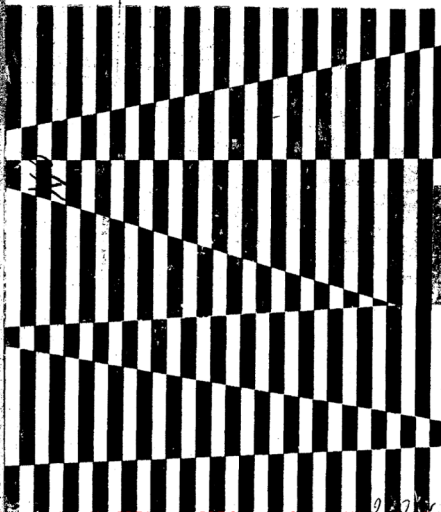


Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов

# ПИРОКСЕНОВЫЕ СИТАЛЛЫ



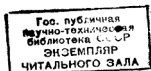
Л. А. Жунина, М. И. Кузьменков, В. Н. Яглов

# ПИРОКСЕНОВЫЕ СИТАЛЛЫ

*Под редакцией  
доктора технических наук  
профессора Н. М. Павлушкина*

Издательство БГУ им. В. И. Ленина. Минск 1974





74-23890

Рецензент — кандидат технических наук Л. Г. Ходский

Жунина Л. А., Кузьменков М. И., Яглов В. Н.  
Ж89 Пироксеновые ситаллы. Мн., Изд-во БГУ, 1974.  
224 с. с илл. в перепл.

Книга обобщает опыт работы коллектива авторов в области комплексного исследования, синтеза и разработки рациональной технологии производства нового вида стеклокристаллических материалов — пироксеновых ситаллов — на основе недефицитного сырья.

Излагается методика современных способов исследования стекол и ситаллов; рассматриваются зависимости изменения физико-химических свойств стекол и продуктов их кристаллизации от состава, вида и количества стимулятора, условий, синтеза, термообработки и т. д. Приводятся технологические и физико-химические свойства пироксеновых ситаллов, результаты их опытно-промышленной апробации и рекомендуемые области использования ситаллов в народном хозяйстве.

Книга рассчитана на научных, инженерно-технических работников, занятых в области исследований, синтеза и промышленного производства различных ситаллов и шлакоситаллов.

6П7.3

Ж 31405—028 48—73  
М 317—74

© Издательство БГУ им. В. И. Ленина, Минск. 1974 г.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие науки и техники требует создания новых синтетических материалов, обладающих комплексом свойств, диктуемых условиями эксплуатации материала. К числу таких материалов относятся ситаллы и шлакоситаллы.

Стекло представляет собой полупродукт для получения ситалла и шлакоситалла и отличается огромным многообразием составов и свойств благодаря практической неограниченности сочетаний между видами и концентрациями составляющих его компонентов. (В настоящее время для синтеза стекла используется более 60 элементов Менделеевской системы.) Свойства ситаллов и шлакоситаллов, определяемые видом и количеством кристаллической фазы, размерами, распределением и габитусом кристаллов, составом и количеством остаточного стекла, структурой и другими факторами, могут изменяться в широком диапазоне.

Эксплуатационные характеристики ситаллов и шлакоситаллов свидетельствуют о том, что они по свойствам превосходят многие технические материалы и в ряде случаев являются заменителями металлов и сплавов.

Несмотря на то что технические ситаллы и шлакоситаллы получены в течение последнего десятилетия, они нашли применение в радиотехнике, электронике, авиационной и атомной технике, ракетно-самолетостроении, приборостроении, оптике, строительстве и быту.

В последнее время большое внимание уделяется получению ситаллов на основе недефицитного природного сырья и металлургических шлаков. Качество ситаллов, полученных на основе недефицитного сырья, в ряде случаев превосходит качество материалов, изготовленных из синтетического дорогостоящего сырья. Большое многообразие петругического сырья, его широкая распространенность в природе, благоприятные условия залегания, дешевизна создают предпосылки для синтеза экономически выгодных ситаллов широкого диапазона составов, свойств и назначений, что открывает перспективу для их массового внедрения в различные области народного хозяйства.

Опыт производства каменного литья и петроситаллов показал целесообразность получения в ситаллах и шлакоситаллах пироксено-

вой кристаллической фазы в качестве основной и ведущей. Высокие физико-механические, химические и диэлектрические свойства пироксеновых минералов и технических продуктов с пироксеновой фазой свидетельствуют о том, что из большого многообразия ситаллов, которое может быть получено из различных видов недефицитного сырья, целесообразно синтезировать пироксеновые ситаллы.

Расплавы пироксеновых составов могут быть получены при относительно невысоких температурах (1400—1450°C), а в результате активной кристаллизационной способности, обусловленной кристаллохимическими особенностями пироксенов, возможно ускоренное протекание процесса кристаллизации.

Постоянно присутствующие в петругическом сырье тугоплавкие микроэлементы и их соединения (акцессорные минералы) катализируют процесс кристаллизации, так как величина свободной энергии, затрачиваемой на образование кристаллического зародыша на подложке, значительно меньше энергии, требуемой на его образование в свободном пространстве.

Пироксеновые составы отличаются высоким содержанием окислов, которые вызывают сокращение температурного интервала вязкоточной вязкости и создают предпосылки для быстрого формования изделия на стеклоформирующих машинах и использования центробежного способа формования. В результате технологический процесс получения пироксеновых ситаллов на всех этапах производственного цикла может быть значительно интенсифицирован.

Вопрос синтеза пироксеновых ситаллов на основе недефицитного сырья систематически не изучен. Отсутствует теоретический анализ пироксенообразования и формирования пироксеновой фазы, начиная от твердофазовых реакций в шихтах и кончая структурными превращениями в расплаве и кристаллизующемся стекле.

В настоящей книге освещены следующие вопросы: взаимосвязь между особенностями диаграммы состояния, структурными и фазовыми превращениями, наблюдаемыми в нагреваемом стекле и продуктах его кристаллизации; взаимосвязь между процессами, протекающими в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле; целесообразность использования термодинамических расчетов для прогнозирования вероятности протекания твердофазовых реакций в нагреваемой шихте; целесообразность использования ЭВМ «Минск-22» для проектирования составов ситаллов; изменение комплекса физико-химических свойств стекол и продуктов их кристаллизации в связи с условиями их синтеза, термообработки и структурными превращениями; роль окислительно-восстановительных условий синтеза стекла в процессе его кристаллизации; пути разработки новых видов пироксеновых ситаллов и шлакоситаллов на основе недефицитного сырья и шлаков.

## Глава I

### ХАРАКТЕРИСТИКА ПИРОКСЕНОВ

Пироксены представляют собой обширную группу породообразующих минералов цепочечной структуры, которая вместе с родственными им амфиболами составляет 16,8% земной коры [1]. Они являются наиболее важной группой породообразующих магнезиальножелезистых силикатов. Встречаются пироксены в качестве устойчивых фаз почти во всех магматических, во многих регионально- и контактно-метаморфизованных породах различного состава [2]. Широкое распространение пироксенов в природе свидетельствует об их высокой химической устойчивости к атмосферным условиям, большой механической прочности (твердость по шкале Мооса 5—5,5), достаточно высокой жаропрочности [3].

#### 1. Структура пироксенов

Структура пироксенов впервые была изучена Уорреном и Бреггом [4] на примере диопсида. Установлено, что существенной особенностью структуры всех пироксенов является сочленение друг с другом тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , образующих непрерывные цепочки типа  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  (рис. 1) [5, 6]. Период повторяемости по длине цепочки приблизительно равен 5,3 Å, что и определяет один из параметров элементарной ячейки. В боковом направлении цепочки моноклинных пироксенов соединяются катионами (Ca, Na, Mg, Fe и др.) и могут по-разному располагаться относительно друг друга. Различие во взаимном расположении цепочек обуславливает существование обширной группы моноклинных пироксенов. Эти пироксены могут содержать более 25 мол.%  $\text{CaSiO}_3$  и  $\text{MgSiO}_3$  и в структурном отношении являются аналогами диопсида.

Группы моноклинных пироксенов, обладая сложной структурой, различаются, согласно данным работы [7],

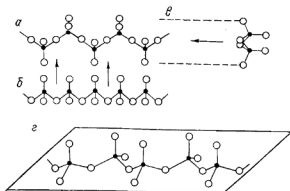


Рис. 1. Идеализированная схема отдельной пироксеновой цепочки  $[\text{SiO}_3]^{2-}_{\infty}$  в проекциях:

$a$  — на плоскость  $\{100\}$ ;  $b$  — в направлении  $Z$ ;  $c$  — в направлении  $Y$ ;  $d$  — в перспективе [2]

● — атомы кремния; ○ — атомы кислорода

следующими структурными особенностями: взаимным смещением силикатных цепочек, искажением этих цепочек, смещением ионов металлов. При искажении силикатных цепочек пространственная ориентация сохраняется, однако при внедрении двухвалентных ионов происходит смещение ионов металлов, что приводит в конечном счете к образованию цепочек двух видов, изменяющих пространственную ориентацию. В результате такого пространственного смещения моноклинные пироксены становятся неустойчивыми при высоких температурах и переходят в ромбические с выделением в качестве продукта распада твердого раствора диопсидовой фазы, обогащенной кальцием.

Отмечено [8], что в диопсиде в положении  $M_2$  (рис. 2) преобладают ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , а в положении  $M_1$  — ионы  $\text{Fe}^{2+}$  или  $\text{Mg}^{2+}$ . Ионы  $\text{Mg}^{2+}$  расположены в октаэдрических положениях и находятся в координации с атомами кислорода, связанными лишь с одним атомом кремния, в то время как более крупные ионы  $\text{Ca}^{2+}$  окружены восемью атомами кислорода, два из которых принадлежат одновременно двум смежным тетраэдрам в цепочках. Атомы магния в основном располагаются между вершинами цепочек  $[\text{SiO}_3]^{2-}_{\infty}$ , тогда как атомы кальция — преимущественно между основаниями тетраэдров цепочек.

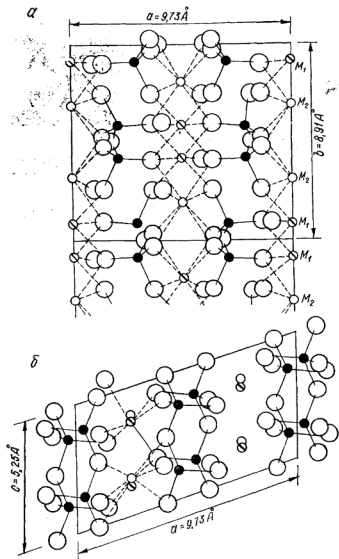


Рис. 2. Схема структуры диопсида [2]:  
 а — проекция в направлении Z; б — проекция в направлении Y

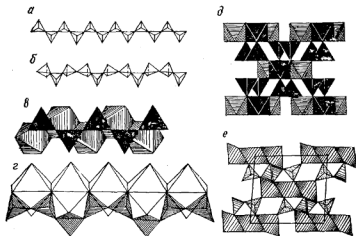


Рис. 3. Структура пироксена и пироксеноида [9]:

*a* — метасиликатная цепочка  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  с пироксеновым звеном  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ; *б* — пироксеноидная со звеном  $[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ; *в* — геометрическая связь метасиликатных цепочек  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  с цепочкой из катионных октаэдров в пироксенах; *г* — то же для пироксеноида; *д* — торцовые сечения с лентами из октаэдров в нечетных слоях и цепочками из Si-тетраэдров в четных для пироксена  $\text{MgSiO}_3$ ; *е* — то же для пироксеноида

Для пироксенов характерна плотная упаковка атомов кислорода в четырех слоях, в которых располагаются, чередуясь, атомы Ca, Mg, Fe в октаэдрах, атомы Si — в тетраэдрах [9, 10]. Можно считать основным структурным мотивом бесконечные цепочки из Mg (Fe)-октаэдров, по бокам «продолженные» Ca-октаэдрами, к которым присоединяются бесконечные кремнеземные цепочки в параллельном положении. Крупные катионы  $\text{Ca}^{2+}$   $\text{Na}^+$  деформируют свои полиэдры и доводят координационное число до 8, в связи с чем цепочка  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  распрямляется (рис. 3, *a*). В периоде-звене пироксеновой цепочки два Ca-октаэдра связаны с двумя Si-тетраэдрами, расположенными по разные стороны от оси цепочки.

Пироксеноид (воластонит  $\text{CaSiO}_3$ ) имеет аналогичную с пироксеном кристаллохимическую природу. В звене пироксеноидной цепочки на два октаэдра приходится три Si-тетраэдра, два из которых смотрят в одну сторону, а третий — в другую (рис. 3, *б*). В пироксеноиде все октаэдры заполнены атомами кальция, которые не криспо-

сближаются к мелким октаэдрам магния. Поэтому атомы Са остаются в октаэдрах, но уже крупных, с ребром  $3,6 \text{ \AA}$ , и сочленяются ребрами в прямоугольные колонки, к которым приспосабливаются цепочки  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$ . Наилучшее соответствие имеется между ребром Са-октаэдра и удвоенной высотой Si-тетраэдра. Поэтому в пироксеноидных цепочках  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  период повторяемости не два тетраэдра, как в пироксенах, а три. Формула  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  одинакова у обеих цепочек, но если ее детализировать, то в первом случае имеется  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}^{2-}$  (рис. 3, в), а во втором —  $[\text{Si}_2\text{O}_8]_{\infty}^{6-}$  или  $[\text{Si}_{1+2}\text{O}_6]_{\infty}^{4-}$  и  $[\text{Si}_{2+1}\text{O}_9]_{\infty}^{6-}$  (рис. 3, г).

Торцовые сечения обеих структур сходны и составлены пятью слоями из полиэдров (рис. 3, д, е). В нечетных слоях расположены строенные колонки (ленты) толщиной в три октаэдра, в четных — цепочки из Si-тетраэдров. Из удвоенных пироксеновых цепочек формируется амфибальная лента, а из пироксеноидных — ксенолитовая. Осуществляющая геометрическое соединение линия симметрии проходит через атомы кислорода.

Таким образом, пироксены обладают простым кристаллохимическим структурным мотивом — цепочечной структурой. Такая особенность структуры обеспечивает большую плотность упаковки структурных элементов, что, в свою очередь, придает пироксеновому кристаллическому продукту высокую прочность, химическую устойчивость, высокие диэлектрические свойства, а также обеспечивает активную кристаллизацию этого минерала из соответствующих расплавов горных пород, шлаков, стекол.

## 2. Свойства пироксеновых стеклокристаллических материалов

Свойства пироксеновых стеклокристаллических материалов определяются составом кристаллизующегося стекла, характером изоморфизма [1, 4, 5], особенностями структуры [9, 10], составом и количеством оставшегося незакристаллизованного стекла и в первую очередь свойствами кристаллической фазы.

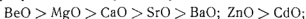
Особенностью стекол пироксеновых составов является повышенное содержание RO. В работе [11] исследовано влияние количества RO в стеклах состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{RO} \cdot 5\text{SiO}_2$  на микротвердость, микропрочность на отрыв и



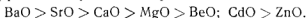
хрупкость. Авторы расположили щелочноземельные окислы в порядке вызываемого ими повышения микротвердости, модуля упругости и сдвига в ряды:



микропрочности на отрыв — в ряды:



коэффициента Пуассона — в ряды:



Установлено, что щелочные окислы повышают микротвердость и микропрочность на отрыв стекол в следующем порядке:



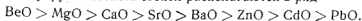
В таком же порядке снижается их хрупкость. Таким образом, натриевые стекла обладают более высокими прочностными качествами по сравнению с калиевыми, так как стекла с меньшим критерием хрупкости являются более прочными при одинаковых значениях их микротвердости. Окислы кальция и магния в большей степени, чем остальные щелочноземельные, за исключением BeO, повышают микротвердость стекла, а также модуль упругости и сдвига и микропрочность на отрыв, а окисел натрия занимает промежуточное положение.

При изучении влияния  $\text{SiO}_2$  на прочностные свойства стекол установлено, что микротвердость двухкомпонентных стекол с увеличением содержания кремнезема повышается, а в трех- и более компонентных составах практически остается неизменной. Однако строгой зависимости микротвердости и хрупкости стекол от ионных радиусов двухвалентных металлов авторы не установили.

С данными работы [11] согласуются результаты работы [12], в которой исследовалась прочность стекловолокна в зависимости от изменения химического состава и особенностей структуры. Установлено, что высокой прочностью обладают магнийалюмосиликатные стекла. Существенное влияние на прочность стекла оказывают структура и, в частности, дефекты расплава и поверхностные микродефекты, которые снижают прочность стекловолокна в 10 раз.

