литье и другие петругические материалы. Полнокристаллическую структуру шлаковые отливки среднего состава приобретают при медленной кристаллизации расплава в теплоизоляционных литейных формах и последующем отжиге в печи.

Основные и ультраосновные шлаковые расплавы даже при резком охлаждении кристаллизуются практически полностью, образуя мелкозернистые структуры. При медленном охлаждении таких расплавов возможно формирование крупно- и гигантокристаллических структур, по зернистости подобных пегматитовым.

Минеральный состав шлаков не только определяется химическим составом, но и в значительной степени зависит от режима охлаждения. В соответствии с известным правилом вариативности минералообразования Г. А. Рашина, многокомпонентные силикатные и алюмосиликатные расплавы могут фиксировать в продуктах охлаждения различные неравновесные состояния. Вследствие этого часто реальный минеральный состав шлаков не соответствует теоретическому, определенному на основе петрохимических пересчетов. Особенно это замечание справедливо по отношению к силикатным расплавам кислого и среднего состава.

Минеральная основа большинства металлургических шлаков в упрощенном виде может быть описана четырехкомпонентной системой CaO—MgO—Al₂O₃—SiO₂ (рис. 70). Помимо простых оксидов бинарных и тройных фаз указанной системы, многие шлаки могут содержать соединения переходных металлов, фосфаты, щелочесодержащие минералы, различные элементы и соединения сложного и переменного состава (силикофосфаты, фторсиликаты и др.), а также выплавляемые металлы и сплавы.

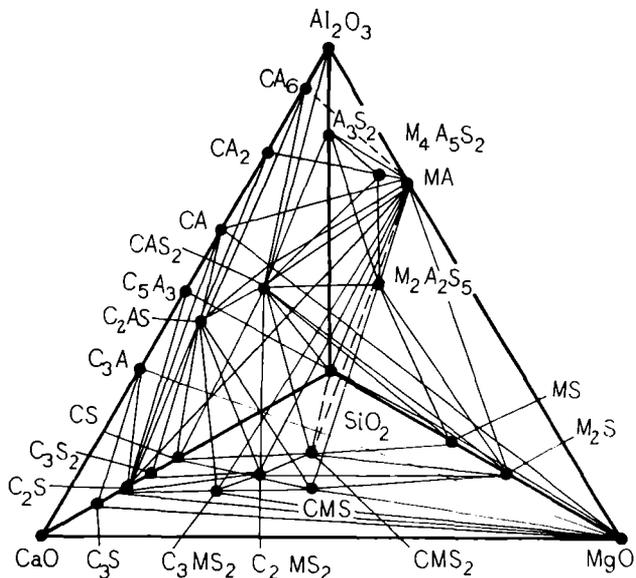


Рис. 70. Элементарные тетраэдры в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (по А. С. Бережному), С — CaO , М — MgO , А — Al_2O_3 , S — SiO_2

Список известных шлаковых минералов непрерывно увеличивается. В 1912 г. Д. Фогт опубликовал список шлаковых минералов, включающий всего 40 соединений. В монографии В. В. Лапина «Петрография металлургических и топливных шлаков» приведена характеристика 120 минералов и соединений. В настоящее время в связи с расширением ассортимента металлов, сплавов и другой продукции, производство которых сопровождается образованием шлаков, число шлаковых минералов превышает 150 названий.

Преобладающими минералами металлургических шлаков являются силикаты (оливины, пироксены, алюмосиликаты и др.), простые и сложные оксиды (шпинели, ферриты, титанаты, хромиты, магниты и др.). Меньшее значение имеют элементы, бескислородные соединения (карбиды, нитриды, фториды, сульфиды и др.), интерметаллические соединения, соли кислородных кислот и фазы сложного и переменного состава.

Доменные шлаки. Минеральный состав этих шлаков в целом описывается системой $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В 1949 г. Н. А. Тороповым и О. М. Астреевой предложена следующая классификация доменных шлаков по минеральному составу.

Группа I. Шлаки, содержащие алюминаты кальция и магния
А. Шлаки, содержащие $\gamma = \text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$:

1) с пятикальциевым трехалюминатом¹;

¹ Уточненный состав этого соединения соответствует майениту $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$.

2) с моноалюминатом кальция.

Б. Шлаки, не содержащие $\gamma = \text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$:

1) с пятикальциевым трехалюминатом;

2) с моноалюминатом кальция;

3) с диалюминатом кальция.

В. Шлаки с магнезиальной шпинелью.

Группа II. Шлаки, не содержащие алюминатов

А. Шлаки мелилитовые;

1. геленитовые;

2. окерманитовые.

Б. Шлаки ортосиликатные:

1) из ортосиликата кальция;

2) тефроитовые.

В. Шлаки волластонит-анортитовые:

1) волластонитовые;

2) анортитовые.

Г. Шлаки родонитовые.

Наиболее широко распространены доменные шлаки второй группы.

Шлаки первой группы (содержание до 45,0 % Al_2O_3) выплавляются в ограниченном объеме и используются в качестве клинкера для получения глиноземистого цемента. Эти шлаки применяются в гранулированном виде при производстве шлакопортландцемента. Из доменных шлаков получают шлаковые вату и пемзу, а также шлаковые литые изделия (блоки, панели, брусчатка и т. д.). Новым продуктом переработки волластонит-анортитовых шлаков являются шлакоситаллы. Доменные и другие шлаки используют в качестве местных материалов для дорожного строительства, заполнителей для бетонов и горных выработок.

Мартеновские шлаки подразделяются по химическому составу на основные и кислые. Последние в настоящее время производятся в ограниченном объеме. Фазовый состав мартеновских шлаков может быть описан системой $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{FeO} - \text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Основные мартеновские шлаки состоят преимущественно из мервинита, монтичеллита двухкальциевого силиката и феррита.

Мервинит имеет состав $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ и диагностируется по наличию характерных полисинтетических двойников и величине N_g , N_p и R . Монтичеллит $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, как правило, представлен твердым раствором с ферромонтичеллитом $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ и глаукохроитом $\text{CaO} \cdot \text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$. Наличие изоморфных примесей FeO и MnO в монтичеллите подтверждается повышением N_g , N_p и R , а также увеличением плотности и параметров эл. яч. минерала.

Двухкальциевый силикат находится главным образом в виде β -модификации (ларнит). К стабилизаторам его структуры относятся P_2O_5 , Sr_2O_3 и другие изоморфные примеси.

Феррит кальция $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, как правило, образует непрерывные твердые растворы с браунмиллеритом $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Образование твердых растворов вызывает уменьшение коэффициентов преломления и отражения $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

В небольшом количестве в основных шлаках содержатся известь, периклаз (часто в виде магнезиовюстита или RO -фазы), магномагнетит (твердые растворы серии $MgFe_2O_4—FeFe_2O_4$), хромшпинелид, иногда хромит и сульфид кальция. В шлаках, образующихся при выплавке из фосфористых чугунов, в значительном количестве содержатся фосфаты (гильгенштокиит $4CaO \cdot P_2O_5$ и витлоцит $\beta-3CaO \cdot P_2O_5$) и силикофосфаты кальция. Последние представлены силикокарнотитом $(3CaO \cdot P_2O_5) \cdot (2CaO \cdot SiO_2)$; стэдитом $3,3 (3CaO \cdot P_2O_5) \cdot (3CaO \cdot SiO_2)$; томаситом $(3CaO \times P_2O_5) \cdot (5CaO \cdot SiO_2)$ и нагельшмидитом $7CaO \cdot P_2O_5 \times 2SiO_2$. Содержание P_2O_5 в томасовских шлаках составляет 12—16 %.

В составе кислых мартееновских шлаков преобладают пироксены, подобные им соединения и твердые растворы типа $RO \cdot SiO_2$ (метасиликаты), где $RO—MnO, FeO, CaO, MgO$. Фазовый состав этих шлаков достаточно полно может быть представлен системой $FeO—MnO—SiO_2$.

Главными минералами кислых мартееновских шлаков являются пироксены сложного состава $(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca)[SiO_3]$, фаялит-тефроитовые твердые растворы $(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+})_2[SiO_4]$, полиморфные модификации кремнезема (кварц, кристобалит и тридимит), а также стеклофаза. В небольшом количестве имеется также магнетит $FeFe_2O_4$.

Шлаки от производства стали в кислородных конвертерах и электродуговых печах относятся к группе основных или ультраосновных (по классификации В. В. Лапина). Состав их может быть описан системой $CaO—FeO—MnO—Fe_2O_3—Al_2O_3—SiO_2$ (при отношении $CaO/SiO_2 \geq 2,0$).

Главные минералы конечных шлаков — высокоосновные силикаты кальция ($\beta-Ca_2SiO_4$; $\gamma-Ca_2SiO_4$; $3CaO \cdot SiO_2$), мервинит, монтичеллит и шпинельная фаза $(Mg, Fe, Mn)(Al, Fe)_2O_4$. В некоторых электросталеплавильных шлаках в значительном количестве присутствует карбид кальция CaC_2 .

Второстепенные минералы в высокоосновных электросталеплавильных и конвертерных шлаках представлены остаточной известью, ферритами, алюминатами и хромитами кальция и RO -фазой $(Fe^{2+}, Mn^{2+}, Mg)O$. Иногда в небольшом количестве имеется флюорит CaF_2 .

Причиной рассыпания электросталеплавильных шлаков является инверсия $\beta \rightarrow \gamma-Ca_2SiO_4$ при охлаждении. Карбидные шлаки, содержащие значительное количество CaC_2 и CaO , легко гидратируются и вследствие этого также подвергаются превращению в дисперсный порошок.

Саморассыпающиеся основные сталеплавильные шлаки частично используются для известкования почв и в качестве инициатора твердения огнеупорных и жаростойких бетонов. Значительный объем мартееновских и электропечных шлаков используется как местный строительный материал.

Ваграночные шлаки образуются при плавлении литейных чугунов в коксовых и газовых вагранках с огнеупорной насадкой.

По химическому составу они относятся к группе кислых ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 1,0$). В связи с особенностями химического состава (повышенное содержание FeO , MnO и Al_2O_3) ваграночные шлаки имеют минимальную температуру размягчения и жидкотекучего состояния. В связи с этим они представляют интерес как высокотемпературная смазка валков прокатных станов, а также сырье для получения каменного литья и других силикатных материалов.

Минеральной основой этих шлаков являются пироксены сложного состава $\text{CaO} \cdot (\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mg}^{2+})\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, псевдоволластонит $\alpha\text{-CaSiO}_3$ и стеклофаза кислого состава. В высокоглиноземистых разновидностях этих шлаков в большом количестве присутствует анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Второстепенные минералы представлены марганецсодержащим магнетитом $(\text{Fe}, \text{Mn}^{2+})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и металлической фазой ($\alpha\text{-Fe}$).

Шлаки цветной металлургии характеризуются большим разнообразием химико-минерального состава. Среди них выделяется группа кислых высокожелезистых шлаков конвертерного производства черновой меди и никеля.

Конвертерный медеплавильный шлак содержит до 70 % (массовой доли) FeO при относительно небольшом количестве кремнезема. Минеральная основа этого шлака — фаялит $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$. Второстепенные соединения представлены цинксодержащим магнетитом, купритом Cu_2O , теноритом CuO , делафосситом $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ и сульфидами меди и железа. В небольшом количестве присутствуют также стекло, металлическая медь и ее сульфиды.

Медеплавильные шлаки представляют интерес как вторичное (техногенное) сырье для извлечения цветных металлов, железа и для получения каменного литья.

Шлаки алюминотермического получения металлов, сплавов и лигатур отличаются от всех других тем, что их минеральной основой являются несиликатные соединения, а алюминаты кальция, магния и других металлов. Наибольший объем производства в этой группе имеют шлаки производства металлического хрома (хромоглиноземистые), ферротитана (титаноглиноземистые) и безуглеродистого феррохрома (шпинельно-глиноземистые).

Шлак алюминотермического производства металлического хрома содержит до 76 % (массовой доли) глинозема, до 14,0 % извести и до 12 % Cr_2O_3 . Минеральной основой этого шлака являются хромосодержащий гексаалюминат кальция (ибонит) $\text{CaO} \times 6(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$ и диалюминат кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Второстепенные соединения представлены рубином $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_3$, шпинелью $\text{Mg}(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{O}_4$, щелочным алюминатом $\text{Na}_2\text{O} \cdot (11-12)\text{Al}_2\text{O}_3$ и металлическим хромом (рис. 71, а).

В СССР хромоглиноземистый шлак успешно утилизируется для получения плавленного клинкера высокоглиноземистого цемента, синтетических рафинировочных шлаков для внепечной обработки стали и огнеупорных блоков.

Шлак алюминотермического получения безуглеродистого феррохрома содержит до 70 % (массовой доли) Al_2O_3 , до 14 % MgO

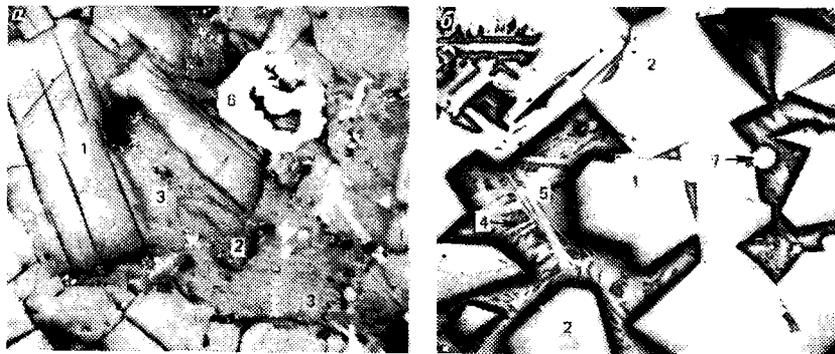


Рис. 71. Микроструктура алуминотермических шлаков производства металлического хрома (а) и безуглеродистого феррохрома (б).