Изучение влияния двухвалентных катионов на упругие и прочностные свойства силикатных стекол [13] показало, что прочностные константы уменьшаются по мере

увеличения радиуса катиона и парциальные коэффициенты упругих свойств стекол располагаются в ряд



Молярная замена  $\text{SiO}_2$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в натриевосиликатных стеклах приводит к увеличению значений упругих констант стекла.

Таким образом,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  придают стеклам повышенные физико-механические свойства. Стеклообразная фаза, оставшаяся в стеклокристаллическом материале и обогащенная окислами указанных металлов, незначительно влияет на прочностные качества готового продукта.

Существенную роль играет химическая устойчивость стеклообразной фазы, находящейся в стеклокристаллическом продукте. Авторы работы [14] показали, что щелочные растворы, например раствор едкого натрия, сильнее кислот и многих других агрессивных реагентов разрушают силикатные стекла. Разрушение стекла щелочью, в противоположность кислотной коррозии, более опасно и сводится к тому, что щелочь растворяет не только окислы металлов, но и кремнекислородные структурные единицы стекла, а это затрудняет образование на поверхности стекла защитной пленки.

Окислы кальция и магния повышают щелочеустойчивость стекол, особенно по отношению к концентрированным щелочам. Окись натрия снижает щелочеустойчивость, но в меньшей мере, чем остальные щелочные окислы.

Исследование электрических свойств стекол [15] показало, что между сопротивлением стекол, содержащих различные окислы двухвалентных металлов, нет существенной разницы. Исключение составляют стекла, содержащие окись свинца, которая снижает электросопротивление. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бесщелочные стекла уменьшает их проводимость.

Установлено также [16], что в натрийсодержащих стеклах двухвалентные ионы уменьшают подвижность щелочных ионов, увеличивая тем самым электрическое сопротивление стекол. При введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в диоксидное стекло возрастает энергия активации электропроводности.

Поскольку структурные особенности стекла в известной степени повторяются в структуре кристаллического

материала [17, 18], можно допустить, что свойства стекол пироксеновых составов в той или иной мере проявляются в свойствах кристаллических пироксенов.

Таким образом, в самой структурно-химической природе пироксена заложены высокие технические характеристики, которые могут изменяться в широких пределах.

### 3. Сырьевая база для синтеза пироксеновых ситаллов

Кристаллохимические особенности пироксенов и их широкий изоморфизм [1—10, 19, 20] создают предпосылки для использования в стекольной промышленности наравне с обычным сырьем разнообразного петруггического сырья.

Для синтеза пироксеновых ситаллов целесообразно применять такие виды минерального сырья, в которых сочетаются окислы кальция и магния. Эти виды сырья практически не ограничены и залегают во многих районах нашей страны. Подтверждением целесообразности использования различных горных пород для получения пироксеновых стеклокристаллических материалов являются положительные результаты многих исследований [21—31].

Сырьем для получения пироксеновых шлакоситаллов являются также различные металлургические и топливные шлаки [32—38]. Значительный интерес представляют шлаки, содержащие около 15%  $MgO$  [35].

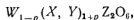
Чрезвычайно перспективным сырьем для синтеза пироксеновых ситаллов и шлакоситаллов являются глины различных химико-минералогических составов [39, 40]. Поскольку большинство шлаков и глин содержит небольшое количество  $MgO$  (3—15 и 1—5% соответственно), следует подшихтовывать их магнийсодержащим сырьем: доломитом (около 18—21%  $MgO$ ), серпентинитом (до 40%  $MgO$ ), магнезитом (46—47%  $MgO$ ). В металлургии для увеличения содержания  $MgO$  в шлаке рекомендуется использовать сидерит, доломитизированный известняк и жженую магнезию. Большим сырьевым резервом для синтеза пироксеновых ситаллов является песок, доломит, мел, каолин и т. п.

#### 4. Химические особенности пироксенов

Химические особенности пироксенов находятся в полном соответствии с их кристаллохимическими особенностями. В результате многообразия кристаллохимических и изоморфных вариаций пироксеновую структуру имеют различные минералы: диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , энстатит  $\text{MgSi}_2\text{O}_6$ , геденбергит  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ , жадеит  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ , эгирин  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  и др. [1, 2]. Пироксеноподобной структурой обладают авгиты, которые образуются при условии замены в диопсидовой решетке значительной части  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  на  $\text{R}^{2+}$  либо в цепочке  $[\text{SiO}_3]_{\infty}^{2-}$  части  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  или на другой катион  $\text{R}^{3+}$ . Различаются титанавгиты, ванадийсодержащие, хромовые авгиты и другие. Авгиты имеют также диопсидоподобную структуру и содержат  $\text{CaTi}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{CaTiAlSiO}_6$ ,  $\text{CaTiFeSiO}_6$ ,  $\text{CaV}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{CaVAlSiO}_6$ ,  $\text{CaAlCrSiO}_6$ ,  $\text{CaCr}_2\text{SiO}_6$  и многие другие комплексы.

В пироксенах имеют место широкие взаимные замещения ионов, причем между некоторыми минералами этой группы ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ) существует непрерывная и полная смешимость, а между многими членами — частичная [41—44].

Формула пироксенов, предложенная Берманом [17], позже была видоизменена Хессом [18] и имеет в настоящее время вид



где W — ионы восьмерной координации (Ca, Na);  
 X — » шестерной » (Mg,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mn, Ni, Li);  
 Y — » » » (Al,  $\text{Fe}^{3+}$ , Cr, Ti);  
 Z — » четверной » (Si, Al).

У моноклинных пироксенов значение  $p$  меняется от нуля (например, у диопсида, в составе которого ионы группы Y играют незначительную роль) до единицы (например, у сподумена). В связи с широкими взаимными замещениями ионов в группах (X, Y), в том числе ионов с различными валентностями, должны происходить, согласно правилу Паулинга [45], компенсационные замещения в группах W или Z, приводящие к возникновению суммы зарядов ионов в группах W, X, Y и Z, равной 12.

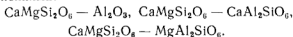
Явления изоморфизма пироксенов детально изучены в работе [1]. Установлено [18], что основой пироксенов является диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , в котором растворяются не

отдельные соединения, а сложная химическая составляющая, все элементы которой связаны определенной количественной закономерностью, подчиняющейся общей структурной формуле пироксенов.

Получающиеся в системах пироксенов смешанные кристаллы являются растворами замещения, поэтому целесообразно структурное отождествление растворяемого компонента с диопсидом. Когда вводимые в растворяемый компонент элементы по своим кристаллоструктурным параметрам размещаются в решетке диопсида, они, до известного предела, хорошо в нем растворяются.

Однако пироксеновая решетка не допускает более 50% замены кремния на трехзарядные ионы, вследствие чего бесщелочные пироксены с трехвалентными элементами как самостоятельные минералы не образуются. Они могут существовать как изоморфная примесь к пироксену, когда содержание трехзарядного иона в четверной координации невелико. Поэтому растворимость бесщелочных полуторакислых компонентов в диопсиде ограничена и не превышает 25% (для железистых авгитов 22,11%, глиноземистых — 20,6, авгитов с трехвалентным титаном — 19,8, хромовых — 16,3, ванадиевых — 15,4%) от общего содержания мест в кремнеземе [1].

Возможное количество растворенного в диопсиде силиката Чермака  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$  — 20% (в пересчете на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  19%), при этом присутствует определенное количество щелочей. В бесщелочных пироксенах количество растворенного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  всегда меньше 19%. Значительно выше растворимость комплекса  $\text{Mg}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ; предел растворимости  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$  — 50% [46—48]. Сергет [49] определил границы взаимной растворимости (по типу твердого раствора) между диопсидом и некоторыми глиноземистыми соединениями:



Щелочные компоненты неограниченно растворяются в диопсиде, поскольку трехзарядный ион находится в шестерной координации, допускающей полное замещение на катион  $\text{R}^+$ . Это подтверждает существование природных жаденита и этирина.

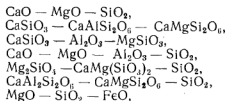
В структуре диопсида  $\text{Si}^{4+}$  замещается  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ . Наиболее легко происходит замена  $\text{Si}^{4+}$  на  $\text{Al}^{3+}$ . Это объясняется особой кристаллострук-

турной ролью  $Al^{3+}$ , обусловленной величиной ионного радиуса, равного 0,57 Å, и отношением  $r_k : r_a = 0,43$ , что приближает его к границе между шестерной и четверной координациями.

Вследствие пограничного положения алюминий может участвовать в построении четырех- и шестикордиационных структур и легко переходить из одного структурного состояния в другие. Занимая положение  $Mg^{2+}$  в решетке диопсида,  $Al^{3+}$  в шестерной координации является «аккумулятором» других трехвалентных ионов при их изоморфной замене в диопсиде. Высвободившиеся ионы  $Mg^{2+}$  и  $Si^{4+}$  находят свое место в диопсиде путем изменения соотношения ионов шестерной и восьмерной координаций.

На основе анализа различных пироксенов установлено, что  $Al^{3+}$  в паре с  $Na^+$  может входить в решетку пироксена взамен  $Si^{4+}$ . При кристаллизации пироксенов увеличивается количество ионов шестерной координации, что с точки зрения энергетического баланса решетки является более выгодным.

Пироксеновые поля имеются в системах:



а также в системах диопсид — нефелин — кремнезем и диопсид — лейцит — кремнезем и других [1, 42, 43].

Пироксеновые и диопсидовые поля в названных системах занимают большие участки. В них располагаются низкотемпературные изотермы (1300—1200°C) и образу-

Таблица 1

## Состав моноклиновых пироксенов

Компоненты	Содержание окислов, вес. %		
	минимальное	максимальное	среднее
$SiO_2$	50,24	52,48	51,38
$TiO_2$	0,24	0,80	0,53
$Al_2O_3$	1,72	6,68	4,75
$Fe_2O_3$	0,69	2,53	1,37
$Cr_2O_3$	0,80	2,12	1,19
$FeO$	2,14	4,04	2,82
$MnO$	0,06	0,16	0,12
$NiO$	0,034	0,015	0,04
$MgO$	16,01	17,94	16,73
$CaO$	18,27	21,63	19,77
$Na_2O$	0,33	2,14	1,10
$K_2O$	0,02	0,10	0,07
$V_2O_5$	0,03	0,05	0,04

ются низкотемпературные эвтектики, что создает предпосылки для синтеза стекол пироксеновых составов при относительно невысоких температурах.

По данным Росса и других [50], природные пироксены, состав которых приведен в табл. I, могут быть отнесены к шестикомпонентной системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO—Na}_2\text{O}$ , что чрезвычайно затрудняет возможность привязки к диаграмме состояния. Учитывая способность к изоморфизму, искусственные пироксены можно синтезировать в более широком диапазоне составов. Для изучения закономерности процессов пироксенообразования была сделана попытка привязаться к частной диаграмме состояния.

### 5. Выбор диаграммы состояния

Обзор литературы [50—55] показал, что разработку ситаллов и исследование процесса кристаллизации необходимо вести на основе диаграмм состояния. При изучении формирования структуры ситаллов необходимо учитывать основные характеристики поликомпонентных систем [51—53]. Если само образование зародышей или центров кристаллизации определяется в основном структурными условиями, то в дальнейшем ходе процесса кристаллизации решающая роль принадлежит уже тем фазовым превращениям системы, которые описываются ее диаграммой состояния и определяют характер протекающих в системе процессов.

Анализ диаграмм состояния, обладающих пироксеновыми полями [41—43], и данных работы [50] показал, что для синтеза пироксеновых ситаллов целесообразно использовать систему  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  (рис. 4), так как в нее вписываются составы природных моноклинных пироксенов и пироксенового каменного литья.

Система  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  является основой для синтеза технических продуктов: доломитовых огнеупоров, магнезиальных портландцементов, магнезиальных керамических масс, металлургических шлаков, каменного литья [41—43]. В отличие от других диаграмм состояния, имеющих пироксеновые поля, в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  имеется непрерывный ряд твердых растворов диопсид—энстатит, способствующих процессу кристаллизации стекла [21, 56, 57] и делающих эту систему весьма перспективной для синтеза ситаллов.

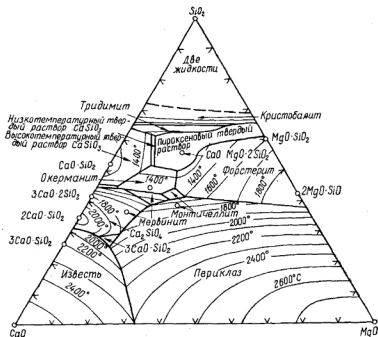


Рис. 4. Фазовая диаграмма состояния системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  [2]

Система  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  обладает также относительно низкотемпературными эвтектиками ( $1350-1400^\circ\text{C}$ ), прерывными твердыми растворами на основе волластонита и монтичеллита, полями твердых растворов пироксена и волластонита. Наличие низкотемпературных эвтектик позволяет вести синтез стекол пироксеновых составов при относительно невысоких температурах.

Интенсивному ходу кристаллизации будет способствовать ликвация [52, 56—62], которая как самостоятельный фазовый процесс приводит к микрорасслоению, способному вызывать появление мелких кристаллов, определяемых размерами ликвирующих микрообластей [57—59]. Образование стеклообразных областей сопровождается развитием поверхностей раздела фаз. Энергия, затрачиваемая на их формирование, значительно меньше энергии, затрачиваемой на образование кристаллических зародышей.



Можно полагать, что гетерогенная структура стекла [63—65], характеризующаяся наличием микронеоднородностей стехиометрического или нестехиометрического составов размерами от 10—15 до 500 Å, предопределяет предликвационное состояние системы. При определенных термодинамических условиях может происходить процесс дифференциации по составу и укрупнение этих микрообластей за счет флуктуационного объединения [50, 57—59].

Поскольку в изоморфной замене может участвовать большое число соединений различных элементов (Al, Fe, Cr, V, Ti, Mn, Ni, Li, Na, K и др.) [1—10], каждое из которых соответственно влияет на свойства кристаллической фазы (твердого раствора), создаются предпосылки для синтеза пироксеновых ситаллов широкого диапазона составов с заданными свойствами — высокой механической прочностью, износоустойчивостью, жаропрочностью, химической устойчивостью и требуемыми диэлектрическими характеристиками.

## Глава II

### ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА

Получение ситаллов — чрезвычайно сложный процесс, определяющийся комплексом физико-химических явлений, которые, в свою очередь, зависят от энергетических и кристаллохимических характеристик элементов, составляющих систему, и «тепловой истории» [21, 65].

С помощью прецизионных методов исследования установлено [65], что процесс кристаллизации стекла в значительной степени зависит от его «технологической жизни», включающей твердофазовые реакции и другие процессы в шихте, структурные превращения в расплаве, подготавливающие стекло к ликвации и последующей кристаллизации, условия охлаждения стекольного расплава и нагревания кристаллизующегося стекла. Установление генетической связи между процессами, протекающими в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле, представляет большой научный и практический интерес. Поскольку продукты твердофазовых реакций могут явиться зародышами будущих кристаллов [66], а некоторые продукты взаимодействия компонентов шихты, в

соответствии с термодинамическими расчетами, полностью не диссоциируют при температуре варки стекла и находятся в виде каркасно-полимерных молекул [67], можно полагать, что они также оказывают определенное влияние на образование центров кристаллизации в стекле.

Весьма существенным в процессе получения ситалла является способность расплава к кристаллизации и сохранению устойчивого стеклообразного состояния при охлаждении [21]. Структура стекольного расплава представляет собой сложную гетерогенную систему [68], в которой имеются остатки кристаллических решеток компонентов шихт, продуктов их взаимодействия, частично или полностью перестроившиеся группировки новообразований, обладающие разной устойчивостью и сложностью, молекулярно-упорядоченные комплексы, ионы и другие структурные группировки. Размеры областей локальных неоднородностей зависят от температуры и колеблются от десятков до сотен ангстрем [63—79].

В расплаве могут образовываться группировки с относительной структурной упорядоченностью. В формировании этих группировок существенную роль играет флуктуационное распределение мостиковых ионов кислорода [80]. Группировки определенного вида склонны к полимеризации или диссоциации.

Формирование тех или иных группировок в расплаве определяется степенью подвижности частиц, которая зависит, в свою очередь, от кислотно-основности расплава [81], радиусов катионов, их склонности к комплексообразованию, координации, электроотрицательности, степени ионности связи, конфигурации электронных полей и других факторов [82]. В структуре расплава существенную роль играет кристаллохимия структурных группировок [9, 10]. В результате изменяющегося под влиянием внешних факторов взаимодействия разнородных группировок свойства расплава не подчиняются правилу аддитивности. Стекольный расплав представляет собой систему, в которой сочетаются структурные элементы жидкости Френкеля, Бернала и Стюарта [83—85].

Как показали на основе обобщения ряда работ О. А. Есин [68], Е. В. Ермолаева [79], расплав имеет молекулярно-упорядоченные комплексы и отдельные ионы, находящиеся между собой при определенных условиях в равновесии. Это равновесие смещается в ту или дру-

гую сторону в зависимости от температурных условий, определяющих степень электролитической диссоциации расплава. Молекулярно-упорядоченные структурные элементы (комплексные анионы) оказывают определенное влияние на процесс кристаллизации расплава и могут участвовать в построении кристаллических решеток [19, 20]. По-видимому, этим можно объяснить, что между жидким и кристаллическим состоянием имеется определенная структурная аналогия [9, 17—19].

В зависимости от «тепловой истории» могут создаваться предпосылки для образования в стекольном расплаве группировок, которые в зачаточной стадии еще не имеют поверхностей раздела фаз и представляют собой концентрационные флуктуационные микроучастки однотипных образований [86, 87], а в последующем превращаются в микрообласти с поверхностями раздела фаз [57—59]. В процессе охлаждения расплава некоторые структурные группировки «замораживаются» и образуют микронеоднородности в стекле, фиксируемые прямыми методами физического анализа и подтверждаемые теоретическим анализом [63—65]. В этих участках появляется благоприятная возможность структурных перестроек, переводящих систему в предкристаллизационное или предкристаллизационное состояние, что может оказать положительное влияние на последующий процесс формирования кристаллических зародышей.

Чем более сложные агрегаты и комплексы составляют расплав, тем большую склонность обнаруживает он к стеклообразованию [21]. В расплаве, состоящем из элементарных частиц симметричного строения, образуются зародыши кристаллов. Большинство молекул имеет правильное окружение, и количество их соседей соответствует координационному числу. Степень упорядоченности убывает с расстоянием и не превышает трех-, четырех атомных диаметров. Эти молекулы перемещаются в объеме, меняют соседей и образуют различные молекулярные комбинации, существование которых зависит от интенсивности теплового движения, формы молекул и прочности молекулярных сил.

Таким образом, состав расплава, его структурное состояние оказывают решающее влияние на образование центров кристаллизации, на кристаллизацию стекла.

Формирование устойчивого зародыша кристаллизации (превышающего критический размер [57—59]), или

критического зародыша определяется степенью переохлаждения [88—90], пересыщением расплава [72], температурой ликвидуса [83—84], силой химических связей и особенностями атомной структуры, дефектностью структуры [62], поверхностной энергией [90], способностью к смачиванию [91, 92], адсорбцией, природой кристаллизующейся жидкости и многими другими факторами.

Движущей силой процесса зарождения центров кристаллизации и их роста является разность свободных энергий вещества в твердом и жидком состоянии [88—90, 83, 84].

Если для одно- и двухкомпонентных составов зарождение кристаллических центров может быть описано математическими уравнениями [88, 90], то для многокомпонентных стекол в настоящее время это не представляется возможным [93].

Как указывается в работе [21], механизм образования центров кристаллизации объясняется наличием в жидкости гетерофазных флуктуаций — микроучастков кристаллоподобной структуры. Образование зародышей связано с таким состоянием охлаждаемой жидкости, когда сильно возрастает вероятность возникновения микроскопических сгустков молекул. Эти флуктуации плотности могут давать сочетания молекул, способные стать зародышами новой фазы.

Кроме флуктуаций плотности, причиной зарождения центров кристаллизации могут быть флуктуации температуры, концентрации и другие. Скорость зародышеобразования зависит от вероятности перехода системы через энергетический барьер и возрастает с увеличением степени переохлаждения [71].

Процесс кристаллизации стекла катализируется также присутствием тугоплавких микропримесей [69, 72, 81], роль которых сводится к снижению работы образования критического зародыша. Изменение общей свободной энергии, связанное с образованием критического зародыша в гетерогенных условиях, должно быть меньшим, чем соответствующее изменение свободной энергии, связанное с зародышеобразованием в гомогенных условиях [89, 73]. Роль микропримесей в процессе кристаллизации стекла и расплава приобретает большое значение при синтезе ситаллов из петруггического сырья, в котором присутствуют разнообразные тугоплавкие примесные компоненты.

Гетерогенное зародышеобразование протекает более интенсивно благодаря введению в систему инородных частиц [69—71, 73], увеличивающих число зародышей кристаллизации. Одновременно уменьшается скорость роста кристаллов. При гетерогенном образовании зародышей новой фазы решающее значение имеет уменьшение поверхностной энергии [74], вследствие чего уменьшается энергетический барьер нуклеации. В процессе гетерогенной кристаллизации существенную роль играют смачивающие каталитической затравки жидкой фазой, дефекты поверхности зерен, кристаллохимическое соответствие подложки и кристаллизующейся фазы, степень растворимости добавки в расплаве и другие факторы [69—71], а также малые примеси [75]. Создавая поверхности раздела и являясь подложкой, микропримеси уменьшают затраты свободной энергии на образование кристаллических зародышей по сравнению с энергией, требуемой на образование зародыша в свободном пространстве. На микропримесях может образовываться фаза с деформированной кристаллической решеткой, приспособленной к структуре подложки.

В расплаве в зависимости от условий его переохлаждения и пересыщения могут создаваться термодинамически выгодные условия для зарождения центров кристаллизации.

Огромное значение в процессе кристаллизации приобретает ликвация [57—59], которую можно рассматривать как самостоятельный фазовый процесс. Ликвация при благоприятных условиях интенсифицирует процесс кристаллизации. Она обусловлена дифференциацией расплава, вызванной перераспределением ионов кислорода, в результате чего образуются катион-кислородные области, представляющие собой самостоятельные химические индивидуальные участки. Основными факторами, определяющими способность системы к расслаиванию, являются энергетические и кристаллохимические характеристики катионов и, в частности, электростатическая сила связи кислорода с катионом: чем больше эта связь, тем активнее проявляется ликвация.

Ликвация, как самостоятельный фазовый процесс, приводит к образованию мельчайших стеклообразных участков, что сопровождается развитием поверхностей раздела фаз. Энергия, затрачиваемая на образование областей расслаивания, значительно меньше энергии, за-

трачиваемой на образование кристаллического зародыша. Ликвация облегчает процесс образования центров кристаллизации благодаря более низкой энергии на поверхности раздела между двумя жидкостями по сравнению с энергией на границах раздела между кристаллом и жидкостью.

Ликвационные области, представляющие собой концентрационные участки однотипных образований, чаще всего способствуют зарождению центров кристаллизации на поверхностях раздела фаз. Однако не исключена возможность кристаллизации внутри капель.

Работа образования центров кристаллизации уменьшается, если система способна к метастабильной ликвации или ее структурные элементы стремятся к образованию химических соединений.

Поверхностное натяжение, наряду с другими факторами, влияет на процесс роста кристалла. Рост кристалла на зародыше возможен лишь в том случае, если размер зародыша больше критического и зародыш, находясь в равновесии с жидкой фазой, способен расти.

Возникновение и развитие кристаллической фазы в стекле, представляющем собой конденсированную среду, имеет свои специфические особенности. Кристаллизация ряда стекол начинается выше температуры размягчения, т. е. при вязкости менее  $10^9$  пуаз. Это указывает на то, что рост центров кристаллизации происходит путем наплавления на образующиеся грани двумерных зародышей. Высокая вязкость стекла в момент кристаллизации создает напряжения во вновь образуемой кристаллической фазе, в результате чего неизбежны упругие деформации. Это снижает скорость образования центров кристаллизации и скорость фазового перехода.

Процесс роста кристаллов определяется степенью пересыщения среды, поверхностной энергией, диффузионными процессами, свободной энергией зародыша и окружающей среды, характером упаковки атомов, свойствами окружающей среды, видом микропримесей, взаимодействием растущего кристалла с маточным веществом, степенью переохлаждения, условиями отвода тепла от растущего кристалла и другими факторами. Рост кристаллов сопровождается непрерывным изменением концентрации среды, окружающей кристалл, давления, напряжения в системе, адсорбционными явлениями, плотностью упаков-

ки атомов на гранях растущих кристаллов, изменением их геометрии и другими явлениями.

В процессе кристаллизации стекла могут возникать метастабильные промежуточные образования и твердые растворы [79]. Весьма перспективным для получения ситаллов с требуемыми свойствами является использование известных явлений простого и сложного изоморфизма. Путем последовательного изоморфного замещения в катионной и анионной подрешетках в твердофазовых продуктах кристаллизации стекла можно менять важнейшие физико-химические свойства ситалла и по заданным параметрам изоморфной замены получать продукт с требуемыми техническими характеристиками и определенным комплексом свойств.

Таким образом, кристаллизационные процессы представляют собой сложный комплекс явлений, который зависит от многих факторов.

### Глава III

#### СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ

С целью разработки оптимальных составов стекол, обладающих удовлетворительными технологическими и физико-химическими свойствами, пригодных для кристаллизации, последовательно изучалось стеклообразование трех-, четырех-, пяти- и шестикомпонентных составов.

Систему  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  усложняли окислами калия, натрия, лития, алюминия и железа. Вид и количество добавок выбирали с учетом данных работ [49,56], согласно которым  $\text{Al}^{3+}$  легко входит в кристаллическую решетку пироксена в паре с однозарядными катионами, так как при этом удовлетворяется электростатический баланс валентностей. Катион железа может находиться в виде  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ , поэтому его участие в изоморфизме не связано с присутствием однозарядных катионов. При выборе концентраций добавляемых компонентов принимались во внимание составы природных пироксенов, а также влияние отдельных компонентов на кристаллизационные свойства стекла. Для получения мономинерального пироксенового кристаллического продукта варьирующие компоненты вводились в таких количествах, которые

могли полностью войти в кристаллическую решетку пироксена [29,30].

Были приняты следующие виды и количества добавок, вводимые в трехкомпонентные составы сверх 100 вес. %:  $x - R_2O$ ;  $x=1, 2, 3, 4, 5, 7, 10$  вес. %;  $y - R_2O_3$ ;  $y=5, 7, 10$  вес. %.

Компоненты вводились в следующих сочетаниях:

(3, 5, 7, 10) вес. %  $Na_2O + (5, 7, 10)$  вес. %  $Al_2O_3$ ;

(5, 7, 10) вес. %  $Na_2O + (5, 7, 10)$  вес. %  $Al_2O_3 + (5, 7, 10)$  вес. %  $F_2O_3$ .

Стеклообразование изучали в следующих системах:

$CaO - MgO - SiO_2$  (I серия);

$CaO - MgO - SiO_2 + x R_2O$ ,  $x=1, 2, 3, 4, 5, 7, 10$  вес. %

(II серия);

$CaO - MgO - SiO_2 + y Al_2O_3$ ,  $y=5, 7, 10$  вес. %

(III серия);

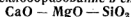
$CaO - MgO - SiO_2 + z Fe_2O_3$ ,  $z=5, 7, 10$  вес. %

(IV серия);

$CaO - MgO - SiO_2 + (x Na_2O, y Al_2O_3)$ ;  $x=5, 7, 10$  вес. %,  $y=5, 7, 10$  вес. % (V серия);

$CaO - MgO - SiO_2 + (x Na_2O, y Al_2O_3, z Fe_2O_3)$ ;  $x=5, 7, 10$  вес. %;  $y=5, 7, 10$  вес. %;  $z=5, 7, 10$  вес. % (VI серия).

## 1. Стеклообразование в системе



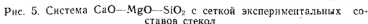
Для исследования была выбрана верхняя часть системы  $CaO - MgO - SiO_2$ , в которой находятся составы, содержащие более 35 вес. %  $SiO_2$  (рис. 5). В этой части располагаются поля пироксена и широкая область ликвации, что весьма перспективно для получения ситаллов [50,56—62]. Область стеклообразования при  $1400^\circ C$  включает составы, содержащие 35—60  $SiO_2$ , 20—65  $CaO$  и до 40 вес. %  $MgO$ . При  $1450$  и  $1500^\circ C$  область стеклообразования незначительно расширяется, провариваются составы, содержащие 35—65  $SiO_2$ , 25—65  $CaO$  и до 40 вес. %  $MgO$ .

## 2. Стеклообразование в системе



Щелочные окислы улучшают варочно-выработочные свойства стекол [94] и входят в кристаллическую решетку пироксенов, способствуя получению полнокристалличе-





В кристаллическом продукте катионы  $R^+$  прочно связаны в решетке, поэтому введение щелочных катионов в пироксеновые составы стекол и ситаллов не ухудшает прочностные и диэлектрические качества пироксеновых ситаллов. Задача заключается в том, чтобы выбрать соответствующий щелочной компонент, который оказался бы наиболее экономически выгодным для синтеза пироксеновых ситаллов и обеспечивал лучшие технологические свойства в процессе стекловарения и кристаллизации.

26

наблюдается при содержании 7 и 10 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; провариваются составы, содержащие до 80  $\text{SiO}_2$ , 65  $\text{CaO}$  и 45 вес. %  $\text{MgO}$ .

Следует указать, что в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+x\text{R}_2\text{O}$  границы стеклообразного участка определяются соотношением  $\text{CaO}:\text{MgO}\approx 1$ . В процессе введения  $\text{R}_2\text{O}$  количество  $\text{SiO}_2$  изменяется в значительных пределах (35—90 %) в зависимости от концентрации  $\text{R}_2\text{O}$ .

Стекла системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+x\text{R}_2\text{O}$  отличаются малой вязкостью. Литневые стекла агрессивны: окись лития (3 вес. %) оказывает сильное корродирующее действие на огнеупор. В меньшей степени наблюдается агрессивное действие в натриевых и калиевых стеклах.

Изучение стеклообразования показало, что для получения наибольшего числа составов, способных к стеклообразованию, целесообразно вводить 7 вес. % щелочных окислов.

Для дальнейших исследований была использована окись натрия, которая является более экономичным компонентом, чем окись лития и калия, и занимает среднее положение между ними по влиянию на стеклообразование.

### 3. Стеклообразование в системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+y\text{Al}_2\text{O}_3$

Окись алюминия значительно повышает модуль упругости и сдвига стекол [13], увеличивает температуру деформации, снижает склонность стекол к кристаллизации в интервале выработки [94], электропроводность [15], увеличивает химическую устойчивость [14], стабилизирует вязкостные свойства стекла и делает их технологичными в процессе выработки [94], а также участвует в изоморфизме пироксеновых твердых растворов [1—3]. Окись алюминия присутствует почти во всех видах недефицитного сырья.

По данным Осборна [60], при введении в составы стекол системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  5 и 10 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  пироксеновое поле значительно расширяется. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  поле пироксена уменьшается, а при 25 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  исчезает. Поэтому предельное количество вводимого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  принято равным 10 вес. %.

Введение в стекла системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  5, 7, 10 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вызывает, по сравнению с введением  $\text{R}_2\text{O}$ ,

расширение области стеклообразования в 1,4 раза. В присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  провариваются составы, содержащие 35—65  $\text{SiO}_2$ , 35—65  $\text{CaO}$  и до 40 вес. %  $\text{MgO}$ .

Ограничение стеклообразного участка при увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , по сравнению с щелочесодержащими составами, объясняется образованием тугоплавких алюмосиликатов в частных системах:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ;  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ ;  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ . Расширяется и область стеклообразования алюминийсодержащих составов в форстеритовой области системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ , богатой  $\text{MgO}$  (45 вес. %), вероятно, потому, что при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  появляются эвтектики, плавящиеся при невысоких температурах (1290—1350°C), а в системе  $\text{CaSiO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgSiO}_3$  и в поле форстерита системы имеются изотермы с температурами плавления 1350—1400°C.

Граница области стеклообразования определяется соотношением  $\text{CaO:MgO} \approx 1$  аналогично тому, как это имело место при исследовании стеклообразования составов I и II серий.

При введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в трехкомпонентные составы температурный интервал выработочной вязкости удлиняется, благодаря чему указанные стекла можно вырабатывать, кроме отливки (составы I и II серий), методами прессования и вытягивания.