Свет отраженный. Увел. 45

1 — гексаалюминат кальция, 2 — шпинель, 3 — диалюминат кальция, 4 — трехкальциевый алюминат, 5 — майенит, 6 — металлический хром, 7 — феррохром.

и до 14 % CaO. Фазовый состав этого шлака может быть представлен диаграммой состояния тройной системы CaO—MgO—Al₂O₃. К сожалению, последняя пока изучена недостаточно. Минеральной основой шлака являются шпинель Mg(Al, Cr)₂O₄, трехкальциевый алюминат 3CaO·Al₂O₃ и майенит 12CaO·7Al₂O₃. Шлак имеет порфировидную структуру (рис. 71, б). Крупные идиоморфные кристаллы шпинели окружены основной массой, состоящей из высокоизвестковых алюминатов.

Шлак применяется для получения огнеупорного быстротвердеющего известково-алюминатного цемента марки ЦАКБ и глиноземистого полупродукта для производства легкоплавких синтетических шлаков.

Синтетический шлак используют для внепечной обработки качественных сталей с целью рафинирования, уменьшения количества неметаллических и газовых включений. В отличие от всех других синтетический шлак получают специально путем плавления в электродуговой печи известково-глиноземистых шихт заданного состава.

Часто в качестве исходных материалов используют алуминотермические шлаки от производства металлического хрома, ферротитана и феррохрома.

Химический состав наиболее распространенного синтетического шлака представлен в основном CaO и Al₂O₃, присутствующих примерно в равных количествах. Минеральный состав шлаков характеризуется преобладанием высокоосновных алюминатов кальция: 3CaO·Al₂O₃ и майенита 12CaO·7Al₂O₃. Микроструктура известковоалюминатной составляющей эвтектического типа, что обусловлено тонким (микропегматитовым) прорастанием алюминатов кальция. Второстепенные минералы относятся к шпинели MgAl₂O₄, двухкальциевому силикату (β -Ca₂SiO₄) и перовскиту

CaTiO_3 . Температура перехода шлака в жидкоподвижное состояние $\sim 1400^\circ\text{C}$.

В процессе обработки металла синтетический шлак загрязняется продуктами раскисления и электропечным шлаком, что приводит к существенному повышению содержания в нем кремнезема. Отработанный шлак иногда так обогащен двухкальциевым силикатом, что вследствие его инверсии при охлаждении рассыпается в порошок.

Шлак электротермического производства фосфора состоит в основном из CaO и SiO_2 . Минеральной основой является псевдоволластонит $\alpha\text{-CaSiO}_3$. В меньшем количестве содержится ранкинит $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и алюмосиликатное стекло. Фосфорный шлак может быть использован в качестве сырьевого компонента для получения портландцементного клинкера, золя кремнекислоты, строительной керамики и других материалов. Особенно эффективно применение гранулированных электротермофосфорных шлаков.

Химико-минеральный состав многочисленных разновидностей ферросплавных шлаков определяется составом сырьевых материалов и технологией получения ферросплавов.

Ферромolibденовый шлак имеет ультракислый состав (по классификации В. В. Лапина). Состоит в основном из высококремнеземистого стекла ($N=1,460$). В небольшом количестве в кислом стекле имеются эмульсионные включения стеклофазы основного состава ($N=1,570-1,600$). Характер структуры указывает на ликвиацию шлакового расплава с разделением на две жидкости: высококремнеземистую и алюмосиликатную, содержащую CaO , MgO и FeO . В некоторых случаях шлак имеет флюидальную текстуру.

Текстурно-структурные особенности ферромolibденового шлака аналогичны некоторым разновидностям обсидиана.

Шлак представляет интерес как добавка в жаростойкий бетон и материалы гидравлического твердения (совместно с известью).

Шлак углеродистого и перделельного феррохрома. Образуется в больших объемах при карботермическом получении феррохрома из смесей хромитовой руды, кварцита и углеродистых восстановителей в руднотермических электропечах.

Минеральный состав шлаков в целом представлен системой $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Минеральной основой являются форстерит $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ и шпинель MgAl_2O_4 .

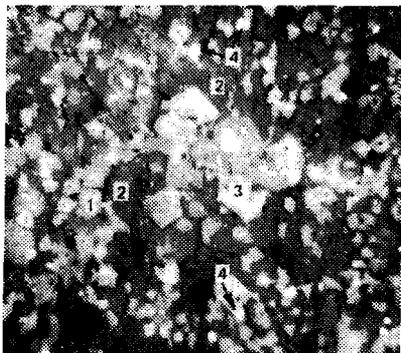


Рис. 72. Микроструктура шлака от производства углеродистого феррохрома

1 — шпинель (1-я генерация), 2 — форстерит, 3 — шпинель (2-я генерация), 4 — феррохром
Свет отраженный. Увел. 80

Второстепенные фазы представлены алумосиликатом типа мелилита (твердый раствор геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и окерманита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) или стеклом аналогичного состава, включениями, феррохрома и остаточного (недовосстановленного) хромшпинелида.

Микроструктура шлака характеризуется тесным срастанием выделений шпинели двух генераций и форстерита (рис. 72).

В связи с повышенной огнеупорностью (1720 °С) шлак может быть успешно использован для производства магнезиально-силикатных огнеупорных изделий, бетонов и масс.

ТОПЛИВНЫЕ ШЛАКИ

В зависимости от вида зольного твердого топлива шлаки подразделяются на каменноугольные (бурый, каменный уголь, антрацит и кокс), сланцевые (от сгорания горючих сланцев) и торфяные. Кроме того, сернистый мазут, имеющий относительно небольшую зольность (0,3—0,5 %), при сгорании (особенно с минеральными присадками) образует специфический шлакоподобный продукт.

Химический состав наиболее распространенных топливных шлаков приведен в табл. 37. В составе топливных шлаков преобладают кремнезем, глинозем, оксиды железа и кальция. По химическому составу эти шлаки относятся преимущественно к группам ультракислых, кислых и реже — основных.

Фазовый состав ультракислых шлаков представлен преимущественно неоднородным стеклом (>90 % по объему). Содержание кристаллических фаз (плаггиоклазы, кварц и кристобалит, гематит, магнетит, пирит и др.) не превышает 7—10 % (по объему). В кислых шлаках установлено более высокое (до 15—20 %) число кристаллических соединений в целом аналогичного минерального состава (дополнительно содержится псевдоволластонит) при меньшем развитии стеклофазы. В основных шлаках объем кристаллических минералов и стеклофазы варьирует в широких пределах (от 20 до 80 %).

В отличие от металлургических топливные шлаки характеризуются исключительной неоднородностью структуры и фазового состава. Они, как правило, более полиминеральны, содержат реликты твердого топлива и различное остаточное и слабо термически перерожденное природное минеральное вещество (глина, известняк, кремнистые породы, углисто-глинистые сланцы и др.). Структура варьирует от слабоспеченной до плавленной.

Гранулированные топливные шлаки применяются как активная минеральная добавка к цементам, а также в виде компонента сырьевых смесей для производства портландцементного клинкера. Некоторые топливные шлаки представляют интерес как техногенное сырье для получения глинозема, железа и редких элементов.

В настоящее время в связи с актуальной необходимостью комплексного использования сырья и широкого внедрения безот-

Таблица 37. Химический состав наиболее распространенных топливных шлаков (по Я. И. Залкинду и Ю. В. Троянкину)

Вид топлива	Зольность, %	Массовая доля оксидов, %		
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Уголь				
Донецкий АШ	16—20	48—52	23—30	11,6—18,6
Донецкий Т	15,2	42,5	23,9	17,9
Подмосковный Б	23,5	43,9	37,9	9,8
Кизеловский Г	29,3	40,0	31,4	23,2
Кемеровский ПС	15,5	61,0	19,9	5,0
Мазут сернистый	0,3—0,5	5—8	2—7	1,5
Гдовские сланцы	43,8	34,0	8,9	6,8
Савельевские сланцы	48,7	44,1	12,5	8,6
Торф	6,0	32,4	15,3	16,7

Продолжение

Вид топлива	Массовая доля оксидов, %			Кислотность, (К)
	MgO	CaO	SO ₃	
Уголь				
Донецкий АШ	0,8—1,5	1,4—4,6	0,7—3,0	1,0—2,0
Донецкий Т	0,7	6,2	6,1	0,9—1,5
Подмосковный Б	0,5	4,6	3,5	0,9—1,3
Кизеловский Г	1,1	1,6	1,3	0,7—1,0
Кемеровский ПС	2,7	6,4	2,7	1,5—1,8
Мазут сернистый	30—40	5—10	R ₂ O = = 30—40	0,1—0,2
Гдовские сланцы	2,3	39,1	6,9	0,8—1,2
Савельевские сланцы	1,5	27,5	8,0	0,9—1,5
Торф	2,8	26,1	2,4	0,5—1,1

ходных технологических процессов металлургические и топливные шлаки — важнейшее вторичное (техногенное) минеральное сырье. Основные области их применения: производство шлаковых цементов, шлакобетонов, пемзы, шлакоситаллов, каменного литья, извлечение металлов и сплавов, строительство зданий, дорог и других сооружений.

Глава 10

ОГНЕУПОРЫ

Огнеупорами называют неметаллические материалы и изделия, отличающиеся повышенной огнеупорностью. Огнеупорность — это свойство материала противостоять воздействию высоких температур (без расплавления, испарения, растрескивания, пластической деформации или иного интенсивного разрушения структуры).

Таблица 38. Классификация огнеупоров по химико-минеральному составу

Тип	Группа	Массовая доля определяющих компонентов (на прокаленное вещество), %
Кремнеземистые	Из кремнеземистого стекла	$\text{SiO}_2 \geq 97$
	Динасовые	$\text{SiO}_2 \geq 93$
	Динасовые с добавками	$80 \leq \text{SiO}_2 < 93$
	Кварцевые	$\text{SiO}_2 \geq 85$
Алюмосиликатные	Полукислые	$\text{SiO}_2 < 85, \text{Al}_2\text{O}_3 < 28$
	Шамотные	$28 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 45$
	Муллитокремнеземистые	$45 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 62$
	Муллитовые	$62 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 72$
	Муллитокорундовые	$72 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 90$
	Из глиноземокремнеземистого стекла	$40 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 90$
Глиноземистые	Корундовые	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 90$
Глиноземоизвестковые	Алюминаткальциевые	$\text{Al}_2\text{O}_3 > 65, 10 < \text{CaO} < 35$
Магнезиальные	Периклазовые	$\text{MgO} \geq 85$
Магнезиально-известковые	Периклазоизвестковые	$50 < \text{MgO} < 85, 10 \leq \text{CaO} < 45$
	Периклазоизвестковые стабилизированные	$35 < \text{MgO} \leq 75, 10 < \text{CaO} \leq 40, \text{CaO}/\text{SiO}_2 > 2$
	Известково-периклазовые	$10 < \text{MgO} \leq 50, 45 \leq \text{CaO} \leq 85$
Известковые	Известковые	$\text{CaO} \geq 85$
Магнезиально-шпинелидные	Периклазохромитовые	$\text{MgO} \geq 60, 5 \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 20$
	Хромитопериклазовые	$40 \leq \text{MgO} < 60, 15 \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 35$
	Хромитовые	$\text{MgO} < 40, \text{Cr}_2\text{O}_3 > 30$
	Периклазошпинелидные	$50 \leq \text{MgO} < 85, 5 \leq \text{Cr}_2\text{O}_3 \leq 20$
		$\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 25$
	Периклазошпинельные	$\text{MgO} > 40, 5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 55$
$25 \leq \text{MgO} \leq 40, 55 < \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 70$		
Магнезиально-силикатные	Периклазофорстеритовые	$65 \leq \text{MgO} < 85, \text{SiO}_2 > 7$
	Форстеритовые	$50 \leq \text{MgO} \leq 65, 25 \leq \text{SiO}_2 \leq 40$
	Форстеритохромитовые	$45 \leq \text{MgO} \leq 60, 20 \leq \text{SiO}_2 \leq 30$
Хромистые	Хромокисные	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 90$
Цирконистые	Бадделеитовые	$\text{ZrO}_2 > 90$
	Бадделеитокорундовые	$20 \leq \text{ZrO}_2 \leq 90, \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 65$
	Цирконовые	$\text{ZrO}_2 > 50, \text{SiO}_2 > 25$
Оксидные	Специальные из огнеупорных окислов: BeO, MgO, CaO, $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2;$ $\text{Y}_2\text{O}_3, \text{Se}_2\text{O}_3, \text{SnO}_2;$ окислы PЗЭ, ZrO ₂ и др.	Максимально достижимое содержание перечисленных оксидов, соединений и твердых растворов на основе этих оксидов

Тип	Группа	Массовая доля определяющих компонентов (на прокаленное вещество), %
Углеродистые	Графитированные Угольные Углеродсодержащие	$C > 98$ $C > 85$ $8 \leq C \leq 85$
Карбидокремниевые	Карбидокремниевые Карбидокремнийсодержащие	$SiC > 70$ $15 \leq SiC \leq 70$
Бескислородные	Из нитридов, боридов, карбидов, силицидов и других бескислородных соединений (кроме углеродистых)	Максимально достижимое содержание бескислородных соединений

Показателем огнеупорности является температура, при которой испытуемый образец (стандартной геометрической формы) размягчается и деформируется до заданной величины.

Для мономинеральных (чистых) материалов огнеупорность практически совпадает с температурой плавления. Большинство полиминеральных материалов имеет огнеупорность, как правило, ниже температуры плавления.

Согласно ОСТ 14—46—79 принята следующая классификация огнеупоров по химико-минеральному составу (табл. 40). В основу данной классификации положены массовые доли главных компонентов и вещественный состав минеральной основы материалов.

Кроме того, огнеупоры различаются по огнеупорности, пористости, способу формования, термической обработке, форме и размерам.

КРЕМНЕЗЕМИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Представлены четырьмя разновидностями: динасовыми, динасовыми с добавками, кварцевыми и лешательеритовыми (из кремнеземистого стекла) огнеупорами. Содержание SiO_2 в этих материалах варьирует в пределах 85,0—99,9 %.

Кремнеземистые огнеупоры получают из природного сырья (кварцит, маршаллит, кварцевый песок, жильный кварц и др.) и технических продуктов (плавленное кремнеземистое стекло, кремнезоль и др.). Основные технологические стадии производства изделий — дробление, прессование, сушка, высокотемпературный обжиг. Лешательерит получают плавлением чистого кварцевого сырья в электропечах.

Минеральный состав кремнеземистых огнеупоров представлен в основном модификациями SiO_2 , свойства которых приведены выше (см. табл. 17).

Среди кремнеземистых огнеупоров наибольший объем производства имеют динасовые изделия, изготавливаемые из кристаллических кварцитов с известь- и железосодержащими добавками.

При высокотемпературном обжиге сырца изделий добавки оказывают минерализующее воздействие на перерождение исходного кварца в тридимит, кристобалит и стеклофазу.

Химический состав динаса варьирует в следующих пределах (% массовой доли): 93—98,5 SiO_2 ; 0,1—0,7 MgO ; 0,2—2,5 CaO ; 0,2—2,5 Fe_2O_3 ; 0,01—2,0 TiO_2 ; 0,01—0,4 R_2O ; 0,1—2,5 Al_2O_3 .

Минеральный состав обожженных динасовых огнеупоров представлен в основном чешуйчатым и метастабильным (бесструктурным) кристобалитом, тридимитом и остаточным кварцем. Кристаллические новообразования выделяющиеся из стеклофазы при охлаждении, обычно состоят из метасиликатов кальция, железа; марганца и железа (псевдоволластонит $\alpha\text{-CaSiO}_3$, волластонит $\beta\text{-CaSiO}_3$, фогтит $\text{Ca}[\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}]_2\text{Si}_3\text{O}_9$) и несвязанных оксидов железа (магнетит Fe_3O_4 и гематит Fe_2O_3).

Микроструктура динаса характеризуется тесным взаимным сростанием призматических кристаллов и копьевидных двойников тридимита в дисперсной составляющей изделий и сохранением реликтов крупных зерен кварца, окруженных кристобалитовыми оболочками, в зернистой части (рис. 73).

В процессе эксплуатации в высокотемпературных промышленных печах в динасовых изделиях формируется зональность, как правило, перекристаллизационного типа. Зоны различаются минеральным составом и текстурно-структурными особенностями. Минеральный состав рабочих зон динаса определяется в первую очередь температурными условиями эксплуатации футеровки: кристобалитовый — при температурах более 1470—1500 °С или тридимитовый — при температурах менее 1470 °С. Помимо модификаций кремнезема в рабочих и переходных зонах найдено более двадцати минералов-новообразований.

Динасовые огнеупоры широко применяются для кладки коксовых батарей, стекловаренных, электрических, кислых мартеновских печей, нагревательных колодцев и т. д.

Сталеразливочные стаканы, покрытия изложниц и кремнеземистые изделия специального назначения изготавливают из плавленного кремнеземистого стекла (лешательерита). Фазовый состав этих изделий до и после службы представлен лешательеритом и кристобалитом α - и β -модификации). Количество последнего в процессе эксплуатации резко возрастает.

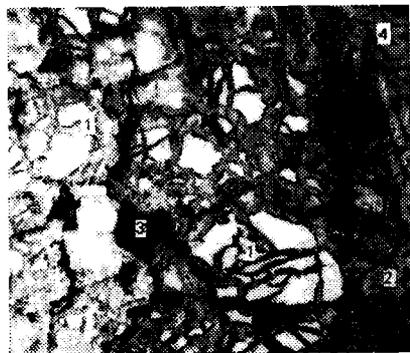


Рис. 73. Микроструктура (второго порядка) динасового огнеупорного изделия до службы

1 — остаточный кварц и метакристобалит; 2 — тридимит. 3 — поры (темное). 4 — стеклофаза (серое). Свет отраженный. Увел. 110. Травление плавиковой кислотой.

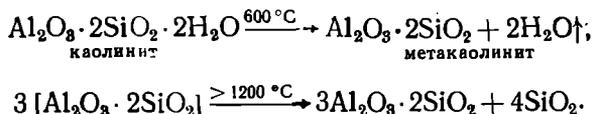
Кварцитовые породы после дробления и измельчения используются в качестве огнеупорных масс для монокристаллических футеровок, производства диасокварцитовых огнеупорных бетонов и мертелей.

АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Включают широкий ассортимент продукции, различающейся по химико-минеральному составу, физико-керамическим свойствам, способам производства, типоразмерам и назначению. Выделяют следующие группы алюмосиликатных огнеупоров: полукислые, шамотные, муллитокремнеземистые, муллитовые и муллитокорундовые.

Полукислые огнеупоры состоят из остаточного кварца и метакристаллического муллита и алюмосиликатного стекла. Содержание муллита не превышает 25—30 % (по объему). Изготавливаются чаще всего из полукислых глин, содержащих повышенное количество кремнезема (кварца).

Собственно шамотные огнеупоры получают из огнеупорных пластичных глин или каолинов. При термическом перерождении (в условиях нормального давления) каолинит в конечном итоге (через ряд промежуточных продуктов) превращается в смесь муллита и кристаллита:



При технологическом обжиге (температура до 1500 °С) дисперсные частицы кремнезема и частично муллит совместно с примесями превращаются в алюмосиликатное стекло $m\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$, где $m < n$. Минеральный состав алюмосиликатных огнеупоров описывается бинарной системой $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (см. рис. 62).

Шамотные обжиговые огнеупорные изделия содержат 35—50 % муллита и 50—60 % (по объему) алюмосиликатного стекла. Изделия имеют скрытокристаллическую структуру (размер кристаллитов муллита не превышает 2—5 мкм).

Муллитокремнеземистые изделия отличаются от собственно шамотных более высоким содержанием муллита (55—70 %), меньшим количеством стеклофазы (20—40 % по объему) и свободным кремнезема (остаточный кварц и кристаллит).

Для увеличения количества муллита, являющегося преобладающим минералом и носителем огнеупорных и других ценных свойств, при производстве муллитокремнеземистых изделий кроме каолинита используют также природное высокоглиноземистое сырье (гидраргиллитовая глина, кианит, силлиманит, андалузит, бокситы, диаспор) и технический глинозем.

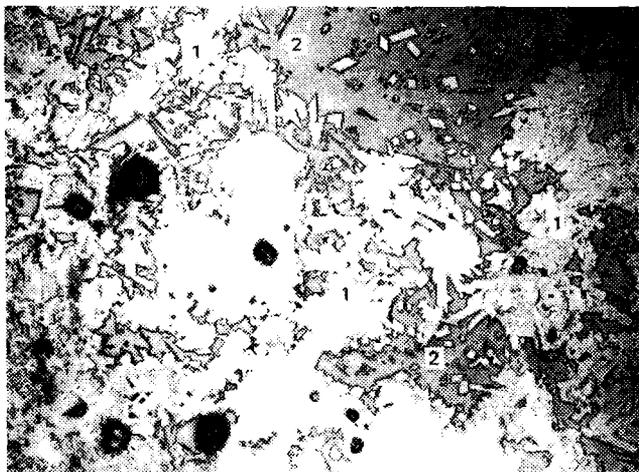


Рис. 74. Микроструктура муллитового огнеупора до службы
1 — муллит, 2 — стеклофаза. Свет отраженный. Увсл. 290. Травление плавиковой кислотой

Муллитокремнеземистые, муллитовые и муллитокорундовые огнеупоры, содержащие 45—90 % (массовой доли) Al_2O_3 , получили название высокоглиноземистых. В отличие от шамотных спеченные высокоглиноземистые материалы и изделия содержат две генетические разновидности: муллит первичный (продукт термического перерождения каолинита, кианита или силлиманита) и вторичный (продукт твердофазного взаимодействия корунда с кремнеземом).

Высокоглиноземистые алюмосиликаты при нагревании при нормальном давлении разлагаются с образованием муллита и кристобалита: $3[Al_2O_3 \cdot SiO_2] \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + SiO_2$.

Вторичный муллит синтезируется по реакции $3Al_2O_3 + 2SiO_2 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Муллитовые огнеупоры, получаемые из каолинита и глинозема, состоят из муллита (~90 %) и алюмосиликатного стекла (~10 % массовой доли). В связи с высокой температурой обжига (1600—1650 °С) муллитовые изделия под микроскопом имеют яснокристаллическую структуру, которую целесообразно исследовать в отраженном свете с предварительным травлением полированной поверхности парами плавиковой кислоты (рис. 74).

Муллитокорундовые огнеупоры имеют минимальное количество стекла (до 3—5 по объему). Под микроскопом виден остаточный корунд (до 15 %). Минеральной основой является нестехиометрический муллит, содержащий в твердом растворе Al_2O_3 .

В СССР недавно освоено производство муллитокорундовых огнеупоров на фосфатном связующем (марка МКФ). Минеральный состав МКФ-изделий представлен корундом, муллитом, берлинитом $AlPO_4$ и стеклофазой сложного состава.

Способ плавления используют для получения плавленного муллита (муллитокорунда), литых блоков и изделий, а также огнеупорного алюмосиликатного стекловолокна.

КОРУНДОВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Содержание корунда составляет не менее 90—95 %. Остальные минералы представлены стеклофазой алюмосиликатного состава, иногда в небольшом количестве имеются продукты взаимодействия спекающих добавок с Al_2O_3 : тиалит $Al_2O_3 \cdot TiO_2$, шпинель $MgO \times Al_2O_3$ и др.

Спеченные корундовые огнеупоры получают из технического глинозема двукратным обжигом (спекание брикета и обжиг изделий). Плавление корунда осуществляют в электродуговых печах. В качестве сырья используют технический глинозем, высокоглиноземистое сырье, бокситы, огнеупорные глины и каолиниты.

Разработан способ получения корунда восстановительной электроплавкой алюмосиликатов.

При реализации этого способа оксиды железа и кремнезема восстанавливаются углеродистым восстановителем до ферросилиция и в связи с резко различной плотностью и несмесимостью в жидком состоянии легко отделяются от глиноземистого (корундового) материала.

Алюмосиликатные и корундовые огнеупоры выпускаются в большом объеме и имеют широкое распространение как сырье для плавильных печей черной, цветной металлургии, тепловых агрегатов цементной, химической, машиностроительной, энергетической и других отраслей промышленности.

Глиноземистые известковые огнеупоры представлены алюмосиликатными и корундовыми бетонами и массами на глиноземистом и высокоглиноземистом цементе.

ОСНОВНЫЕ ОГНЕУПОРЫ

В отличие от кислых (кремнеземистых и некоторых групп алюмосиликатных) материалов, в составе которых преобладает кремнезем, основные огнеупоры состоят преимущественно из двухвалентных тугоплавких оксидов: MgO , CaO , BaO , BeO и др. Соотношение RO/SiO_2 в основных огнеупорах обычно значительно превышает единицу.

К основным огнеупорам массового производства относятся магнезиальные, магнезиально-известковые, магнезиально-шпинелидные и магнезиально-силикатные.

Магнезиальные огнеупоры получают путем обжига или плавения природных магнезитов, бруситов, жженой магнезии и химически чистого оксида магния. В зарубежной практике наряду с природным сырьем для производства магнезиальных и магнезиально-шпинелидных огнеупоров используют оксид магния, полученный из морской воды.

В группу магнезиальных материалов входят серия спеченных периклазовых порошков, плавильный огнеупорный, электротехнический и кальцинированный (каустический магнезит) периклазы, периклазожелезистый порошок, магнезиальный цемент Сореля и другие вещества. Группа серийных магнезиальных изделий включает огнеупоры: периклазовые и периклазовые на шпинельной связке.

Минеральной основой всех магнезиальных изделий и материалов является периклаз. Помимо него, в составе этих огнеупоров, полученных из природного сырья, известно более 20 примесных соединений. Минеральный состав последних определяется фазовыми соотношениями в 6-компонентной системе $MgO-CaO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$.

К наиболее распространенным примесным соединениям в периклазовых огнеупорах относятся форстерит, монтицеллит, силикаты кальция, мервинит, магнезиоферрит, твердые растворы $4CaO \times Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3-2CaO \cdot Fe_2O_3$ и свободная известь. Микроструктуры магнезиальных огнеупоров приведены на рис. 75.