#### 4. Стеклообразование в системе $\text{CaO — MgO — SiO}_2 + z \text{Fe}_2\text{O}_3$

Исследования в области каменного литья [25—31], шлакоситаллов [32—37], петроситаллов [95, 96] показали, что окислы железа, введенные в определенных концентрациях, повышают механическую прочность, химическую устойчивость, кристаллизационную способность стекол и активно участвуют в изоморфизме пироксенов [4—6]. Количество вводимого  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  выбрано нами, исходя из содержания его в петруггическом сырье.

При введении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в трехкомпонентные составы область стеклообразования увеличивается всего в 1,14 раза. Провариваются составы, содержащие 35—60  $\text{SiO}_2$ , 20—65  $\text{CaO}$ , до 35 вес. %  $\text{MgO}$ . Граница области стеклообразования железосодержащих составов, так же как для серий I—III, определяется соотношением  $\text{CaO:MgO} \approx 1$ ; участие  $\text{SiO}_2$  в образовании стекол ограничено (до 60

вес.%) аналогично алюминийсодержащим составам III серии.

Железосодержащие составы изучались аналогично составам I и II серии как промежуточные для сравнения с составами других серий и установления общих теоретических закономерностей процессов стеклообразования и кристаллизации.

### 5. Стеклообразование в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x \text{Na}_2\text{O}, y \text{Al}_2\text{O}_3)$

На основании изучения стеклообразования и кристаллизации в трех- и четырехкомпонентных системах установлено, что указанные составы обладают неудовлетворительными технологическими свойствами и на их основе не могут быть синтезированы стекла, пригодные для последующей кристаллизации.

При синтезе пятикомпонентных составов стекол в качестве щелочного компонента использовали  $\text{Na}_2\text{O}$ . Предполагалось, что введение  $\text{Na}_2\text{O}$  снизит температурный интервал кристаллизации, повысит устойчивость стекол к кристаллизации и одновременно уменьшит агрессивное действие стекломассы на огнеупор [94]. Одновременное введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  позволит приблизить составы синтезированных стекол к составам поликомпонентного минерального сырья и улучшит условия кристаллизации пироксенов [29,30].

Трехкомпонентные составы стекол усложнялись 5, 7, 10 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 5, 7, 10 вес. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и их сочетаниями в пределах указанных значений. Определялись области стеклообразования при комбинациях  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 + (5, 7, 10 \text{ вес. \% } \text{Na}_2\text{O} + 5, 7, 10 \text{ вес. \% } \text{Al}_2\text{O}_3)$ .

При введении добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  область стеклообразования уменьшается по сравнению с областями, полученными в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 + x\text{Na}_2\text{O}$ , и увеличивается по сравнению с областями, полученными в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 + y\text{Al}_2\text{O}_3$ . Область стеклообразования тем меньше, чем выше содержание  $\text{SiO}_2$  при одинаковом содержании  $\text{Na}_2\text{O}$ , и тем больше, чем выше содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  при постоянной концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Указанные составы стекол ограничены следующими пределами:  $\text{SiO}_2$  60—70,  $\text{CaO}$  10—25,  $\text{MgO}$  10—20 вес.%. Эта область составов и была выбрана для дальнейшего исследования.

## 6. Стеклообразование в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x \text{ Na}_2\text{O} + y \text{ Al}_2\text{O}_3 + z \text{ Fe}_2\text{O}_3)$

Для изучения возможности использования железосодержащего петруггического сырья исследовалось стеклообразование шестикомпонентной системы. При совместном введении 5, 7, 10 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  область стеклообразования изменяется в пределах, полученных для составов V серии.

Следует отметить, что в шестикомпонентной системе повторяется закономерность, наблюдаемая для трех-, четырех- и пятикомпонентных составов. Границы областей стеклообразования определяются соотношением  $\text{CaO:MgO} \approx 1$  независимо от количественных соотношений добавляемых компонентов. Расширение областей стеклообразования наблюдается в верхней части диаграммы; провариваются составы, содержащие до 75 вес. %  $\text{SiO}_2$  (см. рис. 5).

Лучшими технологическими свойствами обладают составы:  $\text{SiO}_2$  60—70,  $\text{CaO}$  10—25,  $\text{MgO}$  10—20 вес. %, содержащие 5 и 7 %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Эти составы удовлетворительно формуется методами отливки, прокатки, прессования, центробежного литья. Результаты изучения стеклообразования легли в основу дальнейшей разработки составов стекол, пригодных для кристаллизации.

## Глава IV

### НЕСТИМУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ

С целью разработки составов стекол, пригодных для получения пироксеновых ситаллов в широком диапазоне составов, кристаллизация прозрачных стекол изучалась в следующих системах:

$\text{CaO—MgO—SiO}_2$  (I серия);

$\text{CaO—MgO—SiO}_2 + x \text{ R}_2\text{O}$ ;  $x=1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10$  вес. %;  $\text{R}_2\text{O—Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  (II серия);

$\text{CaO—MgO—SiO}_2 + y \text{ Al}_2\text{O}_3$ ;  $y=5, 7, 10$  вес. % (III серия);

$\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ Al}_2\text{O}_3)$ ;  $x=5, 7, 10$  вес. %;  $y=5, 7, 10$  вес. % (IV серия);

$\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ Al}_2\text{O}_3, z \text{ Fe}_2\text{O}_3)$ ;  $x=5, 7, 10$  вес. %;  $y=5, 7, 10$  вес. %;  $z=5, 7, 10$  вес. % (V серия).

Кристаллизация стекол производилась градиентным методом и с помощью ступенчатых термообработок при различных температурно-временных экспозициях. Продукты кристаллизации исследовались петрографическим методом и визуально. Составы стекол, обладающие лучшими технологическими свойствами, изучались методом ДТА, а продукты их кристаллизации подвергались рентгенофазовому и электронномикроскопическому исследованию.

Такая постановка исследования позволила выбрать более узкую область составов стекол с удовлетворительными технологическими и кристаллизационными свойствами, на основе которой в дальнейшем разрабатывались оптимальные составы ситаллов. Одновременно представлялась возможность проследить за формированием пироксеновой фазы и превращениями, происходящими в кристаллизующихся стеклах разных серий.

Экспериментально было показано, что в продуктах кристаллизации четырех-, пяти-, шестикомпонентных стекол преобладает диопсидоподобная фаза. Представляло интерес проследить за условиями ее зарождения и развития в стеклах по мере усложнения составов. В связи с этим был изучен механизм кристаллизации трехкомпонентных стекол в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ . Исследования же в усложненных составах ранее не проводились.

Для установления обобщающих закономерностей процессов кристаллизации, происходящих при формировании пироксенов разной сложности и различных составов, а также для установления взаимосвязи между процессами стеклообразования и кристаллизации и выявления роли диопсидового структурного комплекса в кристаллизационном процессе исследовались продукты кристаллизации разных составов стекол, начиная от простых трехкомпонентных составов и кончая шестикомпонентными.

### 1. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2$

Большинство трехкомпонентных стекол (рис. 6, а) начинает кристаллизоваться с поверхности при 1000—1200°C, и только единичные составы кристаллизуются при 950°C. Продукты кристаллизации представляют собой крупнозернистые сферолитовые индивиды (100—200 мкм), образующие рыхлую пористую структуру. Вер-

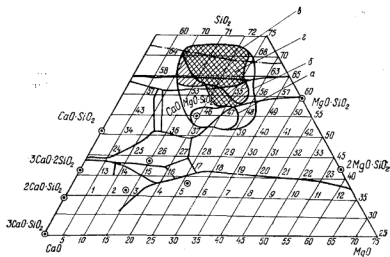


Рис. 6. Проекция областей объемнокристаллизующихся и ликвирующих стекол при 1000°C:

а — I серия; б — II серия; в — III серия; г — IV серия

хний предел кристаллизации стекол 1240—1260°C, температура деформации 800—900°C.

Петрографическое исследование показало, что в течение двух часов на начальных стадиях кристаллизации (850—950°C) образуются единичные крупные сферолиты размером 100—200 мкм. Повышение температуры до 1000°C приводит к полной кристаллизации стекла. При 1200°C происходит процесс распада сферолитовой структуры и в поле зрения микроскопа наблюдаются сноповидные короткостолбчатые кристаллические образования, имеющие волокнистую структуру.

Рост показателя преломления продуктов кристаллизации стекол от 1,618 до 1,622 при увеличении температуры обработки от 900—950 до 1000—1200°C свидетельствует о непрерывных превращениях, происходящих в кристаллической фазе. Монотонное изменение показателя преломления характерно для пироксеновых образований [1,29,30].

Рентгенофазовому анализу подвергались трехкомпонентные стекла, кристаллизованные от низких температур в электрической печи в течение 20 ч при 850, 900

и  $1000^{\circ}\text{C}$ . По окончании выдержки стекла быстро извлекались из печи и резко охлаждались, что позволяло, по-видимому, сохранить кристаллическую структуру, соответствующую заданной температуре.

В стеклах пироксенового поля (см. рис. 6) в начальный период кристаллизации при  $850^{\circ}\text{C}$  выделяется только одна и притом стабильная фаза, соответствующая полю устойчивости на диаграмме состояния  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ . Это подтверждается наличием лишь одного экзотермического эффекта на кривых ДТА при температуре  $930-960^{\circ}\text{C}$ . С повышением температуры термообработки стекол ( $900-1000^{\circ}\text{C}$ ) вид кристаллической фазы не изменяется, но интенсивность рентгеновского спектра усиливается. Это свидетельствует о том, что при  $900$  и  $1000^{\circ}\text{C}$  степень кристалличности образцов, упорядоченность, а также размер кристаллов возрастают.

В стеклах форстеритового и волластонитового полей при  $850^{\circ}\text{C}$  выпадает диопсидоподобная фаза (основные линии рентгеновского спектра 2,98; 2,50; 1,62) [97, 98] и незначительное количество фазы, соответствующей полю устойчивости системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ . При  $900$  и  $1000^{\circ}\text{C}$  количество форстерита (основные линии 2,500; 1,736; 619) в стеклах 39—41 и  $\beta$ -волластонита (основные линии 2,948; 3,273; 3,806) в стекле 51 растет, вероятно, за счет перекристаллизации диопсидоподобной фазы, о чем свидетельствует усиление линий основной фазы и заметное погасание линий диопсидоподобной фазы [97, 98].

В стеклах, составы которых расположены вблизи пограничных линий (44; 47—49; 58—62, см. рис. 5), при относительно низкой температуре ( $850^{\circ}\text{C}$ ) выпадает диопсидоподобная фаза. На рентгенограммах образцов при  $900^{\circ}\text{C}$  появляются единичные линии форстерита; интенсивность линий диопсида при этом увеличивается незначительно, по-видимому, форстерит выкристаллизовывается из остаточного стекла. При  $1000^{\circ}\text{C}$  в стеклах 58—62 выделяется в небольшом количестве  $\alpha$ -кристобалит (основные линии 4,040; 2,820; 2,482), вероятно, также из остаточной стеклофазы, обогащенной  $\text{SiO}_2$ .

На термограммах стекол 47, 60 имеется один экзотермический пик, расположенный в области  $920-930^{\circ}\text{C}$ , характеризующий выделение диопсидоподобной фазы. Отсутствие второго эффекта связано с образованием незначительного количества форстерита и наложением



этого эффекта на экзотермический эффект диопсида.

Первоначальное выделение диопсидоподобной фазы объясняется легкоплавкостью диопсида ( $1391^{\circ}\text{C}$ ), особенностью его цепочечной структуры, высокой основностью расплава [81]. По-видимому, во время протекания твердофазовых процессов в шихте формируются пироксеновые комплексы [94], которые сохраняют ближний порядок в расплаве и при быстром остывании стекла образуют упорядоченные структурные комплексы.

Диопсидоподобным образованиям, имеющим в первом приближении более упорядоченную структуру, чем матричное стекло, вероятно, значительно легче перестроиться в кристаллическую структуру по сравнению с более тугоплавкими форстеритом (стекла 47—49) или кристобалитом (стекла 58—62). Аналогичные выводы были сделаны В. А. Флоринской [65] при изучении кристаллизации стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  с помощью ИК-спектров. В стеклах 58—62 при  $1000^{\circ}\text{C}$  выделяется  $\alpha$ -кристобалит, а не тридимит, хотя указанные составы расположены в его поле. Вероятно, 20-часовой выдержки при  $1000^{\circ}\text{C}$  недостаточно для выделения тридимита [99, 100].

Была изучена также кристаллизация стекол, составы которых расположены вблизи тройных эвтектик (36, 38, 51, 52, см. рис. 5). В этих стеклах на начальных этапах кристаллизации выделяются метастабильные твердые растворы на основе двух- или трехкомпонентных соединений. По мере повышения температуры термообработки до  $1000^{\circ}\text{C}$  максимумы рентгеновских спектров все более приближаются к значениям устойчивых соединений [101].

На термограммах стекол 37, 38 при температуре  $850^{\circ}\text{C}$  имеется небольшой экзотермический эффект, свидетельствующий, вероятно, о выделении твердого раствора пироксена, из которого затем при  $930-940^{\circ}\text{C}$  выкристаллизовывается, согласно рентгенофазовому анализу, окерманит, имеющий характерные линии (2,285; 2,024; 1,760). При кристаллизации стекла 46, близкого к стехиометрическому составу диопсида, при  $850^{\circ}\text{C}$  выделяется метастабильная окерманитоподобная фаза, обогащенная СаО. Затем при  $900^{\circ}\text{C}$  обнаруживается основная стабильная диопсидовая кристаллическая фаза (линии 2,98; 2,50; 1,62), наличие которой подтверждает также

большой экзотермический пик на термограмме при температуре  $930^{\circ}\text{C}$ . При  $1000^{\circ}\text{C}$  интенсивность линий диопсида возрастает, в то время как линии метастабильных фаз ослабевают, что свидетельствует о стремлении системы перейти в стабильное состояние [101].

Изучение кристаллизации стекол подтвердило выводы работ [99, 100] о первоочередном выделении метастабильных фаз, обогащенных оксидами металлов. Исследование кристаллизации трехкомпонентных диопсидовых составов стекол 46,47 ( $\text{CaO}$  25,  $\text{MgO}$  20—25,  $\text{SiO}_2$  55, вес. %) показало, что они обладают кроме поверхностной кристаллизации объемным глушением. Остальные стекла даже при  $1100^{\circ}\text{C}$  имеют только поверхностную кристаллическую корку. Это свидетельствует о высокой кристаллизационной способности диопсидовых стекол, что согласуется с данными [9, 10].

Несоответствие между кристаллическими фазами, выделяющимися на начальных стадиях кристаллизации, и полями устойчивости на диаграмме состояния  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ , за исключением пироксенового поля, может быть объяснено различными условиями термической обработки — кристаллизацией от низких температур в случае кристаллизации и кристаллизацией из расплава, на основании которой строилась диаграмма состояния. Поэтому была изучена также очередность выделения кристаллических фаз в некоторых стеклах данной системы при кристаллизации «сверху». Стекла 26, 43, 46 были сварены в корундовых тиглях, которые после полного провара и осветления остывали вместе с печью. Особенностью продуктов кристаллизации этих стекол является то, что наряду с выкристаллизацией основной фазы, соответствующей полю устойчивости, выделяется также и диопсидоподобная фаза, за исключением стекол 43, 26, где были обнаружены только высокотемпературный  $\beta$ -воластонит и окерманит.

Выделение второй диопсидоподобной фазы при таком способе кристаллизации можно объяснить, вероятно, тем, что при медленном охлаждении расплава (в отличие от быстрой закалки при составлении диаграммы состояния) успевают развиваться процессы агрегации диопсидовых комплексов, сформированных еще в процессе твердофазовых реакций в шихте [102, 103] и сохранивших свой ближний порядок в расплаве.

## 2. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x \text{R}_2\text{O}$

По сравнению с трехкомпонентными составами щелочесодержащие стекла имеют большую кристаллизационную способность. Введение 1, 2, 3%  $\text{Li}_2\text{O}$  вызывает сплошную объемную кристаллизацию в температурном интервале 760—1000°C. Стекла с большим содержанием  $\text{Li}_2\text{O}$  агрессивны к огнеупору, поэтому дальнейшему исследованию не подвергались. Деформация литийсодержащих стекол значительно меньше деформации калиевых. Определенный интерес представляют некоторые стекла, расположенные в поле пироксена и на границе полей тридимита и кристобалита (55, 59, 60, 61, 62, см. рис. 5). Эти стекла кристаллизуются объемно с малой деформацией.