Периклазовые на шпинельной связке изделия содержат до 8,5 % (массовой доли) магнезиально-глиноземистой шпинели $MgAl_2O_4$.

Ценным побочным продуктом производства спеченного периклаза является каустический магнезит (кальцинированный периклаз), представляющий собой пылеунос из вращающихся и шахтных печей для обжига магнезитового сырья. Кальцинированный периклаз, уловленный в циклонах и электрофильтрах,— это дисперсный магнезиальный (более 92,0 % MgO) порошок, состоящий преимущественно из смеси частиц периклаза и магнезита с различной степенью их термического перерождения (рис. 76).

Магнезиально-шпинелидные огнеупоры получают из смесей периклаза, природного хромита и синтетических шпинелей (шпинелидов) спеканием или плавлением. Главные разновидности магнезиально-шпинелидных огнеупоров: периклазохромитовые, хромитопериклазовые, хромитовые, периклазошпинелидные, периклазошпинельные и шпинельные.

Минеральный состав типичных образцов высокоогнеупорных серийных изделий, изготовленных из периклаза и хромита (в различных соотношениях), приведен в табл. 41, а их микроструктуры показаны на рис. 77.

При обжиге магнезиально-шпинелидных изделий между периклазом и хромшпинелидом происходят диффузионно-обменные реакции. При этом из хромшпинелида в периклаз диффундируют полоторные оксиды, а из периклаза в хромшпинелид мигрирует оксид магния. Полнота протекания твердофазных реакций в композициях хромшпинелид $(Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)_2O_4-MgO$ зависит от температуры и продолжительности нагревания, дисперсности и количественного соотношения минералов, состава газовой среды. При 1700 °С и достаточно длительном обжиге периклаз ассимилирует до 30 % хромшпинелида. В результате диффузионно-

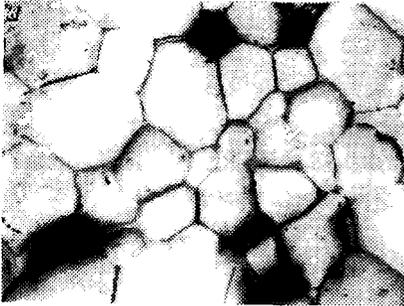
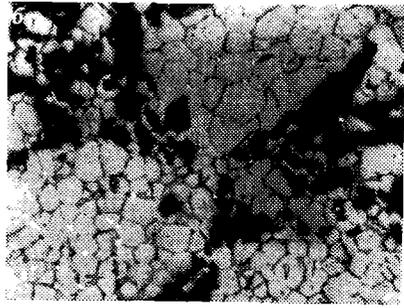
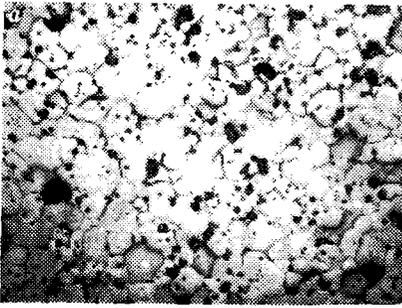


Рис. 75. Микроструктура магни-
зальных огнеупоров (до службы)
a — спеченный периклазовый порошок;
b — периклазовое изделие (кирпич),
в — плавеный периклаз (образец из
блока). Свет отраженный. Увел. 45

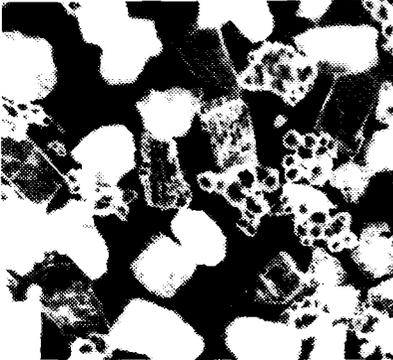


Рис. 76. Микроструктура кальцини-
рованного периклаза, уловленного
в электрофилтре вращающейся
печи при обжиге магнезита
Свет проходящий. Увел. 140. Негативное
изображение

Таблица 39. Минеральный состав главнейших магнезиально-шпинелидных изделий

Минералы и соединения	Содержание минералов, %		
	периклазохроми- товых	хромитоперикла- зовых	периклазо- шпинелидных
Периклаз	60—65	45—50	60—65
Хромшпинелид первичный (остаточный)	20—25	30—35	15—18
Вторичный шпинелид	1—3	6—8	9—12
Форстерит	4—5	4—6	4—5
Монтичеллит	3—4	3—4	3—4
Мервинит	Следы	Следы	Следы
Двухкальциевый силикат	<1	<1	<1
Прочие соединения (СаО сво- бодная и др.)	<1	<1	<1

обменного взаимодействия существенно изменяется состав периклаза и хромшпинелида.

В периклазе образуются твердые растворы полупрозрачных оксидов, распадающиеся при медленном охлаждении с выделением вторичных шпинелидов сложного состава.

Состав вторичных шпинелидов в магнезиально-шпинелидных изделиях определяется дисперсностью хромитовой составляющей шихты. В периклазохромитовых и хромитопериклазовых огнеупорах с крупнозернистым хромитом, где диффузионно-обменные реакции между периклазом и хромшпинелидом затруднены, вторичный шпинелид по составу приближается к магнезиоферриту. В периклазошпинелидных изделиях, содержащих тонкомолотый хромшпинелид, образуется вторичный шпинелид сложного состава $(Mg, Fe^{2+})(Cr, Fe^{3+}, Al)_2O_4$. При высоких температурах железо находится в основном в закисной форме, при медленном охлаждении FeO переходит в оксид Fe_2O_3 .

Таким образом, особенностью минерального состава магнезиально-шпинелидных огнеупоров является наличие двух генетических разновидностей шпинелидов: первичного (измененного природного) и вторичного.

Нежелательными примесями в магнезиальных и магнезиально-шпинелидных огнеупорах являются силикаты: форстерит, монтичеллит, мервинит и двухкальциевый силикат, а также несвязанная известь. Поэтому общая тенденция совершенствования качества основных огнеупоров — уменьшение содержания в них SiO_2 и СаО. Положительное влияние на свойства этих огнеупоров оказывает также оптимальный состав силикатов, определяющийся рациональным отношением CaO/SiO_2 . При отношении $CaO/SiO_2 \geq 2$ образуется высокотемпературный $Ca_2[SiO_4]$, что обуславливает повышение высокотемпературной прочности. Минимальные показатели этого свойства имеют основные огнеупоры при отношении $CaO/SiO_2 = 1$, имеющие легкоплавкие монтичеллитовые прослойки между кристаллами периклаза.

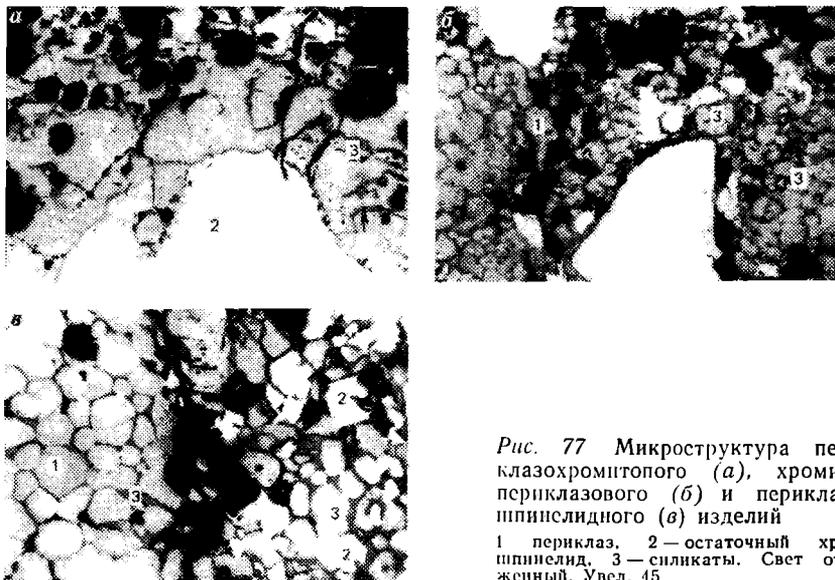


Рис. 77 Микроструктура периклазохромитового (а), хромито-периклазового (б) и периклазошпинелидного (в) изделий

1 — периклаз, 2 — остаточный хромшпинелид, 3 — силикаты. Свет отраженный. Увел. 45

Магнезиальные и магнезиально-шпинелидные огнеупоры являются наиболее распространенными высокоогнеупорными материалами для футеровки сталеплавильных агрегатов (мартеновские, электродуговые печи, некоторые конвертеры), тепловых агрегатов цветной металлургии, высокотемпературных зон вращающихся печей цементной, химической, огнеупорной и других отраслей промышленности.

Магнезиально-силикатные огнеупоры представлены периклазофорстеритовыми, форстеритовыми и форстеритохромитовыми материалами и изделиями. Минеральная основа этих огнеупоров — форстерит $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ и периклаз.

Магнезиально-силикатные огнеупоры получают преимущественно из природного сырья: дунитов, оливинитов, серпентинитов, талькомагнезитов, кремнеземистых магнезитов и асбестовых отходов с добавкой спеченного периклаза, хромитовой руды и др.

Промышленное производство форстеритовых и форстеритохромитовых огнеупоров в СССР базируется на использовании серпентинизированных дунитов, состоящих из серпентина, оливина, брусита и магнетита. Природные дуниты, содержащие $\approx 16\%$ химически связанной воды, подвергают обжигу при температурах до 1500°C .

При нагревании происходят следующие фазовые превращения серпентина ($3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

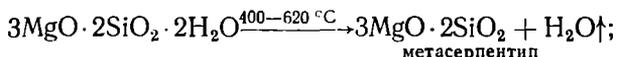
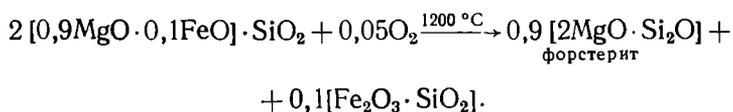


Таблица 40. Минеральный состав спеченных форстеритовых и форстеритохромитовых огнеупорных изделий

Минерал	Объемная доля фаз, %	
	форстеритовых	хромофорстеритовых
Форстерит	65—70	45—50
Периклаз	12—15	10—12
Магнезиоферрит	10—12	10—15
Хромшпинелид	1—2	20—22
Монтичеллит	1—2	1—2
Клиноэнстатит (или стекло аналогичного состава)	1—3	1—5

Обжиг в окислительной среде вызывает также превращение оливина в неравновесную смесь форстерита и железистого стекла:



Минеральный состав обожженного дунита представлен форстеритом (~70 % массовой доли), клиноэнстатитом, магнемагнетитом (Fe, Mg)Fe₂O₄ и хромшпинелидом.

Магнезиально-силикатные изделия, получаемые из обожженного дунита с добавками спеченного периклаза и хромитовой руды, имеют следующий минеральный состав (табл. 40). Огнеупорные соединения изделий этого типа представлены форстеритом, хромшпинелидом и периклазом, более легкоплавкие минералы слагаются феррошпинелидом типа магнезиоферрита, клиноэнстатитом (или стеклом аналогичного состава) и монтичеллитом

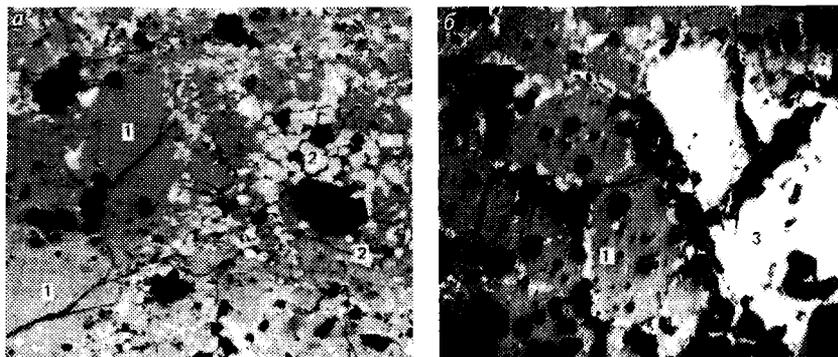


Рис. 78. Микроструктура форстеритового (а) и форстеритохромитового (б) огнеупоров до службы

1 — форстерит, 2 — периклаз, 3 — хромшпинелид, темное — поры. Свет отраженный. Увел. 50

Таблица 41. Минеральный состав магнезиально-известковых огнеупоров

Минералы и соединения	Формула (состав)	Объемная доля минералов, %		
		периклазо-известковых	периклазо-известковых стабилизированных	известково-периклазовых (доломитовых)
Огнеупорные соединения				
Периклаз	MgO	50—70	20—30	20—35
Известь	CaO	15—30	Следы	40—55
Ларнит	β -Ca ₂ SiO ₄	до 5	до 40	1—5
Алит	3CaO·SiO ₂	Следы	до 15	Следы
Неогнеупорные соединения				
Трехкальциевый алюминат	3CaO·Al ₂ O ₃	до 1	до 5	до 3
Двухкальциевый феррит	2CaO·Fe ₂ O ₃		до 10	до 5
Браунмиллерит	4CaO·Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃	до 5		
Монтichelлит	CaO·MgO·SiO ₂	до 2	до 5	до 1,5

(привносится с добавкой спеченного периклазового порошка). Микроструктура неравнозернистая, характеризуется тесным срастанием форстерита с периклазом и наличием кольцевых пор вокруг крупнозернистого хромшпинелида (рис. 78).

Магнезиально-силикатные огнеупоры по свойствам превосходят шамотные, в ряде случаев успешно могут заменять хромито-периклазовые. Форстеритовые и форстеритохромитовые огнеупоры применяются для футеровки элементов нижнего строения мартеновских печей, кладки стекловаренных, цементных, нагревательных печей и других тепловых агрегатов. Обожженный дунит и природный оливинит — силикобезопасные материалы для изготовления теплоизоляционных изделий для изложниц (при разливке стали) и литейного производства.

Магнезиально-известковые огнеупоры включают три группы огнеупорных материалов, изделий и бетонов, различающиеся соотношением главных оксидов (CaO и MgO) или содержанием технологических добавок: периклазоизвестковые, периклазоизвестково стабилизированные и известковопериклазовые.

Наибольший объем производства имеют известковопериклазовые огнеупоры, получаемые из обожженного доломита. Периклазоизвестковые огнеупоры изготавливают из продуктов обжига доломитизированного магнезита и смесей доломита с каустическим магнезитом или металлургическим периклазом. Для производства стабилизированного периклазоизвесткового клинкера используют смеси доломита с добавками силикатных и фосфатных минералов (горных пород): кварцита или трепела, фосфорита, серпентинита и др.

Минеральный состав магнезиально-известковых огнеупоров приведен в табл. 41, а микроструктура показана на рис. 79.

Обращает на себя внимание практически полное отсутствие несвязанной извести в стабилизированных (водоустойчивых) периклазоизвестковых огнеупорах. Наиболее эффективным стабилизатором структуры ларнита обычно является изоморфная примесь P_2O_5 (за счет добавки фосфорита или апатита). В отличие от других огнеупоров данного типа, огнеупорной минеральной основой стабилизированных доломитовых огнеупоров является ларнит в сочетании с периклазом и алитом (трехкальциевым силикатом).

Всего в магнезиально-известковых огнеупорах (включая огнеупорные бетоны и безобжиговые смолодоломитовые изделия) известно около двадцати различных минералов и неорганических соединений. В этих огнеупорах после эксплуатации в различных тепловых агрегатах возникает зональность (чаще всего метасоматического происхождения) и число минеральных фаз возрастает до 30 и более.

Магнезиально-известковые огнеупоры широко используются для футеровки сталеплавильных конвертеров, цементных вращающихся печей, заправки подии мартеновских, электросталеплавильных печей, вагранок и других тепловых агрегатов.

Известковые огнеупоры получают из природного карбонатного сырья (известняк, кальцит, мрамор) и технических материалов с высоким содержанием оксида кальция. В необходимых случаях вводят добавки, интенсифицирующие спекание и уменьшающие гидратацию конечного продукта.

Основными технологическими процессами производства известковых высокоогнеупорных изделий являются первичный обжиг сырья (карбонатов кальция), гашение активной извести водой, введение минерализаторов, формирование сырца изделий, сушка и повторный высокотемпературный обжиг.

Отрицательное свойство известковых огнеупоров, ограничивающее объем их производства, — очень низкая гидратоустойчивость, вызывающая быстрое превращение в портландит $Ca(OH)_2$ и рассыпание материала в порошок даже при непродолжительном хранении на воздухе. Для устранения этого недостатка в шихту вводят добавки, образующие на поверхности кристаллов CaO водоустойчивые пленки гидратационно-инертных соединений (например, титанатов кальция). Более эффективным способом является плавление извести с соответствующими добавками или высокотемпературный обжиг изделий.

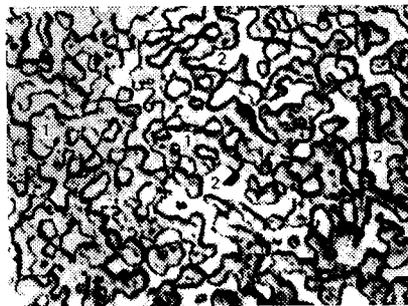


Рис. 79. Микроструктура известково-периклазового огнеупора, изготовленного из обожженного доломита (до службы)

1 — известь, частично гидратированная до портландита; 2 — периклаз. Свет отраженный. Увел. 80. Травление водой

Минеральный состав известковых изделий представлен известью (обычно более 90 %), а также продуктами взаимодействия извести с добавками (титанаты, ферриты, цирконаты и другие соединения).

Известковые порошки и изделия применяют в плавильных печах для получения высококочистых (по сере и фосфору) специальных сплавов. Известковая футеровка в отличие от других высокоогнеупорных материалов обладает наиболее сильным рафинирующим (обессеривающим и дефосфорирующим) воздействием на выплавляемые металлы и сплавы.

ЦИРКОНИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Названные огнеупоры представлены группами бадделитовых, бадделитокорундовых (бакоровых) и цирконовых огнеупорных материалов, изделий и керамики.

Бадделитовые огнеупоры получают из природного сырья (бадделитовый концентрат) и технических продуктов (диоксид и другие соединения циркония). В сырьевую смесь обычно вводят добавки CaO , MgO , Y_2O_3 , CeO_2 и др., образующие в ZrO_2 устойчивые кубические твердые растворы. Для производства терmostойких и высокопрочных огнеупорно-керамических материалов наряду с кубическим твердым раствором вводят до 15 % нестабилизированной (моноклинной) ZrO_2 .

Минеральный состав оксидных циркониевых материалов представлен кубическим твердым раствором ZrO_2 (аналог минерала тажеранита) и моноклинным ZrO_2 (аналог минерала бадделита).

Второстепенные фазы представлены стеклом (до 5 %); цирконатом кальция CaZrO_3 и остатками неусвоенного стабилизатора (добавки).

Бадделитовые огнеупоры и керамику применяют в различных отраслях высокотемпературной техники и технологии в качестве футеровочного, теплоизоляционного, электропроводного (при температурах более 1000 °C) и конструкционного материала.

Бадделитокорундовые (сокращенно — бакоровые) огнеупоры имеют фазовый состав, описываемый тройной системой ZrO_2 — Al_2O_3 — SiO_2 . Минеральный состав их представлен (в скобках — пределы колебаний, %): корундом (40—50), бадделитом (10—40) и алюмосиликатным стеклом (13—20).

В зависимости от содержания определяющего оксида — ZrO_2 имеют две марки: «Бакор-33» (содержит 32—33 % ZrO_2) и «Бакор-41» (41—42 % ZrO_2). Бакоровые огнеупоры получают путем плавления смесей технического глинозема, циркона и бадделита в электродуговых печах. Расплав заливают в огнеупорные формы, а после его затвердевания остаточные напряжения снимают дополнительной термообработкой.

Плавленолитые бакоровые огнеупоры применяют для кладки ответственных элементов стекловаренных, металлургических и других печей, в которых имеются агрессивные расплавы.

Цирконовые огнеупоры состоят в основном (более 75 %) из минерала циркона $Zr[SiO_4]$.

Другие фазы представлены криптокристаллическим сростком стекла и диоксида циркония, образовавшихся за счет добавок в шихте или примесей в исходном сырье, а также в результате частичной термической диссоциации циркона при высокотемпературном обжиге изделий. Термическое разложение циркона происходит по реакции $Zr[SiO_4] \rightarrow ZrO_2 + SiO_2$.

Образующийся кремнезем совместно с другими примесными оксидами (Al_2O_3 , R_2O , TiO_2 и др.) входит в состав стеклофазы.

Данную группу огнеупоров получают путем использования в качестве исходного сырья цирконового концентрата. Цирконовые изделия обладают повышенной химической и термической стойкостью. Применяются для изготовления ответственных изделий для установок непрерывной разливки стали, тиглей индукционных печей для плавки металлов и сплавов.

КАРБИДОКРЕМНИЕВЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Огнеупоры этого типа представлены двумя группами: собственно карбидокремневыми (содержат более 70 % SiC) и карбидокремнийсодержащими.

Карбид кремния (в технике называют также карборундом) получают высокотемпературной электротермической обработкой при 2000—2200 °С смеси кремнезема и углеродистых материалов. В качестве сырьевых материалов используют чистый кварцевый песок, малозольный антрацит или нефтяной кокс.

При температуре 1400 °С (начинается синтез карбида кремния по реакции: $SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO$). Повышенную скорость указанная реакция имеет при температурах более 1600 °С.

Полученный карбид кремния разделяют на два сорта: зеленый и черный. Зеленый карбид кремния содержит до 96,0 % SiC. Черный карборунд имеет до 15 % примесей в виде графита, кокса, антрацита, кристобалита, стекла и металлических сплавов.

В настоящее время промышленность выпускает несколько разновидностей карборундовых огнеупоров, различающихся составом связующей части и технологией производства. Наибольшее распространение получили высококачественные карбидокремневые изделия на нитридной связке, состоящей из нитрида Si_3N_4 и оксинитрида кремния Si_2ON_2 .

Для получения изделий на нитридной связке в шихту вводят элементарный кремний. Обжиг при 1350 °С проводят в засыпке углеродистых материалов в среде технического азота. При этом протекают следующие химические реакции: $3Si + 2N_2 \rightarrow Si_3N_4$; $3Si + N_2 + CO \rightarrow Si_2ON_2$

Помимо изделий на нитридной связке, выпускают также «самосвязанные» карборундовые изделия. Технология производства таких изделий основана на реакционном спекании смеси карбида

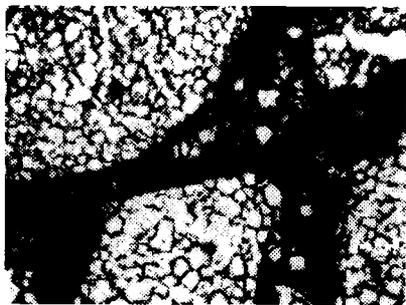


Рис. 80. Микроструктура периклазоуглеродистого изделия
Свет проходящий. Без анализатора. Увел. 60.

кремня, элементарного кремния и активной углеродистой добавки при температурах более 1800 °С.

Минеральный состав собственно карбидокремниевых огнеупоров представлен α - и β -SiC, нитридом и оксинитридом кремния, остаточным кремнием, ферросилицием (FeSi_2 , FeSi) и стеклом высококремнеземистого состава.

Карбидокремнийсодержащие огнеупоры имеют до 30 % SiC. В зависимости от вещественного состава различают глиноземокарборундовые, диносокарборун-

довые, карборундографитовые и другие изделия. Фазовый состав их определяется материалом огнеупорной основы.

Карборундовые огнеупоры применяют для футеровок плавильных и нагревательных печей черной и цветной металлургии, химической, керамической и других отраслей промышленности.

УГЛЕРОДИСТЫЕ ОГНЕУПОРЫ

Включают группы графитированных, неграфитированных (угольных) и углеродсодержащих изделий, неформованных материалов и бетонов.

Минеральной основой графитированных и угольных огнеупоров являются соответственно кристаллический графит и коллоидальный (аморфный) углерод. Углеродсодержащие огнеупоры имеют очень широкие пределы содержаний углеродистого компонента (от 8 до 85 %). Они представлены графитошамотными, корундографитовыми, периклазоуглеродистыми и другими разновидностями огнеупоров.

Особый интерес представляют периклазоуглеродистые изделия, широко используемые для футеровки электросталеплавильных печей, кислородных конвертеров и других металлургических агрегатов со сложными условиями эксплуатации.

Периклазоуглеродистые изделия содержат от 12 до 30 % углерода в виде графита и коллоидального углерода. Наличие графита и коллоидального углерода в связующей составляющей, т. е. матрице (рис. 80), обеспечивает огнеупорам высокую термостойкость, теплопроводность, металло- и шлакоустойчивость.

МИНЕРАЛЬНЫЕ ВЯЖУЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Минеральными вяжущими называются дисперсные неорганические вещества, которые после смешивания с водой или водными растворами образуют пластичную массу, способную затвердевать в камневидное тело. По механизму упрочнения различают вяжущие гидравлического и воздушного твердения.

Гидравлическими вяжущими являются портландцемент, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, пуццолановые и шлаковые цементы, гидравлическая известь и др. Гидравлические вяжущие широко используются в строительстве и огнеупорной промышленности. К числу вяжущих воздушного твердения относятся гипсовый и ангидритовый цементы, каустический магнезит и доломит, воздушная известь и др.

Наибольшие масштабы производства и применения имеют портландцемент, глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, которые получают путем тонкого измельчения соответствующих продуктов спекания или плавления, называемые клинкерами.

ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНЫЙ КЛИНКЕР

Портландцементный клинкер обычно получают в результате высокотемпературного спекания известково-глинистого сырья при температуре, достигающей 1450—1500 °С. В результате сложных высокотемпературных физико-химических процессов, протекающих в твердой, жидкой и газовой фазах, формируется полиминеральный и поликристаллический продукт — клинкер. Фазовый состав клинкера в основном может быть описан системой $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Главными минеральными составляющими портландцементного клинкера являются алит, белит и так называемое промежуточное вещество, заполняющее интерстиции между кристаллами силикатных фаз.

Химический состав клинкера колеблется в широких пределах (% массовой доли) CaO 64—68; SiO_2 21—24; Al_2O_3 4—7; Fe_2O_3 2—4; примеси (MgO , Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 и др.) 1,5—3,0.