Введение  $\text{Na}_2\text{O}$  снижает начальную температуру кристаллизации по сравнению с трехкомпонентными составами стекол. При содержании 7—10%  $\text{Na}_2\text{O}$  начальная температура объемнокристаллизующихся стекол снижается от 1000—1100°C до 850—900°C. Наиболее низкую температуру начала объемной кристаллизации (850—870°C) имеют составы, содержащие  $\text{SiO}_2$  60 вес.%,  $\text{CaO}$  10—35,  $\text{MgO}$  10—25 вес.%. Эти стекла почти не деформируются в процессе кристаллизации.

Стекла, содержащие  $\text{K}_2\text{O}$ , деформируются в процессе кристаллизации в интервале температур 740—890°C, объемная кристаллизация наступает при 880—1060°C. Введение  $\text{K}_2\text{O}$  до 3% не вызывает заметных изменений кристаллизационных свойств стекол. Температура начала объемной кристаллизации 1000—1050°C. Введение 7—10%  $\text{K}_2\text{O}$  снижает температуру объемной кристаллизации стекла (880—1000°C) и уменьшает область объемнокристаллизующихся стекол.

Изучение влияния добавок щелочных окислов на кристаллизационную способность стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x \text{R}_2\text{O}$  показало, что кристаллизация калийсодержащих стекол протекает при более высоких температурах (880—1000°C), чем натриевых (850—1000°C) и литиевых (760—1000°C). Уменьшение кристаллизационной способности калиевых стекол, по-видимому, можно объяснить тем, что катион калия имеет относительно большой эффективный радиус (1,33Å), что затрудняет

изоморфное замещение его в элементарной ячейке диоксида, в которой расстояние  $\text{Si—O}=1,6\text{\AA}$ , а среднее расстояние между ионами кислорода  $2,61\text{\AA}$  [36].

Стекла в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+x\text{R}_2\text{O}$  имеют лучшие, по сравнению с трехкомпонентными составами, выработочные свойства; температура верхнего предела кристаллизации при введении 3%  $\text{Li}_2\text{O}$  и 5 и 7%  $\text{Na}_2\text{O}$  снижается на  $60^\circ\text{C}$  и составляет  $1180\text{—}1190^\circ\text{C}$ .

Введение 1—2%  $\text{Na}_2\text{O}$  незначительно расширяет область кристаллизующихся стекол, температура верхнего предела кристаллизации  $1220\text{—}1250^\circ\text{C}$ . Повышение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  до 10% резко увеличивает поле объемно-кристаллизующихся стекол.

Значительный интерес для последующей кристаллизации представляют составы 53, 59, 60, 61, 65, 66, 67 (см. рис. 6, б). Продукты кристаллизации этих составов мелкокристалличны (0,5—1 мкм) и в условиях эксперимента почти не деформируются, имеют войлокообразную структуру, которая придает образцам повышенные прочностные качества.

Наиболее характерные составы стекол, содержащие 7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , были исследованы с помощью дифференциально-термического анализа. Основные экзотермические пики на кривых ДТА лежат в области  $845\text{—}890^\circ\text{C}$ , т. е. на  $80\text{—}120^\circ\text{C}$  ниже по сравнению со стеклами первой серии, поскольку натрийсодержащие стекла имеют небольшую вязкость, более высокую основность расплава и большую склонность к кристаллизации.

Результаты рентгенофазового анализа стекол, прошедших 20-часовую тепловую обработку при  $1000^\circ\text{C}$ , показывают, что у большинства натрийсодержащих стекол выкристаллизовывается диоксидоподобная фаза [101]. В стеклах 37, 39 и 51 выделяется кристаллическая фаза, соответствующая полю устойчивости на диаграмме состояния  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ .

Составы 43, 51, 52, расположенные в поле высокотемпературного твердого раствора  $\text{CaSiO}_3$ , а также в окерманитовом поле, являются наиболее легкоплавкими [42, 43].

Стекла системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+x\text{Na}_2\text{O}$  обладают более высокой кристаллизационной способностью, чем трехкомпонентные составы. При введении 7%  $\text{Na}_2\text{O}$  в продуктах кристаллизации обнаруживается пироксеновая фаза почти во всех случаях (кроме наиболее низкоплав-

ких высококальциевых составов полей волластонита и окерманита) независимо от поля, где находится состав.

Это, по-видимому, можно объяснить тем, что щелочные компоненты уменьшают вязкость расплава и способствуют диффузионным процессам, обеспечивающим формирование предзародышевых структурных группировок в расплаве [86, 87]. Катион натрия, имея высокую диффузионную способность, изоморфно входит в диопсидоподобные структурные группы продуктов кристаллизации стекла. Таким образом, в составах  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + x\text{Na}_2\text{O}$  имеются благоприятные условия для изоморфизма, что способствует активной кристаллизации щелочесодержащих составов стекол с выделением пироксеновой кристаллической фазы.

### 3. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + y\text{Al}_2\text{O}_3$

Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в трехкомпонентные составы стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  существенно не влияет на характер их кристаллизации. Стекла кристаллизуются с поверхности при  $1000—1200^\circ\text{C}$ , образуя пленку, а затем корку из крупных, перпендикулярно ориентированных к поверхности кристаллов, показатель преломления которых 1,622. Подобная картина кристаллизации стекол, близких по составу к диопсиду, наблюдалась также в работе [16].

Стекла, как правило, оплавлены, так как деформация наступает при более низких температурах ( $800—850^\circ\text{C}$ ), чем кристаллизация ( $1000—1200^\circ\text{C}$ ). Исследование продуктов градиентной кристаллизации стекол показало, что чем выше содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , тем выше температура начала кристаллизации стекол. При содержании 5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  температура начала кристаллизации  $850—900^\circ\text{C}$ , введение 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает ее на  $70—80^\circ\text{C}$ . Составы, содержащие 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , кристаллизуются при  $1100—1200^\circ\text{C}$ . Температура верхнего предела кристаллизации  $1150—1200^\circ\text{C}$ . При введении 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается наибольшее поле стеклообразования и улучшаются технологические свойства стекла.

Пониженная кристаллизационная способность алюминийсодержащих стекол объясняется повышением вязкости расплава по сравнению с трехкомпонентными составами, способностью катиона алюминия к образованию сложных пространственных структур, свойственных стек-

лообразному состоянию [68, 79], а также неблагоприятными условиями изоморфизма пироксенов при введении трехзарядного катиона алюминия [29, 30] без параллельного введения однозарядного катиона. При введении одного алюминия не удовлетворяется электростатический баланс решетки, поэтому алюминийсодержащие бесщелочные пироксены как самостоятельные минералы в природе не образуются [29]. Одновременное введение алюминия и натрия благоприятно сочетается при изоморфной замене в пироксене. В указанной системе не получены составы, на основе которых могут быть разработаны ситаллы.

#### 4. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x \text{Na}_2\text{O}, y \text{Al}_2\text{O}_3)$

Исследование продуктов градиентной кристаллизации стекол (см. рис. 6, в) показало, что все составы кристаллизуются с поверхности в интервале температур 1060—1220°C, температура верхнего предела кристаллизации 1160—1220°C.

При меньшем содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  температура большинства кристаллизующихся стекол снижается до 1000—1200°C. Стекла с повышенной концентрацией  $\text{Na}_2\text{O}$  кристаллизуются преимущественно при 900—950°C. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижает основность стекла [68, 79], повышает концентрацию стеклообразователя и увеличивает вязкость расплава [94], в результате чего затрудняются диффузионные процессы и уменьшается кристаллизационная активность стекол [99, 100].

Наиболее интенсивная кристаллизация протекает при температуре 900—1000°C. Эта область располагается в пределах составов:  $\text{CaO}$  10—25;  $\text{MgO}$  10—30;  $\text{SiO}_2$  55—70 вес.%, содержащих 7 вес.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 7 вес.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При температуре 870—920°C в стеклах образуется кристаллическая корка, а затем наступает объемное гашение. В стеклах 66, 67, расположенных на границе области расщепления (см. рис. 6, в), отчетливо видны ликвационные капли размером 0,1—0,2 мкм.

Стекла 59, 60, 61, составы которых расположены рядом с областью двух несмешивающихся жидкостей (см. рис. 6, в), имеют большое количество мелких ликвационных капель размером 0,05—0,08 мкм. В стеклах 52—55, 45, 39 количество и размеры ликвационных капель резко

уменьшаются по мере удаления состава стекла от отмеченной на диаграмме состояния  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  области ликвации. Следовательно, область ликвирующих стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  при усложнении их состава добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  значительно расширяется, охватывая поле пироксенового твердого раствора. По-видимому, метастабильная ликвация распространяется за пределы линии, ограничивающей в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  область ликвации. Это дает основание полагать, что явления ликвации и кристаллизации развиваются в указанных стеклах как самостоятельные фазовые процессы [57—59].

Исследование кристаллизационных и ликвационных явлений показало, что разработку составов стеклокристаллических материалов целесообразно вести на основе стекол 59—62, 65—67, которые ограничены составами  $\text{CaO}$  10—25;  $\text{MgO}$  10—25;  $\text{SiO}_2$  65—70 вес. %. Экзотермические эффекты на кривых ДТА указанных стекол лежат в области 870—950°C.

Стекла системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (7\% \text{ Na}_2\text{O}, 7\% \text{ Al}_2\text{O}_3)$  кристаллизуются при температурах более высоких, чем щелочесодержащие составы, и более низких, чем алюминийсодержащие.

Указанные составы не агрессивны к огнеупору, имеют достаточно длинный интервал формовочной вязкости и могут вырабатываться методами прессования, прокатки, вытягивания и центробежного литья. Составы 55, 60, 61, 65—67 активно ликвируют, что весьма желательно для получения на их основе ситаллов.

Рентгенофазовым анализом в стеклах, прошедших 20-часовую термообработку при 1000°C, обнаруживается диопсидоподобная фаза, за исключением стекол 43 и 51, которые расположены в поле высокотемпературного твердого раствора  $\text{CaSiO}_3$  и в которых выкристаллизовывается твердый раствор  $\beta$ -воластонита.

Таким образом, совместное введение в трехкомпонентные стекла системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  окислов натрия и алюминия вызывает расширение области составов, в которых выкристаллизовывается диопсидоподобная кристаллическая фаза.

Исследование продуктов кристаллизации стекол указанной системы показало, что стекла, имеющие близкое к диопсиду соотношение окислов, располагаются в области составов:  $\text{CaO}$  10—25;  $\text{MgO}$  10—30;  $\text{SiO}_2$  55—70

вес. %, а составы, содержащие 7%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , более интенсивно кристаллизуются при 900—950°C с минимальной деформацией по сравнению с остальными составами стекол.

Составы 46, 53, 60, 61, 66, 67 кристаллизуются при более низких температурах (870—890°C), чем остальные составы указанной области. Причем температура их кристаллизации ниже температуры деформации (970—990°C), что исключает опасность изменения конфигурации изделий в процессе термообработки. Эти составы лежат в пределах  $\text{CaO}$  10—25;  $\text{MgO}$  10—25;  $\text{SiO}_2$  55—70 вес. % (см. рис. 6). Верхний предел кристаллизации стекол указанной области составов (1190—1210°C) позволит вести формовку изделий, не опасаясь кристаллизации в процессе выработки.

### 5. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x \text{Na}_2\text{O}, y \text{Al}_2\text{O}_3, z \text{Fe}_2\text{O}_3)$

Большинство образцов кристаллизуется с поверхности в интервале температур 980—1210°C. Температура верхнего предела кристаллизации 1150—1210°C. Увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  способствует процессу объемной кристаллизации стекол до определенного значения полуторных окислов (5 и 7 вес. %), затем кристаллизационная способность стекол снижается. Таким образом, суммарное действие полуторных окислов оказывается более сильным, чем влияние одного щелочного компонента.

Увеличение содержания полуторных окислов затормаживает процесс объемной кристаллизации стекол. Следовательно, для получения стекол с наибольшей кристаллизационной способностью количество дополнительно вводимых  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  не должно превышать 7 и 5% соответственно.

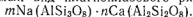
Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации указанных стекол показал, что независимо от положения составов стекол в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  почти во всех случаях преимущественной фазой является диопсидоподобная. Прослеживаются лишь единичные линии слабой интенсивности, характерные для анортита, альбита, и линии  $\beta$ -воластонита [97, 98].

В результате кристаллохимических особенностей своей структуры диопсид способен к изоморфизму в широком диапазоне составов; при этом образуется твердый



раствор предполагаемого типа  $m\text{CaSi}_2\text{O}_6 \cdot n\text{MgSi}_2\text{O}_6 \cdot p\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 \cdot r\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$ , в состав которого могут входить комплексы  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$  и  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$  [1—10].

При концентрации свыше 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 7%  $\text{Na}_2\text{O}$  формируется вторая фаза, плагиноклазовая, которая имеет пониженную кристаллизационную способность в результате более сложной структуры каркасного типа по сравнению с пироксеновой фазой, обладающей цепочечной структурой простого кристаллографического мотива. Предполагаемый вид плагиноклазового ряда



Таким образом, исследование кристаллизационной способности стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  показало, что в процессе кристаллизации формируются твердые растворы пироксена и частично  $\beta$ -волластонита и плагиноклаза, которые образуют наиболее полнокристаллическую структуру.

По стимулирующему действию добавок на кристаллизацию шестикомпонентных составов стекол изучаемой системы может быть составлен следующий ряд:  $\text{Na}_2\text{O} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Область составов, обладающих минимальной деформацией, относительно низкой температурой начала объемной кристаллизации (900—950°C) и верхним пределом температуры кристаллизации (1200—1220°C), ограничена составами:  $\text{CaO}$  10—25;  $\text{MgO}$  10—30;  $\text{SiO}_2$  55—70 вес.%, содержащими 7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . В указанный участок системы проектируются стекла 53—55, 59—62, 65—67 (см. рис. 6).

Электронная микроскопия указанных стекол показала, что они в значительной степени склонны к ликвации. Составы, расположенные вблизи области расслоения в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ , ликвируют более активно, чем составы, удаленные от ликвационного участка системы. Продукты кристаллизации стекол имеют мономинеральную пироксеновую фазу и достаточно крупнозернистую структуру (3—5 мкм) сферолитового характера.

Следует подчеркнуть, что составы стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (7\% \text{Na}_2\text{O}, 7\% \text{Al}_2\text{O}_3)$  (см. рис. 6, б, в) проектируются в ту же часть системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ , где располагаются составы стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (7\% \text{Na}_2\text{O}, 7\% \text{Al}_2\text{O}_3, 5\% \text{Fe}_2\text{O}_3)$  (рис. 6, в, г), обладающие комплексом удовлетворительных свойств. В обоих случаях комплексом лучших свойств обладают со-

ставы 65—67, проектируемые в область границы ликвации; и составы 60, 61, располагающиеся за пределами ликвационной области системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ . В ту же центральную часть системы проектируются трехкомпонентные составы 46, 47 I серии (см. рис. 6, а), дающие объемное глушение и лежащие в ряду твердых растворов, а также большинство составов системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O})$  II серии, обладающих повышенными кристаллизационными свойствами. Кристаллическая фаза — пироксен сложного состава.

Изучение продуктов кристаллизации стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3, z\text{Fe}_2\text{O}_3)$  позволило найти оптимальную область составов стекол:  $\text{CaO}$  10—20;  $\text{MgO}$  10—25;  $\text{SiO}_2$  65—70 вес. %, содержащих 7%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с удовлетворительными технологическими и кристаллизационными свойствами. Температура начала кристаллизации 900—920°C, деформаций 980—1000°C, верхнего предела кристаллизации 1200—1220°C, стекла способны к ликвации.

В составах указанной области выделяется одна кристаллическая фаза — пироксеновый твердый раствор со структурой диопсида, что позволяет получить на их основе мономинеральный пироксеновый стеклокристаллический продукт. Комплексом наилучших технологических, кристаллизационных и ликвационных свойств обладают составы 60, 61, 65—67, которые исследовались нами в дальнейшем для разработки оптимальных составов пироксеновых ситаллов на основе нерудных ископаемых, содержащих окислы железа.

## Глава V

### СТИМУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ

Для получения ситаллов наряду с выбором состава исходного стекла большое значение имеет выбор стимулятора кристаллизации и его количества.

Стимулятор кристаллизации играет роль не только зародышеобразователя кристаллических центров, способствующих в дальнейшем гетерогенной кристаллизации стекла. В ряде случаев образуются промежуточные метастабильные фазы, в формировании которых участвуют стимулирующие добавки. В дальнейшем метастабильные фазы способствуют формированию основной кристалли-

ческой фазы. Особое значение стимуляторы кристаллизации приобретают при сообщении системе способности к расслаиванию [56—59].