По сложившейся традиции *алитом* принято называть группу твердых растворов в трехкальциевом силикате ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$): (Al_2O_3 ; MgO , Na_2O ; Sr_2O_3 , P_2O_5 и других оксидов. Концентрация изоморфных примесей варьирует в широких пределах и зависит от технологических факторов.

Наиболее распространенные составы алита: $54\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \times \times \text{Al}_2\text{O}_3$ (содержит 96,8 % Ca_3SiO_5 , 1 % Al_2O_3 и 2,2 % MgO) и $51\text{CaO} \cdot 16\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$. Содержание алита в клинкере обычно составляет не менее 60—65 % массовой доли.

Алит чаще всего кристаллизуется в виде идиоморфных бесцветных гексагональных и прямоугольных зерен (кристаллов).

Параметры эл. яч.: $a_0=12,246$; $b_0=7,045$; $c_0=24,985$. $Ng=1,722$; $Np=1,716$; $Ng-Np=0,006$. Пл. 3,23—3,25. Обладает высокой гидратационной активностью.

Белит — это собирательное название твердых растворов различных элементов в двухкальциевом силикате. В портландцементном клинкере белит представляет β - Ca_2SiO_4 , содержащим в виде изоморфных примесей Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ba^{2+} (замещают Ca^{2+}) и $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$ (замещают $[\text{SiO}_4]^{4-}$). Наиболее эффективными стабилизаторами структуры β - Ca_2SiO_4 являются, например, P_2O_5 , V_2O_5 , SO_3 , образующие изоморфные замещения анионного типа. Объемное содержание белита в обычном портландцементе, как правило, не превышает 25 %, а в специальном белом цементе достигает 50 %.

Состав белита колеблется в широких пределах. В промышленных клинкерах наиболее изучен белит, имеющий следующее количество изоморфных примесей: $(\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}) \cdot (\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5} \times \times (\text{Al}_3\text{Si}_{42}\text{O}_{180}))$. Эффективным способом определения реального состава клинкерных минералов является микрорентгеноспектральный анализ.

Промежуточное вещество, заполняющее пространство между кристаллами алита и белита, имеет полиминеральный состав и состоит в основном из трехкальциевого алюмината и браунмиллерита. Часто в небольшом количестве также присутствует стеклофаза и другие соединения.

Трехкальциевый алюминат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Состав этого соединения в обычном клинкере варьирует в широких пределах в связи с наличием изоморфных примесей R_2O , FeO , Fe_2O_3 , MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , MnO и др. Предельная растворимость в $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ составляет (% массовой доли): MgO — 2,5; Cr_2O_3 — 3,0; MnO_2 — 1,0; Na_2O — 9,0; K_2O — 4,0. Наиболее часто в промышленном клинкере трехкальциевый алюминат имеет следующий состав: $\text{Na}_6\text{K}_2\text{Ca}_{78}\text{Mg}_4(\text{Al}_{144}\text{Fe}_8\text{Si}_8\text{O}_{180})$.

Браунмиллерит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Структурная формула $\text{Ca}_2[\text{Fe}_{0,76}\text{Al}_{0,24}](\text{Al}_{0,76}\text{Fe}_{0,24})\text{O}_5$. По составу является одним из членов твердого раствора в системе $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 - 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. В промышленном клинкере состав минерала усложнен присутствием изоморфных примесей MgO , CaO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 и др.

Браунмиллерит обычно кристаллизуется в виде призматических или вытянутых индивидов, часто образует двойники. Под микроскопом диагностируется легко благодаря высоким значениям отражательной способности, показателей преломления и отчетливому плеохроизму желтого и коричневого цвета.

Обладает высокой гидратационной активностью. Легко растворяется в неорганических кислотах.

Стеклофаза образуется в качестве неравновесного продукта в процессе быстрого охлаждения клинкера. Примерный ее состав приближается к эвтектическому в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (% массовой доли): 54,8 CaO ; 22,7 Al_2O_3 ; 16,5 Fe_2O_3 и 6,0 SiO_2 . Обычно содержание стеклофазы не превышает 3—5%

В некоторых клинкерах установлено до 25 % стеклофазы. Показатель преломления и отражательная способность варьируют: $N = 1,710—1,900$; $R = 7—9$ %.

Прочие примесные минералы в клинкере представлены известью CaO , периклазом MgO , майенитом $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, ангидритом CaSO_4 , сульфоалюминатом кальция $4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, хромитом кальция $\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ и другими соединениями.

Наличие свободной извести определяют микрохимической реакцией Уайта, основанной на взаимодействии CaO с фенолом по реакции $\text{CaO} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} = \text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Методика проведения анализа описана в ряде руководств по петрографии технического камня.

КЛИНКЕР ГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Клинкер глиноземистого цемента получают плавлением или спеканием смесей боксита с известняком. В зависимости от состава технологических сред (окислительной или восстановительной) в составе клинкера может содержаться различное количество (от 0,8 до 20 %) примесных оксидов железа, ухудшающих вяжущие свойства цемента.

Химический состав клинкера колеблется в широких пределах (массовая доля, %): 30—35 Al_2O_3 ; 35—45 CaO ; 5—10 SiO_2 и 5—15 ($\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$). Минеральный состав глиноземистого цемента в первом приближении может быть описан многокомпонентной системой $\text{CaO}—\text{FeO}—\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$.

Минеральной основой материала является моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Существенное влияние на вяжущие и огнеупорные свойства цемента имеют также майенит $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, диалюминат кальция $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, геленит $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и двухкальциевый силикат, а также железосодержащие соединения и стеклофаза.

Фазовый состав клинкера глиноземистого цемента (особенно его железосодержащих соединений) в значительной степени определяется составом газовой среды при производстве материала.

Моноалюминат кальция $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Образует ограниченные твердые растворы с FeO , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , TiO_2 и P_2O_5 .

$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ оказывает определяющее влияние на свойства глиноземистого цемента. В спеченном клинкере, имеющем тонкокристаллическую структуру, моноалюминат кальция находится в виде мелких (20—40 мкм) изометричных зерен. При пирогенном синтезе это соединение является первичной фазой при любом соотношении компонентов в системе $\text{CaO}—\text{Al}_2\text{O}_3$.

Микроструктура промышленных плавящихся глиноземистых цементов зависит от режима охлаждения расплава. При быстром охлаждении расплава осуществляется одновременная кристаллизация $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и других минералов, что приводит к формированию более однородной и мелкозернистой структуры плавящего клинкера. При медленном охлаждении расплава моноалю-

минат кальция образует крупные призматические кристаллы, окруженные тоюкокристаллической полиминеральной массой. При этом структура принимает порфиновый характер.

Майенит $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Образуется только в высокоизвестковых разновидностях глиноземистого цемента, если содержание в нем CaO превышает 40%. Это соединение в клинкере присутствует как в устойчивой — кубической форме, так и в неустойчивой — ромбической модификации. Кубический α - $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ образует игольчатые и таблитчатые кристаллы, бесцветные или бледно-зеленого цвета. $N=1,608$, $R\approx 6,0\%$. Ромбический α' - $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ кристаллизуется в виде волокнистых и радиально-лучистых агрегатов. Имеет значительно более высокие значения оптических характеристик: $N_g=1,692$; $N_p=1,687$; $R_{\text{ср}}\sim 7,0\%$. В проходящем свете от других фаз отличаются слабо выраженным плеохроизмом в зеленоватых, голубых или фиолетовых тонах.

Майенит имеет наиболее высокую гидратационную активность.

Диалюминат кальция $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Часто содержит в твердом растворе изоморфные примеси Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Fe_2O_3 и TiO_2 .

Образуется только в малоизвестковых клинкерах, содержащих CaO менее 40%. Соединение кристаллизуется в виде длиннопризматических бесцветных зерен с высокой интерференционной окраской ($N_g-N_p=0,035$) и умеренной отражательной способностью ($R_{\text{ср}}=6,3\%$).

Диалюминат кальция имеет малую скорость гидратации. В процессе приготовления полированных шлифов с применением воды подвергается умеренному травлению (в отличие от других алюминатов кальция в цементах, которые при этом интенсивно гидратируются, что исключает использование воды для этой цели).

Геленит $2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$. Часто содержит в твердом растворе обычный $2\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ и железистый $2\text{CaO}\cdot \text{FeO}\cdot 2\text{SiO}_2$ окерманит. Последний характерен для клинкеров с высоким содержанием оксидов железа.

Для геленита характерны призматическая форма кристаллов с поперечно ориентированными плоскостями спайности, прямое погасание и низкие цвета интерференции ($N_o-N_e=0,011$). От моноалюмината кальция, имеющего близкие показатели преломления, геленит отличается меньшим двупреломлением, наличием спайности и более высокой микротвердостью.

Двухкальциевый силикат $2\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ в глиноземистом клинкере может находиться в стабилизированной изоморфными примесями β -модификации (ларнит) или низкотемпературной γ -форме (шеннонит). Наличие $\gamma\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ обычно приводит к саморассыпанию материала в дисперсный порошок.

Свойства $\beta\text{-Ca}_2[\text{SiO}_4]$ в глиноземистом клинкере аналогичны вышеописанному минералу в портландцементе и других технических материалах.

Второстепенные примесные соединения в клинкере глиноземистого цемента представлены ольдгамитом CaS , периклазом MgO ,

шпинелью $MgO \cdot Al_2O_3$, магнезиоферритом $MgO \cdot Fe_2O_3$, перовскитом $CaO \cdot TiO_2$, металлическим железом ($\alpha-Fe$), силицидами железа (Fe_3Si , $FeSi$ и др.) и магнетитом. Суммарное содержание указанных минералов не превышает 3—5%. Конкретный фазовый состав примесей определяется окислительно-восстановительным потенциалом технологической среды при получении плавного материала.

КЛИНКЕР ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

В настоящее время в СССР клинкер высокоглиноземистого цемента получают: 1) путем утилизации высокоглиноземистых шлаков алюминотермического производства металлического хрома; 2) спеканием тонкоизмельченных смесей технического глинозема и извести; 3) плавлением смесей глинозема и извести в электродуговых печах. Наилучшие качественные показатели имеет клинкер, получаемый последним способом.

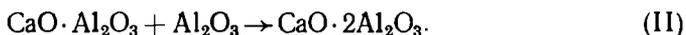
Минеральный состав клинкера высокоглиноземистого цемента представлен диалюминатом кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$, гексаалюминатом кальция $CaO \cdot 6Al_2O_3$, моноалюминатом кальция $CaO \cdot Al_2O_3$ и в меньшей степени майенитом $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, шпинелью $MgO \cdot Al_2O_3$, корундом Al_2O_3 и другими примесными соединениями.

Химический состав данного клинкера отличается от глиноземистого более высокой массовой долей (не менее 75%) содержанием Al_2O_3 , умеренным количеством извести (до 18%), малым количеством кремнезема (до 1,5—2,0%), оксидов железа, хрома, SO_3 , R_2O и других примесей. Минеральной основой клинкера является диалюминат кальция $CaO \cdot 2Al_2O_3$.

Наиболее сложный и полиминеральный состав имеет высокоглиноземистый цемент, получаемый из алюминотермических шлаков. Помимо диалюмината кальция этот клинкер содержит до 20—25% (по объему) гексаалюмината кальция, шпинели $Mg(Al, Cr)_2O_4$ металлического хрома, тройных щелочесодержащих соединений $mR_2O \cdot nCaO \cdot Al_2O_3$, майенита $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ или моноалюмината кальция. Вредные примеси представлены карбидом и сульфидом кальция, а также коллоидным углеродом и графитом.

Микроструктура шлакового клинкера показана на рис. 33, а. Кристаллы гексаалюмината кальция легко определяются по более высокой отражательной способности, твердости, наличию спайности, идиоморфности, ярко-розовой окраске и отчетливому плеохроизму. Диалюминат кальция в клинкере обычно кристаллизуется в виде крупных неправильной формы зерен. Шпинель $Mg(Al, Cr)_2O_4$ имеет правильную октаэдрическую форму и резкий рельеф. Присутствие шпинели придает шлаку розовую окраску. Показатель преломления шпинели достигает 1,730. Металлический хром легко диагностируется благодаря высокому коэффициенту R и непрозрачности.

Спеченный клинкер имеет мелкокристаллическую структуру и состоит в основном из диалюмината, моноалюмината кальция и остаточного (непрореагировавшего в процессе обжига) корунда. При спекании материала протекают следующие химические реакции:



Глава 12

ИСКУССТВЕННЫЕ АБРАЗИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Абразивными материалами называются естественные и искусственные минералы и породы высокой твердости (7—10 по шкале Мооса). Искусственные абразивы представлены преимущественно синтетическим алмазом, белым и нормальным электрокорундом, монокорундом, карбидом кремния, карбонитридом титана, карбидом и нитридом бора, оксидом хрома и другими материалами.

Искусственные абразивы синтезируют главным образом в электрических печах (дуговых и сопротивления). Как описано выше, синтез алмаза осуществляют при высоких температурах и сверхвысоких давлениях в присутствии металлических и других добавок — катализаторов.

Абразивные материалы широко используются в машиностроении, при распиливании и обработке минералов, горных пород и при бурении скважин.

ЭЛЕКТРОКОРУНД

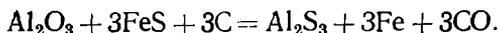
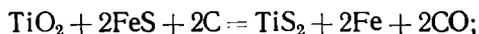
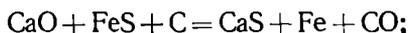
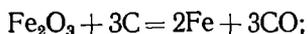
Абразивные материалы на основе синтетического корунда представлены четырьмя разновидностями: электрокорундом белым, электрокорундом нормальным, монокорундом и группой легированного электрокорунда.

Белый электрокорунд получают из технического глинозема. Материал содержит свыше 99,0 % Al_2O_3 и минимальное количество примесей (Na_2O , SiO_2 , Fe_2O_3 и CaO).

Нормальный электрокорунд представляет собой продукт восстановительной плавки бокситов, а также высокоглиноземистых пород, глин и каолинов. В качестве восстановителя используют антрацит или кокс. Помимо оксида алюминия материал содержит примеси. Массовая доля, %: 0,7—4,2 SiO_2 ; 0,6—4,1 TiO_2 ; 0,3—4,5 Fe_2O_3 ; 0,3—1,9 CaO ; 0,01—0,3 MgO .

Монокорундом называют монокристаллический электрокорунд, получаемый оксисульфидным методом. Сущность этого метода заключается в сплавлении боксита с сульфидом железа (пиритом) и восстановителем (антрацит или кокс) с получением раствора — расплава Al_2O_3 в сернистом алюминии. При этом про-

текают следующие химические реакции (по данным Н. Е. Филоненко и И. В. Лаврова):



В результате протекания указанных реакций образуется плавный оксисульфидный шлак, который для выделения монокристаллов электрокорунда подвергают обработке водой (гидратации). При этом наблюдаем следующие реакции: $\text{Al}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S}$; $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{HS})_2$.

Отделение монокорунда от гидратов осуществляют обычным механическим обогащением.

Для получения легированных электрокорундов применяют добавки TiO_2 , Cr_2O_3 и V_2O_5 , образующие твердые растворы и повышающие твердость и абразивные свойства материала. Технологией производства легированных электрокорундов предусмотрено введение до 3 % оксидов TiO_2 и V_2O_5 , причем в частично восстановленной форме (в виде Ti_2O_3 и V_2O_3) с целью получения изоморфных замещений в корунде.

Особая разновидность абразивных материалов — циркониевый электрокорунд, получаемый в электродуговых печах плавлением «на выпуск» глинозема с добавкой бадделита. Циркониевый корунд также получают в качестве дополнительного продукта при алюминотермическом производстве ферросиликоциркония.

Циркониевый корунд содержит по массе, %:

60—85 Al_2O_3 ; 15—35 ZrO_2 ; 1,0—3,5 SiO_2 ; 0,8—2,5 CaO ; менее 2,5 MgO и менее 2,5 Fe_2O_3 .

Минеральный состав отдельных разновидностей электрокорунда приведен в табл. 44. В различных сортах электрокорунда выявлено более двадцати минеральных фаз, относящихся к различным классам: оксидам (простые и сложные), силикатам, сульфидам, нитридам, карбидам и силицидам.

Наиболее сложный минеральный состав имеет нормальный электрокорунд, содержащий повышенное количество примесей TiO_2 , SiO_2 , CaO и Fe_2O_3 , а простой состав (близкий к мономинеральному) характерен для белого электрокорунда. Особенностью фазового состава монокорунда является присутствие сульфидных фаз.

Микроструктура циркониевого корунда характеризуется наличием равновесной или неравновесной эвтектики в системе Al_2O_3 — ZrO_2 . Основные фазы этого материала — корунд и бадде-

Таблица 42. Минеральный состав электрокорунда

Разновидности электрокорунда	Качественный минеральный (фазовый) состав
Нормальный	Корунд (Al_2O_3), гексаалюминат кальция ($CaO \cdot 6Al_2O_3$), анортит ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), муллит ($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), шпинель [$(Mg, Fe, Mn) Al_2O_4$], полуторный оксид титана (Ti_2O_3), стекло ($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot nSiO_2$), перовскит ($CaTiO_3$), сложные оксиды титана (Ti_4O_7 и Ti_3O_5), низшие оксиды титана (TiO и Ti_2O_3), нитрид титана (TiN), карбид титана TiC , рутил TiO_2 , ферросплав [$(Fe, Si), Fe_3Si, Fe_3Si_2$ и $FeSi_4$], глиноземистая шпинель (Al_3O_4)
Белый	Корунд (Al_2O_3), щелочной алюминат ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$), карнегиит или нефелин ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) и его твердый раствор с $Na_2O \times Al_2O_3$
Монокорунд	Корунд (Al_2O_3), ольдгамит CaS , оксисульфид алюминия ($Al_2S_3 \cdot nAl_2O_3$), сульфид титана (Ti_2S), ферросплав (содержит Fe, Si, Ti, C), графит C
Циркониевый	Корунд (Al_2O_3), бадделит (ZrO_2), стекло анортитового или нефелинового состава, сложные оксиды титана типа аносовита (Ti_3O_5)
Легированный: титанистый	Твердый раствор [$(Al, Ti)_2O_3$]. Оксиды титана ($TiO, Ti_2O_3, Ti_3O_5, Ti_4O_7$), ферросплав (Fe, Si, Ti) стеклофаза, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$
хромистый	Твердый раствор [$(Al, Cr)_2O_3$], ферросплав (Fe, Si, Cr), стекло, $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$
ванадиевый	Твердый раствор [$(Al, V)_2O_3$], стеклофаза, ферросплав $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$

леит. Содержание последнего варьирует в широких пределах 15—45 % (массовой доли).

Минеральной основой легированных электрокорундов являются твердые растворы $(Al, Me^{3+})_2O_3$, где $Me^{3+} — Ti^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$. Наличие указанных изоморфных примесей (помимо улучшения прочностных свойств) придает материалам характерную окраску. Титанистый корунд окрашен в синий, хромистый — в розовый, ванадиевый — в зеленый («александритовый») цвет.

АБРАЗИВНЫЙ КАРБИД КРЕМНИЯ

Промышленность выпускает три разновидности карбида кремния: зеленый, черный и электротехнический. Наименьшее содержание примесей и наилучшие абразивные свойства имеет зеленый карбид кремния. Электротехнический карбид кремния в процессе получения легируют алюминием.

Краткие сведения о технологии производства карбида кремния приведены ранее (см. гл. 8). Получаемый в печи сопротивления карбидокремниевый материал имеет концентрически-зо-

Таблица 43. Минеральный состав продуктов синтеза карбида кремния в промышленной печи (по Н. Е. Филоненко и И. В. Лаврову)

Минеральные фазы	Массовая доля главных минералов в зонах печи, %					
	Зеленый карбид кремния					
	1	2	3	4	5	6
Карбид кремния:						
α -SiC	90,0	95,6	85,8	30,0	18,5	1,4
β -SiC	5,9	—	11,8	45,8	7,3	2,7
Графит, кокс и антрацит	4,1	—	1,2	11,6	15,7	26,4
Кристаллит и стекло	—	—	—	12,6	58,5	69,5
Металлические фазы (ферросилиций и элементарный кремний)	—	2,2	1,2	—	—	—

Минеральные фазы	Массовая доля главных минералов в зонах печи, %					
	Черный карбид кремния					
	1	2	3	4	5	6
Карбид кремния:						
α -SiC	91,2	82,1	49,0	24,0	13,2	1,3
β -SiC	5,3	11,4	47,2	50,1	13,4	0,2
Графит, кокс и антрацит	3,5	6,2	3,8	0,9	10,2	38,5
Кристаллит и стекло	—	—	—	22,2	63,2	60,0
Металлические фазы (ферросилиций и элементарный кремний)	—	0,3	—	2,8	—	—

Обозначение зон печи: 1 — керн, 2 — крупнокристаллический карбид кремния, 3 — аморф, 4 — сростки аморфа с силоксиконом, 5 — силоксикон, 6 — возвратная шихта.

нальное макростроение. В поперечном разрезе печи выделяют следующие зоны (от центра к периферии), имеющие специальные названия: керн, крупнокристаллический карбид кремния, аморф, сростки аморфа с силоксиконом, силоксикон и непрореагировавшая (возвратная) шихта. Минеральный состав материала зон приведен в табл. 43.

Карбид кремния представлен двумя модификациями: высокотемпературной — гексагональной α -SiC (аналог природного минерала — муассanita), преобладающей в центральной части, и низкотемпературной — кубической β -SiC, сосредоточенной в основном в краевых зонах печи. Кубический карбид кремния чаще всего образует псевдоморфозы по углеродистым материалам и существует при температурах 1650—2000 °С.

Углеродсодержащие соединения слагаются аморфными и кристаллическими модификациями: антрацитом, коксом и графитом.

В такой же последовательности возрастает коэффициент отражения углеродистых материалов.

Остаточный кремнеземистый материал находится в виде слабоперерожденного кварца, модификаций кристобалита (α - и β -формы) и лешательерита (кремнеземистое стекло).

Металлические фазы состоят из силицидов железа FeSi , FeSi_2 , Fe_2Si_5 и элементарного кремния. В полированных шлифах кремний имеет белый цвет (с голубоватым оттенком). Силициды железа обладают желтоватым оттенком.

Помимо перечисленных соединений в промышленном карбиде кремния найдены силикаты (анортит $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ или стекло аналогичного состава, псевдоволластонит $\alpha\text{-CaSiO}_3$), карбид кальция CaC_2 , галит (поваренная соль) NaCl и другие минералы.

КАРБИД БОРА

По абразивным свойствам карбид бора существенно превосходит электрокорунд и карбид кремния.

Карбид бора получают в электродуговой печи плавлением «на блок». В качестве исходных материалов используют борный ангидрид B_2O_3 и углерод. При очень высоких температурах (более 2200°C) оксид бора взаимодействует с восстановителями с образованием карбида B_4C . Реакция протекает в две стадии: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{B} + 3\text{CO}_2$; $4\text{B} + \text{C} = \text{B}_4\text{C}$.

Фазовый состав промышленного карбида бора представлен в основном B_4C и графитом. Содержание последнего варьирует от 0,3 до 15 % (объемной доли).

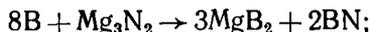
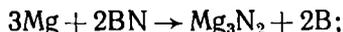
В связи с высокой твердостью изготовление полированных шлифов из этого материала необходимо осуществлять с применением алмазных порошков.

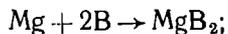
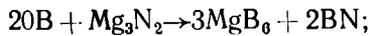
ЭЛЬБОР

Представляет собой кубическую модификацию нитрида бора ($\beta\text{-BN}$), имеющую плотную кристаллическую структуру, аналогичную алмазу. Микротвердость эльбора (85000—100000 МПа) приближается к алмазу.

Синтез эльбора осуществляют в высокотемпературных установках высокого давления (при давлении 6000—9000 МПа и температуре до 2000°C). В качестве исходных компонентов используют графитоподобный нитрид бора ($\alpha\text{-BN}$), щелочно-земельные металлы или их нитриды и бориды.

Синтез эльбора сопровождается следующими химическими реакциями:





В результате протекания перечисленных реакций в промышленном продукте кроме β -BN содержится α -BN, нитрид магния Mg_3N_2 , бориды магния и элементарный бор.

Различают три разновидности кубического нитрида бора: изометричные индивиды, пластинчатые монокристаллы и плотные криптокристаллические агрегаты.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Балицкий В. С., Лисицына Е. Е.* Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М., Недра, 1981.
- Белякин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В.* Петрография технического камня. М., изд. АН СССР, 1952.
- Бережной А. С.* Многокомпонентные системы окислов. Киев, Наукова думка, 1970.
- Будников П. П., Гинстлинг А. М.* Реакции в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1971.
- Виноградов Б. Н.* Петрография искусственных пористых заполнителей. М., Стройиздат, 1971.
- Вильке К. Т.* Выращивание кристаллов. Л., Недра, 1977.
- Винчелл А. Н., Винчелл Г.* Оптические свойства искусственных минералов. М., Мир, 1967.
- Гезуин Я. Е.* Физика спекания. М., Наука, 1967.
- Годовиков А. А.* Минералогия. М., Недра, 1983.
- Горох А. В., Русаков Л. Н.* Петрографический анализ процессов в металлургии. М., Металлургия, 1973.
- Григорьев Д. П., Жабин А. Г.* Онтогенез минералов. Индивиды. М., Наука, 1975.
- Гузик С., Облаковский Я.* Искусственные монокристаллы. М., Металлургия, 1975.
- Диаграммы состояния силикатных систем/Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева.* Вып. 1. Л., Наука, 1969.
- Жариков В. А.* Основы физико-химической петрологии. М., Изд-во МГУ, 1976.
- Инсли Г., Фрешетт В. Д.* Микроскопия керамики и цементов. Пер. с англ. М., Госстройиздат, 1960.
- Искусственные абразивные минералы под микроскопом.* Л., Недра, 1981.
- Карякин Л. И.* Петрография огнеупоров. Харьков, Металлургиздат, 1961.
- Куликов Б. Ф., Зуев В. В., Вайншенкер И. А.* Минералогический справочник технолога-обогапителя. Л., Недра, 1978.
- Литвинова Т. И., Пирожкова В. П., Петров А. К.* Петрография неметаллических включений. М., Металлургия, 1972.
- Перепелицын В. А.* Генетические типы технического минералообразования. — В кн.: Петролого-минералогические особенности пород и технических камней. М., 1979.
- Стрелов К. К.* Структура и свойства огнеупоров. М., Металлургия, 1982.
- Торопов Н. Л., Булак Л. Н.* Кристаллография и минералогия. М., Стройиздат, 1972.
- Хейман Р. Б.* Растворение кристаллов. Л., Недра, 1979.
- Элуэлл Д.* Искусственные драгоценные камни. М., Мир, 1981.
- Юшкин Н. И.* Механические свойства минералов. Л., Наука, 1971.