Выбор соответствующего вида стимулятора кристаллизации обуславливается энергией активации при образовании центров кристаллизации из расплава, степенью растворимости в расплаве, диффузионной способностью, поверхностной энергией, способностью к экранированию, устойчивостью в расплаве при высокой температуре, тугоплавкостью, склонностью к изоморфизму и участию в формировании промежуточных кристаллических фаз.

Механизм действия отдельных стимуляторов кристаллизации различен и определяется видом стимулятора, составом стекла, его «тепловой историей», условиями термообработки и другими факторами.

Металлические стимуляторы кристаллизации (Au, Cu, Pd, Ag, Pt) образуют коллоидные центры будущих кристаллов основной фазы. Эти стимуляторы растворяются в стекле при высоких температурах, а затем выкристаллизовываются при охлаждении стекла или при его термообработке [21, 104, 105].

Действие окислов титана, циркония, фосфора, цинка, хрома, церия, никеля, ванадия, олова, сурьмы, молибдена, вольфрама, тантала, ниобия и других стимуляторов окисного типа различно в каждом отдельном случае [21]. Одни из них способствуют микрорасслаиванию стекла, другие образуют нерастворимые примеси, третьи участвуют в формировании промежуточных кристаллических фаз.

Фториды кальция, магния, натрия, алюминия, криолит, кремнефтористый натрий и другие фтористые соединения вызывают преимущественно микрорасслаивание стекла и формирование кристаллических фторидов в процессе термообработки стекла.

Сульфиды железа, цинка, марганца, кадмия, меди, некоторые сульфаты, хлориды, сульфоселениды образуют в восстановительной среде центры, стимулирующие кристаллизацию основной фазы.

Нами рассмотрены и исследованы наиболее часто применяемые и дешевые стимуляторы кристаллизации (соединения фтора, титана, фосфора, хрома, циркония). Опробированы также окислы тугоплавких металлов (V, W, Cr, Ti, Mo, Zr) и некоторые сульфиды.

Стимуляторы кристаллизации вводились в стекла оптимальной области составов IV (55, 50, 61, 65—67) и V

серий (60, 61, 65—67) сверх 100%. Стекла варились по указанному ранее режиму и подвергались градиентной кристаллизации в интервале 400—1200°C, а некоторые из них — термообработке по специальным режимам.

Сравнительная оценка кристаллизационной способности стекол, содержащих различные стимуляторы кристаллизации, производилась, кроме визуального наблюдения, с помощью рентгенофазового анализа и петрографического метода исследования. Кроме действия стимулирующей добавки выяснена роль ликвации на примере ликвирующего и неликвирующего состава.

**Фториды.** Роль фторидов [106] в процессе стеклообразования и кристаллизации весьма сложна. Фториды разрыхляют кристаллическую структуру силикатов, образуют легкоплавкие эвтектики и твердые растворы [41—43], выкристаллизовываются в виде мельчайших кристалликов и вызывают ликвационные явления, обладают сублимацией, диссоциируют, улетучиваются.

Действие фтора на реагирующие компоненты проявляется еще до появления жидкой фазы. Ускорение процесса силикато- и стеклообразования во фторсодержащих составах вызвано тем, что фториды с углекислыми солями щелочных металлов образуют твердые растворы, температура плавления которых значительно ниже температуры плавления шихты [107—110]. Введение 4%  $\text{CaF}_2$  в стекольную шихту простого состава снижает температуру плавления на 140°C и сокращает время стеклообразования в два раза.

Летучесть фторидов влияет на степень заглушенности стекол и эмалей и зависит от их состава и вида фторида [111]. Следовательно, степень летучести фторидов влияет также на ход процесса стимулированной кристаллизации стекол. У эмалей основных составов летучесть фтора ниже, чем у кислых. По степени улетучивания фториды можно расположить в ряд:



Среднее улетучивание фторидов составляет 12—15, а иногда 40—66%. Механизм улетучивания определяется в числе других факторов видом фтористого соединения. Улетучивание  $\text{NaF}$  и  $\text{AlF}_3$  представляет собой процесс простой сублимации: из  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  улетучивается  $\text{SiF}_4$ , из криолита —  $\text{F}_2$  и  $\text{NaF}$ .

Фториды активно улетучиваются в начальный период

варки стекла, а затем улетучивание становится менее интенсивным. Степень улетучивания фторидов зависит от условий варки, освещения, выработки, времени пребывания стекла в печи.

Механизм действия фторидов в стеклах весьма сложный. В процессе нагревания происходит взаимное замещение ионов фтора и кислорода в кремнекислородном каркасе стекла вследствие равенства их радиусов (1,32 и 1,33 Å) [112]. С повышением температуры фтор активно внедряется в структуру стекла и при низких температурах замещается кислородом. Ионы фтора присутствуют в стекле в двух или более видах, один из которых является стеклообразователем, а второй — модификатором. Ионы-стеклообразователи обнаруживают меньшую склонность к образованию кристаллов фторидов, чем ионы-модификаторы. В результате внедрения фтора в кремнекислородный каркас ослабляются связи и снижается температура варки, размягчения и вязкость стекла [21, 94, 112], что способствует кристаллизации [100]. При быстром охлаждении этот процесс протекает не полностью [113], в результате чего происходит метастабильная ликвация.

Ликвацию фторсодержащих стекол можно рассматривать с позиций экранирования [84, 114]. В результате слабой экранирующей способности ионов фтора (по сравнению с ионами кислорода) ионы кальция, магния, алюминия и кремния, обладающие сильными зарядами, экранируются ионом  $O^{2-}$ , оставляя ион  $F^-$  иону  $Na^+$ . Поэтому в стекле образуются обогащенные NaF микроучастки, что приводит в итоге к кристаллизации NaF [115—116].

Можно также рассматривать взаимную замену фтора и кислорода с позиций поляризующего действия катионов. В результате большого заряда и малого радиуса ионы кремния обладают сильным поляризующим действием, а ионы кислорода — относительно высокой поляризуемостью (коэффициент поляризации  $2,76 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$ ). Поляризацией ионов кремния ионами кислорода можно пренебречь ввиду крайне низкой поляризуемости ионов кремния ( $0,043 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3$ ). Поэтому ионы фтора, выталкиваемые из координационной сферы иона кремния, переходят в координационные сферы других катионов (щелочных и щелочноземельных). Этот переход происходит от катионов с большим поляризующим действием к катионам с малым поляризующим действием.

В результате все катионы в охлажденном стекле экранируются анионами  $F^-$  и  $O^{2-}$ . В этих участках образуются структурные группировки фторидов щелочных и щелочноземельных металлов микроскопических размеров. Смешанные фториды возникают в результате того, что ионы фтора находятся в координационных сферах нескольких катионов. Образованию фторидов способствует также относительно высокая электроотрицательность фтора.

При распределении ионов фтора по катионам следует учитывать также кислотно-основное состояние системы. С увеличением в стекле щелочных и щелочноземельных катионов со слабыми связями  $Me-O$  [21] и высокой степенью ионности связей [79] увеличивается количество свободных кислорода при постоянном количестве фтора и возрастает растворимость фтора. С другой стороны, в результате снижения вязкости таких стекол облегчается переход фтора из координационной сферы кремния в координационную сферу других катионов, что способствует выделению фторидов.

Составы, неодинаковые по содержанию  $CaO$ , кристаллизуются по-разному в результате различной концентрации  $O^{2-}$  [113]. Для образования кристаллов фторида нужно, чтобы концентрация свободных ионов  $F^-$  превышала предел растворимости их в стекле, а концентрация свободных ионов  $O^{2-}$  была минимальной. При достаточном количестве свободных  $O^{2-}$ , обладающих большей экранирующей способностью, чем ионы  $F^-$ , этого может не произойти, что согласуется с данными работ [117—119]. Оба эти условия можно выполнить только при достаточной концентрации в стекле сильных катионов  $Si^{4+}$ , поскольку повышение степени экранирования их уменьшает возможность замещения ионов  $O^{2-}$  в группе  $SiO_4$  на ионы  $F^-$ , благодаря чему увеличивается концентрация свободных ионов фтора и вероятность экранирования ими слабых катионов  $Ca^{2+}$ .

Стимулирующее действие фторидов при кристаллизации стекол объясняется также тем, что они способствуют увеличению дисперсности каплеобразных микрофаз, возникающих при расслоении стекла. Это происходит потому, что фтор, хотя и способен частично замещать кислород, тем не менее, вследствие своей одновалентности, не может служить соединительным мостиком между двумя

тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ , в результате чего увеличивается подвижность других модификаторов стекла и степень расслоения.

Для исследования влияния фтора на кристаллизацию выбранных пятикомпонентных составов стекол IV серии вводили 2, 4, 6 вес. %  $\text{NaF}$ . Введение фтора снижает температуру варки стекла на 30—50°C. Стекла, содержащие 4—5% фтора, слегка опалесцируют, при содержании 6% фтора при медленном охлаждении полностью становятся заглущенными. При исследовании градиентной кристаллизации фторсодержащих стекол обнаружено, что кристаллизации предшествовала опалесценция. Все стекла, содержащие более 2% фтора, кристаллизуются объемно без деформации образцов, интервал интенсивной кристаллизации 760—860°C. Увеличение содержания фтора в стекле приводит к интенсификации кристаллизации и уменьшению температуры верхнего предела кристаллизации (1150—1190°C) по сравнению со стеклами, не содержащими фтор (1190—1220°C).

Введение F (5—5,5 вес. %) в оптимальные составы IV серии и (0,7—1,0 вес. %) в оптимальные составы V серии вызывает объемную однородную мелкую (размеры кристаллов  $\sim 1$  мкм) кристаллизацию пироксеновой фазы без деформации образцов. Температурный интервал интенсивной кристаллизации этих стекол лежит в области 760—850°C, т. е. на 100—150°C ниже, чем для нестимулированных составов. Остальные стимуляторы кристаллизации почти не изменяют характер стимулированной кристаллизации стекол по сравнению с нестимулированными составами. Стекло, стимулированное  $\text{CaF}_2$ , имеет войлокообразную тонкокристаллическую структуру. Размеры кристаллов в поперечнике менее 1 мкм.

Рентгенофазовым анализом в продуктах кристаллизации стекол фиксируется диопсидоподобный твердый раствор.

Образцы стекол V серии, стимулированные фтором, объемно кристаллизуются, не деформируются, размеры кристаллов в большинстве случаев около 1 мкм. Наиболее плотную структуру имеют составы 55, 66, 67. Поэтому фтор был выбран нами в качестве стимулятора кристаллизации для оптимальных составов стекол V серии.

*Двуокись титана.* Двуокись титана вводилась в количестве 5—20% [21, 105, 120], но не менее 3%, так как при

малом содержании кристаллизация стекла начинается с поверхности.

Обобщая многочисленные работы по двуокиси титана как стимулятора кристаллизации, Н. М. Павлушкин [21] указывает, что его действие весьма сложно и проявляется кроме образования центров кристаллизации в ликвиции [121—124], так как титан имеет высокий заряд и достаточно большую силу поля.

Рассмотрена несмешиваемость в силикатных расплавах, содержащих  $\text{TiO}_2$ , с точки зрения теории экранирования катионов  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Ti}^{4+}$  анионами кислорода. Меньший ион  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r=0,41\text{\AA}$ ) экранируется четырьмя ионами кислорода; больший ион  $\text{Ti}^{4+}$  ( $r=0,68\text{\AA}$ ) требует шестерной координации [84, 106].

В отличие от  $\text{SiO}_2$  двуокись титана обладает дефектной структурой, имеющей вакантные места анионов. Это способствует диспропорции сил связей и снижает энергию активации нуклеации. Поэтому титансодержащая фаза выделяется с образованием большого числа мельчайших группировок.

По данным работы [79], комплексы четырехкоординированного титана  $\text{TiO}_4$  имеют весьма близкие энергетические и кристаллохимические характеристики с комплексами  $\text{SiO}_4$ : электроотрицательность 1,42 и 1,43 ионность связи  $\text{Me}-\text{O}$  50 и 48%, радиусы комплексов 1,80 и 1,83 $\text{\AA}$ . Титан, находящийся в шестерной координации, имеет с  $\text{Si}^{4+}$  близкие электроотрицательности (15,95 и 16,41), ионности связи  $\text{Me}-\text{O}$  (67 и 65%) и радиусы (0,69 и 0,51 $\text{\AA}$ ). По данным работы [21], шестикоординированный титан имеет энергию диссоциации окисла 435, а энергию связи  $\text{Me}-\text{O}$  73 ккал.

Энергетические и кристаллохимические характеристики титана показывают, что он в большей степени является стеклообразователем, чем компонентом, способным к образованию кристаллических структур.

Таким образом, стимулирующее действие шестикоординированного титана сводится в основном к образованию диспергированных ликвиационных областей, а не центров кристаллизации.

По данным работы [125], при кристаллизации стекла системы  $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$  каталитическое действие  $\text{TiO}_2$  заключается в образовании изотропных облас-



тей — эмульсий, которые весьма неустойчивы и легко кристаллизуются, размеры частиц 57—210 Å. Стекло содержит эмульсионную фазу еще до тепловой обработки. Это мнение подтверждено также работой [126].

Мнения исследователей в области стимулирующего действия  $\text{TiO}_2$  на кристаллизацию стекла весьма различны. Предполагается, что в процессе нагревания сподуменного стекла происходит переход титана из четверной координации в шестерную с выделением стеклообразных группировок из сочлененных октаэдров  $\text{TiO}_6$ ; создается дефицит кислорода, который может быть покрыт за счет изменения координации алюминия или лития, встраивающихся в титансодержащую сферу. Сочлененные октаэдры  $\text{TiO}_6$  могут создавать центры кристаллизации из рутила или других соединений титана [21]. Однако, по данным работы [121], в стеклах аналогичных составов не обнаружено характерных для рутила структурных группировок.

Полиминеральность кристаллических фаз, формируемых в процессе кристаллизации титансодержащих стекол, и дисперсность продуктов кристаллизации дают основание полагать, что кристаллизация носит эвтектический характер. В выбранную область составов IV и V серий вводилось 2, 4, 6, 8, 10, 12 вес. % (сверх 100%)  $\text{TiO}_2$ . Введение 2 и 4%  $\text{TiO}_2$  не изменяет температуру варки стекла (1460—1470°C) по сравнению с составами, не содержащими  $\text{TiO}_2$ ; температурный интервал кристаллизации стекол снижается до 950—980°C (для исходных составов 1210—1220°C). При содержании 6 и 10%  $\text{TiO}_2$  температура варки стекла снижается на 20—40°C, интервал кристаллизации соответствует 890—930°C.

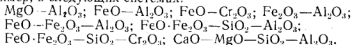
Изучение кристаллизации стекол, содержащих 4, 6, 8, 10%  $\text{TiO}_2$ , показало, что кристаллизация начинается с поверхности и затем распространяется в глубину образца. При микроскопическом исследовании продуктов кристаллизации титансодержащих стекол установлен средний показатель преломления  $n_D = 1,667$  и угол погасания 30°, близкие к пироксену. Рентгенофазовым анализом в продуктах кристаллизации обнаруживается пироксеновая кристаллическая фаза. Исследование показало, что  $\text{TiO}_2$  не является эффективным стимулятором кристаллизации для пироксеновых составов стекол.

*Оксид хрома.* Оксид хрома [127, 128] широко применяется в качестве стимулятора кристаллизации в камне-

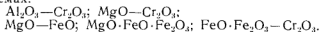
литейном производстве [25—31] для получения стеклокристаллических материалов из медных шлаков [129] и алюмосиликатных стекол [21, 105].

Оксид хрома, по мнению автора работы [21], способствует образованию хромоокислородных группировок, которые выделяются из стекла в виде обогащенных хромом фаз. Активная способность присоединять к себе ионы кислорода обусловлена большой силой поля шестивалентного хрома, который является более устойчивым, чем трехвалентный.

Наиболее характерными хромсодержащими фазами являются шпинелиды [41—43], которые образуются, например, в следующих системах:



Ряды твердых растворов шпинелидов имеются в системах:



Образование шпинелидов и их твердых растворов объясняется близостью энергетических и кристаллохимических параметров комплексов  $\text{AlO}_4$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{FeO}_4$  (электроотрицательность 1,23; 1,39; 1,40; координация IV; ионность связи  $\text{Me}-\text{O}$  69; 55,53%; радиус 1,92; 1,92; 1,93 Å) и катионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  (координация VI; ионность связи 88, 80, 79, 69%; радиус 0,77; 0,62; 0,83; 0,73; 0,72 Å) [79, 130].