- Алит 8, 182, 234, 239, 235, 240
 Альбит 42, 189, 190
 Алмаз 6, 18, 47, 59, 114, 115, 127, 128, 151, 174, 244, 248
 Алюминат кальция 7, 38, 91, 139—142
 Алюминат натрия 38, 246
 Анатаз 136
 Ангидрит 17, 241
 Андезин 190
 Анортит 83, 84, 188—190, 218, 246, 248
 Аносовит 151, 246
- Бадделент 136, 236, 245—246
 Бакор 236
 Байерит 161
 Белит 93, 180, 239, 240
 Бемит 161—163
 Берлинит 209, 210
 Битовнит 190
 Бораты кальция 199, 201
 Бораты магния 199—201
 Борная кислота 125, 160, 163, 164, 175
 Борнит 170
 Браунмиллерит 148, 149, 234, 240
 Бредигит 179—181
 Бромеллит 133, 134
 Брукит 136
 Брусит 91, 93, 94, 125, 130, 160, 228
 Бура 145, 176, 199, 200
- Витлоки 208
 Волластонит 140, 178, 179, 180, 225
 Волокнистый кремнезем 156
 Вюртцит 133, 166, 169, 170, 176
 Вюстит 7, 132, 145
- Галаксит 144
 Галенит 115
 Галит 115, 172, 173
 Гамма-глинозем 131
 Ганит 144, 147
 Геденбергит 42
 Гексаалюминат кальция 85, 141, 142
 Геленит 83, 84, 140, 190, 192, 221
 Гематит 85, 87, 111, 134, 135, 145, 147, 168, 221
- Герценит 144, 146
 Гидраргиллит 140, 141, 161—163
 Гидроалюминаты 46, 90, 91, 93, 139, 140, 141, 153, 243
 Гидроксиды 19, 20, 46, 93, 125, 131, 132, 160—163
 Гидросиликаты 18, 19, 46, 76, 93
 Гильгенштокит 217
 Гипс 17, 115
 Глаукохроит 194, 216
 Глинозем 120, 130—132, 161, 162, 167, 188, 191, 221, 226—228
 Глиноземистая шпинель 144, 147, 246
 Гранат иттриево-алюминный 6, 151, 152
 Графит 6, 52, 108, 114, 127—129, 164, 237, 238, 247
 Гюггенит 152
- Двухкальциевый силикат 93, 179—181, 216, 219, 220, 234
 Двухкальциевый феррит 147, 216, 234
 Девитрит 8
 Делафоссит 153
 Диалюминат кальция 141, 218, 243, 244
 Диаспор 161—163, 226
 Диоксид олова 138, 139
 Диоксид циркония 30, 44, 81, 135—137
 Диопсид 191
 Дисилицид железа 171, 172
 Добреелит 143, 170
 Доломит 234
- Золото «сусальное» 139
- ИАГ (иттриево-алюминный гранат) 6, 151, 152
 Ибонит 85, 130, 218
 Известь 26, 120, 139—141, 148, 153, 161, 165, 203, 217, 220, 234—236
 Изумруд 47
 Индиалит 195—197
 Иоцит 7

Калиофиллит 108
Кальцит 6, 115, 140, 161, 203, 204, 235
Карбид алюминия 166
Карбид бора 115, 125, 175, 244, 248
Карбид кальция 165, 166, 217, 248
Карбид кремния 174, 175, 237, 238
Карбид титана 115, 165, 166, 246
Карборунд 174, 175, 237
Карнегинит 198, 199, 246
Касситерит 139
Кварц 6, 19, 42, 45, 115, 154—157, 217, 221
Керн 247
Кишштейнит 193
Ктит 156
Клиноэстатит 184, 185, 293
Когенит 7
Кордиерит 115, 195, 198
Корунд 6, 19, 85, 90, 115, 130—132, 153, 191, 228, 244—246
Котоит 200, 201
Козсит 154
Кремний 8, 123, 129, 237, 238, 248
Криолит 6, 172, 174
Кристобалит 154—159, 217, 221, 247, 248
Куприт 108, 152

Ларнит 52, 140, 179—181, 195, 216, 234, 242
Лебоит 171
Лещательерит 97, 98, 154—159, 224, 247, 248

Маггемит 134, 145
Магнезиовюстит 129, 132, 217
Магнезиоферрит 75, 79, 81, 111, 142—145, 243
Магнезиохромит 144, 146, 147
Магнезит 78, 91, 94, 130, 160, 229
Магнетит 42, 71, 83—85, 87, 115, 134, 135, 140, 142—146, 214, 218, 225, 243
Магномагнетит 111, 145, 217, 233
Майенит 7, 93, 140, 219, 241, 243
Макконнеллит 153
Мелилит 84, 190, 192, 193, 220
Мервинит 195, 216, 217, 229—231
Метакаолинит 226
Моноалюминат кальция 140, 141, 147, 241—244
Монокальцевый феррит 147, 148
Моносплицид железа 171, 248
Монтичеллит 79, 193—195, 216, 217, 229—231
Муассанит 6, 98, 175, 247
Муллит 6, 85, 97, 108, 185—187, 226, 227, 246

Нагельшмидтит 217
Нефелин 42, 108, 153, 198, 199, 246
Нитрид алюминия 166, 167
Нитрид бора 125, 175, 176, 244, 248, 249
Нитрид кремния 125, 176, 177, 238
Нитрид титана 167, 246
Нордстрандит 161

Окерманит 191, 192, 193, 220
Оксид бериллия 133
Оксид бора 115, 159, 160
Оксид железа 8, 100, 132, 134, 135, 136, 138, 142, 153
Оксид иттрия 121
Оксид хрома 100, 134, 136, 138, 142, 146, 244
Оливин 42, 111, 183, 187
Олигоклаз 190
Ольдгамит 169, 242, 245, 246
Опал 90, 163
Ортоклаз 42, 115
Ортотитанат магния 144
Осборнит 167

Периклаз 26, 36, 71, 74, 75, 79, 83, 87, 98, 101, 108, 121, 129, 130, 160, 194, 229, 235
Перовскит 149, 219, 220
Пирротин 167
Плагиоклаз 42, 187, 189, 190, 221
Портландит 125, 160, 161, 165, 235
Поташ 202
Прагит 185, 186
Протоэстатит 184, 185
Псевдоволластонит 178—180, 218, 220, 221, 225, 248

Ранкнит 178, 179, 220
Репанит 8
Рингвудит 18
Рубин 6, 28, 42, 130, 218
Рутил 42, 136, 138

Сапфир 42, 130
Сапфирин 195, 196
Сассолин 125, 164
Селитра аммиачная 204, 205
Селитра калиевая 206
Селитра натриевая 205, 206
Сиалон 177
Силликокарнотит 217
Силлиманит 186, 226

Силоксикон 247
Сильвин 172, 173
Ситалл 10, 82
Сода 145, 202
Стекло 10, 42, 61, 82, 84, 85, 87, 108,
114, 122, 189, 221, 226, 246, 248
Стекло кремнеземистое 154—159, 220,
224, 225, 247, 248
Стншовит 153, 156, 184
Стэднт 217
Сульфид железа 87, 114, 167, 168
Сульфид никеля 87
Сульфид цинка 133, 169, 170
Сфалерит 169, 170

Тажерант 136, 236
Триалит 8, 150, 151, 228
Титанат бария 6, 47, 149
Топаз 115
Трехкальциевый алюминат 139, 219,
234, 240
Трехкальциевый силикат 180—182
Тридимит 154—159, 217

Углерод 8, 99, 101, 108, 167, 238, 248

Фабулит 151
Файнштейн 8, 87, 168, 169, 170
Фаялит 187—189
Фердисилицит 172, 238
Ферсилицит 171, 238
Фианит 4, 44, 136
Флюорит 6, 42, 115, 135, 217
Фогтит 225

Форстерит 47, 87, 97, 98, 108, 182,
183, 220, 229—234
Фосфат натрия 207, 208

Халькозин 168
Хизлеудит 169
Хроматы 177
Хромит 108, 144, 215, 229—234
Хромит кальция 153, 154, 217, 241
Хромит меди 152
Хромшпиннелид 79, 80, 99, 100, 142,
146, 217, 229—233, 234

Целит 139
Цементит 7, 164
Цинкит 52, 71, 100, 101, 133
Цинковая шпинель 144, 147
Циркон 19, 236, 237

Шеннонит 179—181, 242
Шпинелиды 8, 142
Шпинель 6, 19, 41, 47, 74, 82, 83, 84,
85, 100, 132, 140, 142—147, 214, 218—
220, 243
Штейн 8, 87, 108, 126, 152, 168, 169,
170

Энстатит 111, 184, 185
Эсколант 134

Юстит 192

Предисловие	3
Часть первая	5
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОГРАФИИ	5
Глава 1. Основные понятия об искусственных минералах и технических камнях	6
Глава 2. Техническая минералогия и петрография, их роль и позиция среди смежных наук	9
Глава 3. Процессы синтеза минерального вещества в технике	14
Низкотемпературные превращения минералов	15
Высокотемпературные процессы твердофазного синтеза	18
Общие закономерности поведения минералов и горных пород при нагревании	18
Процессы спекания и рекристаллизации в технологии технического камня	24
Синтез технического камня из расплава	35
Получение технического камня из растворов	45
Получение минерального вещества из газовой фазы	49
Глава 4. Теоретические основы минералообразования в технике	52
Генетические типы технического минералообразования	53
Глава 5. Морфология, строение и генезис индивидов и агрегатов искусственного минерального вещества	61
Методология изучения технического камня	61
Масштабы структуры технического камня	63
Форма минеральных индивидов в техническом камне	66
Идеальная и реальная форма кристаллов	67
Генезис и строение технического камня	71
Механогенные структуры	72
Пирогенные структуры и текстуры	76
Структуры кристаллизации из расплава	82
Структуры кристаллизации из растворов	88
Парофазные структуры и текстуры	95
Глава 6. Вторичное структурообразование в техническом камне	102
Глава 7. Диагностические свойства и методы исследования искусственных минералов и соединений	111
Кристаллооптический анализ	112
Отражательная способность	113
Твердость и микротвердость	114
Плотность	116
Химический состав	117
Поведение при нагревании	117
Рентгеновский анализ	119
Электронная микроскопия	120
Специальные методы микроструктурного анализа технического камня	121

Часть вторая	123
ГЛАВНЕЙШИЕ ИСКУССТВЕННЫЕ АНАЛОГИ МИНЕРАЛОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	123
Глава 8. Систематика и описание искусственных минералов и неорганических соединений	123
Тип 1. Элементы	123
Класс 1.1. Металлы	126
Класс 1.2. Неметаллы	127
Тип 2. Оксиды	129
Класс 2.1. Оксиды металлов	129
Группа 2.1.1. Простые оксиды металлов	129
Группа 2.1.2. Сложные оксиды металлов	139
Класс 2.2. Оксиды неметаллов	154
Тип 3. Гидроксиды	160
Класс 3.1. Гидроксиды металлов	160
Класс 3.2. Гидроксиды неметаллов	163
Тип 4. Бескислородные соединения	164
Класс 4.1. Соединения металлов с неметаллами	164
Группа 4.1.1. Карбиды металлов	164
Группа 4.1.2. Нитриды металлов	166
Группа 4.1.3. Сульфиды металлов	167
Группа 4.1.4. Силициды металлов	171
Группа 4.1.5. Галогениды металлов	172
Класс 4.2. Соединения неметаллов с неметаллами	174
Группа 4.2.1. Карбиды неметаллов	174
Группа 4.2.2. Нитриды неметаллов	175
Тип 5. Соли кислородных кислот	177
Класс 5.1. Простые соли кислородных кислот	178
Подкласс 5.1.1. Силикаты	178
Группа простых силикатов	178
Группа сложных силикатов	188
Часть третья	211
ГЛАВНЕЙШИЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОДУКТЫ	211
Глава 9. Metallургические и топливные шлаки	211
Глава 10. Огнеупоры	222
Глава 11. Минеральные вяжущие материалы	239
Глава 12. Искусственные абразивные материалы	244
Список рекомендуемой литературы	250
Предметный указатель	251

Владимир Алексеевич Перепелицын

**ОСНОВЫ ТЕХНИЧЕСКОЙ
МИНЕРАЛОГИИ И ПЕТРОГРАФИИ**

Редактор издательства *И. Ф. Искра*
Технические редакторы *А. Г. Лаврентьева, В. Ю. Любинова*
Корректор *И. П. Розанова*

ИБ № 6001

Сдано в набор 03.03.87. Подписано в печать 22.06.87. Т-15435. Формат 60×90^{1/16}.
Бумага типографская № 1. Гарнитура Литературная. Печать высокая. Усл.-
печ. л. 16,0. Усл. кр.-отт. 16,0. Уч.-изд. л. 18,27. Тираж 4460 экз. Заказ
567/345—2. Цена 90 коп.

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 125047, Москва,
Пл. Белорусского вокзала, д. 3.

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ле-
нинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам изда-
тельств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалисти-
ческая ул., 14.