Одной из важных особенностей шпинелидов, как указывается в работах [131, 132], является легкость образования между ними твердых растворов замещения, обусловленных сходством параметров решеток различных шпинелей. Установлена неограниченная взаимная растворимость кристаллических  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgCrO}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{CrO}_4$ . Алюминаты, имеющие решетку шпинелей, обладают также неограниченной растворимостью в шпинелидах. Хромиты образуют твердые растворы с ферритами. Наиболее важными компонентами шпинелидов являются оксиды  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Установлено [132], что при образовании шпинелидов происходит значительная деформация элементарной ячейки, вследствие чего фактический размер ребра элементарного куба решетки шпинелида, имеющего размер

8—8,6 Å, меньше на 6—8% вычисленного. Между минералами, образующими твердые растворы, происходит непрерывный обмен веществ, в результате чего их состав и свойства непрерывно и монотонно изменяются [1]. В этом случае фазовые диаграммы имеют малое значение, так как продукты взаимодействия представляют собой метастабильные образования.

По данным работы [116],  $\gamma$ -фаза многих полуторных окислов ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) обладает близкой к шпинели структурой и легко образует с ней твердые растворы. Следует подчеркнуть, что катионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , обладающие малыми ионными радиусами (0,62 и 0,73 Å), имеют более высокую подвижность при диффузии в твердой фазе, чем другие трехвалентные катионы. Хромиты обладают гораздо большей подвижностью при высоких температурах, чем алюминаты.

Среднее содержание в них  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  составляет 1,19%, что свидетельствует об ограниченной растворимости его в пироксенах. В стеклах состава  $\text{CaO—MgO—Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  кроме пироксенового минерала обнаружена хромовая шпинель [1]. По-видимому, хром замещает магний, эквивалентные ему количества алюминия становятся на место кремния, а избыточные — распределяются между четверной и шестерной координациями. При выделении пироксена из малощелочных стекол ионы  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в шестерной координации. В продуктах кристаллизации бесщелочных пироксенов трехвалентные элементы, в том числе  $\text{Cr}^{3+}$ , при растворении в диопсиде размещаются в положении магния (шестерная координация) и в положении кремния (четверная координация); при этом соблюдается электростатический баланс валентности. Однако содержание замещающих кремний трехвалентных катионов не должно превышать 25% [1].

Согласно работе [133], оптимальное количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обеспечивающее наиболее тонкую объемную кристаллизацию стекол составов  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO}$ , составляет 0,4—1,2%. Не исключена возможность, что образованию центров кристаллизации способствуют труднорастворимые частицы окислов хрома в стекле, температура плавления которых 1990°C. Устойчивая модификация окиси хрома имеет объемно-центрированную кубическую решетку простой геометрии, что также способствует выделению кристаллов шпинелидов.

Образование шпинели происходит в железосодержащих стеклах [95]. В стеклах, не содержащих окислов железа, частицы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , присутствующие в стекле, выступают самостоятельно как центрообразователи, которые при повышенных температурах способствуют объемной кристаллизации стекла. Авторы работы [134] считают, что оптимальное количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  для стекол пироксеновых составов составляет 0,75—1%. Существенное значение имеет дисперсионное состояние хрома.

Оксид хрома вводился в оптимальные составы стекол IV, V серий в количествах 0,5; 0,6; 0,7; 1,0; 1,5 вес. % сверх 100%. Введение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в указанных количествах не оказывает существенного влияния на процесс стеклования.

Стекла IV серии, содержащие около 1%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , кристаллизуются с поверхности при 850—870°C с образованием единичных сферолитов диаметром 10—20 мкм; деформируются при 850—930°C и имеют внутри образцов пустоты. Сплошная кристаллизация наблюдается при 900—950°C. В продуктах кристаллизации обнаружена мономинеральная фаза — пироксеновый твердый раствор.

При повышении температуры до 1000°C размеры сферолитов увеличиваются до 40 мкм, а затем они распадаются. Поэтому для стекол IV серии оксид хрома не является эффективным стимулятором кристаллизации.

Введение этого же количества окиси хрома (около 1%) в железосодержащие оптимальные составы стекол V серии вызывает объемную кристаллизацию без деформации в интервале температур 820—850°C. Степень кристаллизации образцов различная, продукты кристаллизации имеют плотную структуру без раковин и трещин. Оксид хрома является весьма активным стимулятором кристаллизации для железосодержащих составов V серии.

Стимулирующее действие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  проверено нами также на пироксеновых составах, синтезированных на основе нерудных ископаемых. Эффективная стимулирующая роль  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  полностью подтвердилась. Поэтому оксид хрома была принята нами в качестве стимулятора кристаллизации для железосодержащих оптимальных составов стекол V серии. Наиболее полную и микрокристаллическую структуру имеет состав 67 (см. рис. 6). Опти-

мальное количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  устанавливалось экспериментальным путем.

**Фосфорный ангидрид.** Н. М. Павлушкин [21] указывает, что  $\text{P}_2\text{O}_5$  разрывает связи  $\text{Si—O—Si}$ , образуя при этом фосфорсодержащие группировки. Эти группировки вызывают ликвацию стекла, способствующую процессу его кристаллизации. Ликвацию фосфорсодержащих стекол Макмиллан [105] объясняет тем, что  $\text{P}^{5+}$  присуща тетраэдрическая координация.

Нами вводилось 0,5—6 вес. %  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; оптимальное количество 3%. Стремление фосфорсодержащего стекла к ликвации ослабляется при введении  $\text{Al}^{3+}$ , который вместе с  $\text{P}^{5+}$  образует устойчивые группировки. При совместном введении катионов  $\text{P}^{5+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  создаются условия для электронейтральности.

Образование таких группировок обусловлено, по-видимому, близостью энергетических параметров фосфора и алюминия (энергия диссоциации оксида 442 и 402—317 ккал; энергия связи  $\text{Me—O}$  111—88 и 101—79 ккал; радиус 0,50 и 0,34 Å соответственно) [21].

Указанные энергетические параметры свидетельствуют о том, что фосфор и алюминий являются стеклообразователями и образуют сложные пространственные группировки  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{PO}_4]$ , характерные для стеклообразного состояния.

При введении в экспериментальные стекла  $\text{P}_2\text{O}_5$  через  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  в количестве 2,4 и 6 вес. % кристаллизация наступает при 1430—1470°C, т. е. на 20—30° ниже по сравнению с исходными. Температура верхнего предела кристаллизации снижается и составляет 1190—1210 вместо 1210—1220°C для стекол, не содержащих фосфора. Установлено, что во всех случаях фиксируется диопсидоподобная кристаллическая фаза.

Стекла, содержащие окислы молибдена, кадмия, вольфрама и хрома кристаллизуются с образованием длиноволокнистых (длина волокна до 80 мкм, сечение 1 мкм) индивидов. Все остальные стимуляторы кристаллизации вызывают образование кристаллических индивидов сферолитового вида (диаметр сферолитов 10—40 мкм). Поэтому в продуктах стимулированной кристаллизации образуются поры, пустоты и неоднородности, образцы деформированы. Установлено, что  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GdS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MoO}_3$  не отвечают требованиям, предъявляе-

мым к стимуляторам кристаллизации пироксеновых составов стекол.

*Двуокись циркония.* Двуокись циркония имеет ограниченную растворимость (3—4%) в стеклах, однако, как указывает Н. М. Павлушкин [21], получены стекла с 20%  $ZrO_2$ . Растворимость  $ZrO_2$  в стекле зависит от рода и количества других компонентов,  $Al_2O_3$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$  понижают растворимость  $ZrO_2$  в стекле, следовательно, в зависимости от химического состава стекла выделение  $ZrO_2$  будет различным.

Двуокись циркония относится к промежуточным компонентам в способности к стеклообразованию (для четырехкоординированного  $Zr$  сила связи  $Me-O$  61 ккал, энергия диссоциации окисла 485 ккал, для шестикоординированного 81 и 485 ккал соответственно). Это дает основание полагать, что цирконий способен к образованию сложных пространственных структур, характерных для стеклообразного состояния. Двуокись циркония (1—4%) в качестве стимулятора кристаллизации рекомендуется вводить совместно с другими стимуляторами ( $TiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $CaO$ ,  $NiO$ ,  $MoO_3$ ,  $Fe_2O_3$ ).

Двуокись циркония вводилась в экспериментальные стекла в количествах 2, 4, 6, 10 вес. % (сверх 100%). При увеличении содержания до 10% температура плавления стекла увеличивается на 20—30°C по сравнению с нестимулированными составами и составляет 1510°C. Стекла кристаллизуются с поверхности, температура интенсивной кристаллизации стекла составляет 950—1000°C. Поэтому двуокись циркония не принята нами в качестве стимулятора кристаллизации для пироксеновых составов стекол.

Обобщая закономерности, наблюдаемые в ходе стимулированного процесса кристаллизации пироксеновых составов стекол, следует указать, что независимо от вида и количества введенного стимулятора кристаллизации во всех случаях формируется пироксеновая кристаллическая фаза.

Определяющим фактором процесса стимулированной кристаллизации стекол, так же как нестимулированной, является одновременное присутствие катионов  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , которые обеспечивают интенсивное пироксенообразование.

## Глава VI

# ИССЛЕДОВАНИЕ И СИНТЕЗ ИЗНОСОСТОЯКОГО И ХИМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВОГО СИТАЛЛА В СИСТЕМЕ $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+(x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ Al}_2\text{O}_3)$

В настоящее время химическая промышленность не располагает конструкционными и футеровочными материалами, которые сочетали бы в себе достаточную механическую прочность и абразивоустойчивость, а также высокую химическую стойкость к агрессивным средам. Поэтому проблема синтеза дешевых конструкционных и футеровочных ситаллов, сочетающих в себе высокую механическую прочность, износостойчивость и химическую стойкость к агрессивным средам, является весьма актуальной.

## 1. Обоснование выбора состава стекла и стимулятора кристаллизации

Для разработки оптимального состава стекла в области диаграммы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2$  65—70,  $\text{CaO}$  15—20,  $\text{MgO}$  8—15 вес. % с добавками  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) было сварено 240 составов стекол. Указанные стекла располагались в области, ограниченной составами 59, 60, 65, 66 (см. рис. 6, 7).

Исследование показало, что все указанные стекла после двухчасовой выдержки при  $1470^\circ\text{C}$  имеют хороший провар и осветление. Верхний предел кристаллизации

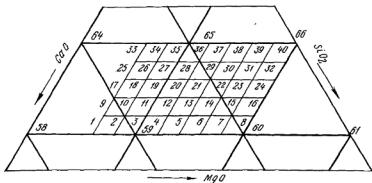


Рис. 7. Часть области оптимальных составов стекол на диаграмме состояния  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$

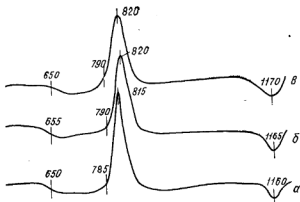
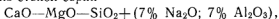


Рис. 8. Термограммы стекол: а — состав 240; б — 238; в — 236

1195°C, температурный интервал интенсивной кристаллизации 860—920°C. Температура деформации образцов 820—850°C, т. е. на 40—70°C ниже температуры кристаллизации, что вызывает сильную деформацию стекол, прошедших двухчасовую выдержку в интервале температур 500—1200°C.

С целью повышения температуры деформации в стекла вводили 5—20 вес. %  $\text{SiO}_2$  (сверх 100%). Данные градиентной кристаллизации стекол показали, что температура их деформации повышается по мере увеличения содержания  $\text{SiO}_2$  и достигает 850—910°C. Температура интенсивной кристаллизации синтезированных стекол лежит в области 850—970°C. При введении в состав указанных стекол окиси натрия (1% сверх 100%) температура интенсивной кристаллизации снижается до 850—780°C. Наиболее быстро протекала кристаллизация стекол 236, 238 и 240, расположенных в следующих концентрационных пределах:  $\text{SiO}_2$  66—70,  $\text{CaO}$  15—26,  $\text{MgO}$  8—15 вес. % (при содержании сверх 100%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 7 вес. % (рис. 8). Поэтому исследование по подбору количества стимулятора кристаллизации, а также механизма стимулированной кристаллизации проводили на указанных оптимальных составах стекол.

При исследовании стимулированной кристаллизации установлено, что фториды вызывают объемную кристаллизацию стекол серии





однако действие фторидов истолковывается различными авторами по-разному [114, 135—137]. Поэтому нами проведено обстоятельное исследование по установлению вида фторида, его количества и сделана попытка дать теоретический анализ процесса стимулированной кристаллизации фторсодержащего стекла.

Фториды вводились в составы стекол 236, 238 и 240 в количестве 2, 4, 6 вес. % (сверх 100%). Исследование показало, что фторсодержащие стекла 236, 238, 240, термообработанные в интервале температур 500—1200°C, кристаллизуются объемно. Интенсивной кристаллизации, как правило, предшествует опалесценция различной интенсивности. Верхний предел кристаллизации 1170—1190°C; температурный интервал опалесценции 780—860°C; причем, чем больше содержание фтора в стекле, тем ниже их верхний предел кристаллизации. Рентгенофазовым анализом в данных стеклах обнаружен диопсидоподобный твердый раствор. Объемную кристаллизацию вызывают фториды, введенные в количестве 5,5—6 вес. %.

По мнению авторов работ [136—137, 106], кристаллохимическое подобие решеток фторидов, выделяющихся в качестве первичной кристаллической фазы, влияет на процесс кристаллизации стекла, в результате чего снижается температура эндо- и экзотермических пиков на кривых ДТА, соответствующих температурам зарождения и роста кристаллов.

Поскольку разные фториды имеют различные кристаллохимические параметры решеток и разные свойства, представляло интерес исследовать влияние кристаллохимического подобия решеток фторидов и основной кристаллической фазы на интенсивность кристаллизации стекол 236, 238 и 240 и выбрать для них оптимальный вид фторида.

Для проверки этого предположения было синтезировано три стекла состава 240 с разными фторидами. При одинаковом содержании фтора, равном 5,5% (сверх 100%), были сварены стекла в высокочастотной установке типа ЛПЗ-67 при температуре 1470°C. Вводили NaF, CaF<sub>2</sub> и AlF<sub>3</sub>, так как они обладают различными кристаллохимическими параметрами. Фтористый алюминий имеет наиболее близкое сродство параметров решетки с диопсидом, CaF<sub>2</sub> — меньшее, NaF занимает промежуточное положение (табл. 2). Симметричное расположение в на-

Таблица 2

## Кристаллохимические параметры фторидов

Кристалл	Сингония	Параметры решетки. Å			Параметры возможных центров кристалли- зации, Å	Откло- нение, %	Температу- ра, °C	
		a	b	c			эндо- пиков	экзо- пиков
NaF	Куби- ческая	4,6344	—	—	$2a = 9,27$	-5,07	626	800
AlF <sub>3</sub>	Ромби- ческая	5,039	—	—	$2a = 10,08$	+3,42	630	795
CaF <sub>2</sub>	Куби- ческая	5,4626	—	—	$2a = 10,93$	+11,93	620	803
CaO · MgO · 2SiO <sub>2</sub>	Моно- клинная*	6,764	8,926	5,258	—	—	—	—

\*  $\beta = 74^\circ 10'$ 

гревательном контуре платиновых тиглей, накрытых сверху платиновыми крышками во избежание случайных загрязнений, позволяет считать, что «тепловое прошлое» стекол и улетучивание фтора в процессе варки были одинаковыми.

Температурная разница эндо- и экзотермических пиков весьма незначительная (табл. 2), что свидетельствует о почти одинаковой кристаллизации всех трех стекол при указанных температурно-временных условиях, хотя фториды имели различное сродство параметров своих решеток с параметрами решетки пироксена. Ускоряющего влияния AlF<sub>3</sub> на процесс кристаллизации не обнаружено, несмотря на большее сродство параметров его решетки с пироксеновой по сравнению с другими фторидами. Аналогичный вывод был сделан в работе [138] при изучении кристаллизации шлаковых стекол. Однако в результате того, что AlF<sub>3</sub> и CaF<sub>2</sub> плавятся при более высоких температурах (1040 и 1350°C) по сравнению с NaF (995°C) и Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (850°C), целесообразнее вводить фтор через AlF<sub>3</sub>, так как в этом случае термическая диссоциация фторида будет наименьшей [139]. Это позволит с большей точностью дозировать фтор в стекла, что является весьма существенным фактором в процессе варки.

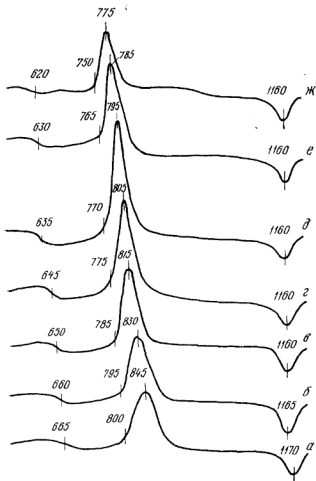


Рис. 9. Термограммы стекла 240, содержащего различные количества фтора

Оптимальное количество фторида для состава 240 устанавливали с помощью дифференциально-термического анализа. Термограммы образцов стекла 240, содержащего 0; 2; 4; 5,5; 6 и 6,5 вес. % F, вводимого через  $\text{AlF}_3$ , показаны на рис. 9. Экзотермический пик при  $845^\circ\text{C}$  на термограмме исходного стекла (см. рис. 9, а) имеет раз-

мый характер, что свидетельствует о медленном протекании процесса кристаллизации. Первый эндотермический пик соответствует температуре  $665^{\circ}\text{C}$ . Однако уже на термограмме стекла, содержащего 2% F (см. рис. 9, б), эндотермический пик лежит в области  $660^{\circ}\text{C}$ , а экзотермический — в области  $830^{\circ}\text{C}$ , причем форма становится более вытянутой. В дальнейшем, по мере повышения содержания F экзо- и эндотермические пики сдвигаются в область более низких температур ( $815$ — $803$  и  $650$ — $645^{\circ}\text{C}$  соответственно). Так, в образце, содержащем 4% F (см. рис. 9, в), эндо- и экзотермические пики лежат при  $650$  и  $815^{\circ}\text{C}$ , а в образце с 5% F (см. рис. 9, г) — при  $645$  и  $805^{\circ}\text{C}$ . Введение 5,5% F (см. рис. 9, д) вызывает дальнейшее снижение температуры интенсивной кристаллизации ( $795^{\circ}\text{C}$ ).

Увеличение содержания фтора до 6% приводит к слабой опалесценции стекла, а добавка 6,5% вызывает сильную опалесценцию, переходящую в процессе медленного остывания стекла в молочное глушение внутри образца. Эндо- и экзотермические пики на термограмме стекла, содержащего 6% F, лежат соответственно в области  $630$  и  $785^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 9, е), причем высота экзотермического пика становится меньшей по сравнению с высотой на термограмме стекла, содержащего 6,5% F (см. рис. 9, ж). Эндотермический пик имеет значительно меньшую площадь и высоту по сравнению с экзотермическим пиком стекла с 5 и 5,5% F.

По-видимому, в процессе кристаллизации данного стекла выделилось значительно меньшее количество тепла вследствие того, что структура стекла уже достаточно подготовлена к кристаллизации благодаря наличию ликвационных капель, обуславливающих появление опалесценции. Опалесцирующее стекло имеет большую упорядоченность по сравнению со стеклами, не обладающими опалесценцией и содержащими 2—5,5% F.

Форма экзотермического пика стекла с 6,5% F (см. рис. 9, ж) продолжает оставаться вытянутой, что свидетельствует о высокой скорости кристаллизации этого стекла.

Таким образом, уменьшение высоты экзотермического пика на термограммах стекол, содержащих различное количество фтора, происходит при содержании 6% F, следовательно, это количество фтора должно быть принято за оптимальное. Однако в этом случае стекло силь-

но опалесцирует при выработке, поэтому за оптимальное количество фтора для состава 240 принято 5,5 вес. % (сверх 100%).

## 2. Комплексное исследование механизма стекло- и кристаллообразования в стекле 240

Как правило, механизм кристаллообразования рассматривается без учета «технологической жизни» [65] стекла, что не позволяет установить генетическую связь между этапами стеклообразования, структурными превращениями в расплаве и кристаллизующемся стекле и свойствами продуктов кристаллизации. На примере оптимального состава мы изучали механизм стекло- и кристаллообразования на всех указанных этапах процесса. Установлены взаимосвязь между этими процессами и изменением свойств продуктов термообработки стекла в процессе его нагревания, а также общие закономерности пироксенообразования в составе 240.

Шихта состава 240, составленная из материалов квалификации «чда», нагревалась в корундовом тигле в электрической печи в течение двух часов до температуры 800—1300°C. Для каждого очередного нагрева использовалась новая порция шихты. Нагрев производился со скоростью 250 град/ч.

На дифрактограмме шихты, нагретой до 800°C (рис. 10, а), имеют место в основном пики кварца (4,26; 3,30; 2,45; 2,12; 1,81; 1,54) и отдельные линии (3,68; 3,06; 1,93; 1,70) [97, 98], принадлежащие силикатам, которые являются продуктами взаимодействия компонентов шихты. С повышением температуры до 900°C (рис. 10, б) количество пиков, принадлежащих силикатам, увеличивается. Наряду с указанными линиями кварца появляются дополнительные линии (3,77; 2,70; 2,60; 1,85).

На дифрактограмме шихты, нагретой до 1000°C (рис. 10, в), появляется основная линия диопсидоподобной фазы (2,97), а интенсивность отдельных линий кварца (2,13; 2,10; 1,81) снижается, что свидетельствует об усилении процесса силикатообразования, в результате чего все большее количество кремнезема оказывается связанным.

При 1100°C в шихте образуется диопсидоподобный твердый раствор (линии рентгеновского спектра 2,97; 2,51; 1,62) (рис. 10, г), причем интенсивность основной

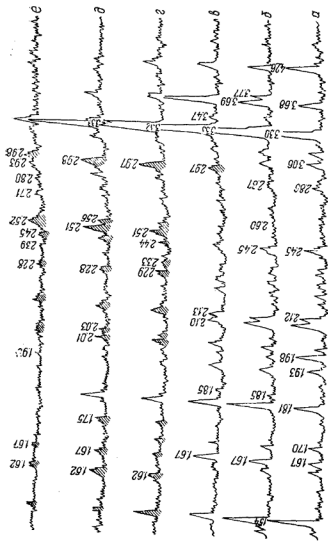


Рис 10. Дифрактограммы шихты состава 240 (заштрихованы линии диопсида)

линии диопсидоподобной фазы (2,97) становится значительно большей по сравнению с интенсивностью рентгеновского спектра, соответствующего шихте, обработанной при 1000°C (см. рис. 10, а). Количество свободного кремнезема при этом уменьшается.

По мере повышения температуры до 1200°C (рис. 10, б) увеличивается количество диопсидоподобной фазы в шихте. Характерно, что основная линия диопсидоподобной фазы (2,98) максимально приближается к эталонному значению диопсида (2,98). В результате образования значительного количества стекловидной фазы интенсивность линий диопсидоподобной фазы при 1250°C несколько снижается (рис. 10, в). Одновременно исчезают линии кварца, за исключением линии 3,32.

Следующим этапом исследования явилось изучение зарождения и развития координационных группировок расплава при максимальных температурах его получения (1500°C), а затем в процессе остывания вплоть до полного затвердевания. После 1300°C диопсидоподобная кристаллическая фаза в шихте с помощью рентгенофазового анализа не обнаруживается. В связи с образованием стекловидной фазы дальнейшее исследование проводили с помощью инфракрасной спектроскопии. Образцы для исследований были получены сплавлением шихты состава 240 в электрической силитовой печи в корундовых тиглях при температуре 1500°C в течение двух часов до полной гомогенизации расплава. После этого стекло с тиглем быстро погружалось в воду (первый образец). Остальные образцы охлаждались до 1350 (второй образец), 1300 (третий) и 1250°C (четвертый) и выдерживались в течение 30 мин, после чего тигель со стеклом быстро погружался в воду.

Пробы для спектрофотометра UR-10 всех четырех образцов брали из стекла, извлеченного из глубины тигля, для того чтобы исключить возможные загрязнения, влияющие на структуру.

В шихте существует множество силикатов, число которых с повышением температуры от 1300 до 1500°C сокращается, так как неустойчивые образования переносимых силикатов разлагаются и в расплаве существуют лишь отдельные группировки атомов с устойчивыми связями, зародившимися еще в процессе твердофазовых реакций [63, 64].

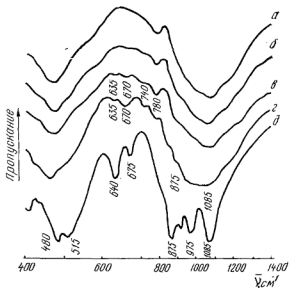


Рис. 11. ИК-спектры стекла 240, закаленного от  $1500^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов

По мере повышения температуры микроструктура расплава значительно дифференцируется, что приводит к образованию устойчивых структурных группировок атомов различной степени полимеризации [21, 68, 79]. На спектре стекла, закаленного от  $1500^{\circ}\text{C}$  (рис. 11, а), имеются две размытые полосы поглощения, максимумы которых расположены в областях  $450\text{--}500\text{ см}^{-1}$  и  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ .

Быстрая закалка расплава от  $1500^{\circ}\text{C}$  позволяет полагать, что в данном случае зафиксирована в первом приближении структура расплава. В стекле, охлажденном в печи до  $1350^{\circ}\text{C}$  (рис. 11, б) и затем быстро закаленном в воде, успевают частично развиваться процессы полимеризации структурных группировок. На спектре данного образца появляются небольшие полосы поглощения в областях  $630, 665, 740\text{ см}^{-1}$ , которые отсутствовали на спектре первого образца (см. рис. 11, а). По мере снижения температуры выдержки до  $1300^{\circ}\text{C}$  (рис. 11, в) интенсивность полос поглощения увеличивается, а сами они не-



сколько сдвигаются и располагаются в областях 670 и  $740\text{ см}^{-1}$ .

В стекле, охлажденном до  $1250^\circ\text{C}$  (рис. 11, з), процессы агрегации усиливаются еще больше, о чем свидетельствует более сильная интенсивность полос поглощения. Кроме того, на спектре этого образца появляется новая полоса поглощения у  $875\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что данный образец имеет сильную объемную опалесценцию. Сравнивая спектры стекла, закаленного от температур 1500, 1350, 1300 и  $1250^\circ\text{C}$ , со спектром эталонного диоксида (рис. 11, д), видим, что полосы поглощения, расположенные в областях 635—640, 670—675 и  $975\text{ см}^{-1}$ , имеют место в обоих случаях.

Таким образом, образовавшиеся в процессе твердофазовых реакций в шихте диоксидосоставляющие группы продолжают существовать и в расплаве, имея различную степень диссоциации в зависимости от температуры расплава. При температуре  $1500^\circ\text{C}$  они наиболее сильно диссоциированы. В процессе остывания расплава происходит полимеризация структурных групп диоксидоподобной фазы.

### 3. Электронномикроскопическое исследование структурных превращений в стекле 240

Процесс кристаллизации исследовался нами с помощью двух электронномикроскопических методов — прямой электронной микроскопии ультратонких срезов при электронооптическом увеличении в 10 000 раз и методом реплик при увеличении в 15 000 и 2 500 раз.

Методом прямой электронной микроскопии ультратонких срезов прослежены структурные превращения на одной и той же пробе, происходящие в процессе нагревания стекла. Ультратонкие срезы толщиной  $250\text{ \AA}$ , приготовленные с помощью ультратома типа ЛКБ-4800, прогревались в колонне микроскопа JEM-5Y от комнатных температур до  $900^\circ\text{C}$ .

В стекле, закаленном от температуры  $1500^\circ\text{C}$ , неоднородности не обнаружены, стекло прозрачно по всей толщине (рис. 12, а). Отдельные темные участки на светлом фоне среза следует рассматривать как его обломки, лежащие поверх среза. После прогрева этого же среза до температуры  $540^\circ\text{C}$  в течение 5 мин появляются четко

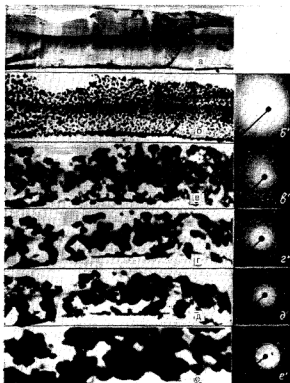


Рис. 12. Электронномикроскопические снимки ультратонких срезов стекла 240. Электроннооптическое увеличение  $\times 10\,000$ ; справа электронограммы стекла

выраженные неоднородности, по-видимому, ликвационного характера (рис. 12, б). Следует отметить, что механические напряжения, возникающие в срезах в момент их приготовления, исчезают по мере нагревания среза, т. е. раньше, чем наступает кристаллизация стекла. Кристаллическая фаза при температуре  $540^{\circ}\text{C}$  не обнаруживается, на электронограмме (рис. 12, б') имеется лишь диффузное кольцо.

При дальнейшей тепловой обработке ( $610^{\circ}\text{C}$ , 7 мин) размер микронеоднородностей увеличивается (рис. 12, в),

появляются отдельные кристаллы, которые имеют четкие прямые формы. Расшифровка электронограммы (табл. 3) показала, что кристаллической фазой, выделившейся в стекле при 610°C, является диопсидоподобная фаза [98]. По мере нагревания среза (700°C, 5 мин) происходит дальнейшая кристаллизация стекла, так как дифракционные кольца (рис. 12, г')

Таблица 3  
Межплоскостные  
расстояния продуктов  
кристаллизации стекла, Å

Интенсивность (I), %	Температура, °C			
	610	700	800	900
100	3,003	3,001	2,990	2,982
60	2,530	2,528	2,528	2,524
30	2,142	2,140	2,142	2,136
40	1,746	1,745	1,740	1,736
70	1,624	1,620	1,622	1,620
60	1,414	1,414	1,412	1,414

становятся более четкими. Видны кристаллы диопсидоподобной фазы, которые приобретают характерный короткостолбчатый вид.

Прослеживается разрушение и миграция ранее выпавших кристаллов (на рис. 12, г, д показано стрелками). Следует отметить, что в процессе агрегации и роста мелких кристаллов и их последующей перестройки образуется большое число

дефектов структуры, которые сохраняются при более высоких температурах (рис. 12, д, е) и стимулируют кристаллизацию. С увеличением выдержки стекла эти дефекты, по-видимому, еще более усиливаются, что приводит к снижению прочности ситалла.

После 20-минутной выдержки при 900°C (рис. 12, е) видны конгломераты, образовавшиеся в результате роста и перекристаллизации ранее выделившихся кристаллов. Следует отметить, что электронограмма кристаллической фазы в большей мере соответствует эталонному диопсиду, чем электронограмме низкотемпературных образцов.

Исследование кристаллизующегося стекла в ультратонких срезах показало, что кристаллизация стекла начинается с образования ликвационных капель, возникающих при температуре 540°C. Первая кристаллическая фаза (твердый раствор на основе диопсида) электронографически обнаруживается при 610°C. По мере повышения температуры до 900°C наблюдается рост кристаллов с последующей перекристаллизацией их и срастанием, что приводит к образованию крупных (2—3 мкм) конгломератов. При повышении температуры до 900°C пара-

метры диоксидоподобной фазы приближаются к диоксиду, что связано, по-видимому, с «кристаллохимической разборкой» твердого раствора [41, 101, 140, 141]. Количество кристаллической фазы при 800°C ориентировочно составляет 85—90%.

Исследование методом реплик. Кристаллизация в ультратонком срезе толщиной 100—250 Å отличается в какой-то мере от кристаллизации, происходящей в объеме стекла, из-за отсутствия стереопомех. Поэтому представляет интерес для сравнения проследить с помощью метода реплик за превращениями, происходящими в кристаллизующемся стекле, выявить и изучить разницу в данных, полученных обоими методами, так как подобного рода сравнительные данные на примере одного и того же стекла в литературе отсутствуют.

Для исследования процесса ликвации были проведены следующие эксперименты. С плитки исходного стекла размером 50×30×15 мм, имеющей слабую опалесценцию в толще, были сняты три реплики: одна с поверхности и две со скола на глубине 3—4 и 7—8 мм, т. е. со слабо опалесцирующего участка.

В результате быстрого остывания стекла (отливка на холодную стальную плиту) процессы расслаивания, по-видимому, не успевают полностью развиваться. Поэтому на электронном снимке поверхности стекла видны лишь отдельные ликвационные капли (рис. 13, а). Глубинные же слои стекла остывают медленнее, следовательно, они дольше пребывают в температурном интервале, при котором ликвационные процессы развиваются довольно интенсивно, поэтому на снимке стекла, расположенного на глубине 3—4 мм от поверхности, видно несомненно большее количество ликвационных капель (рис. 13, б) по сравнению с поверхностным слоем. Причем размер их около 0,09—1,10 мкм.

На рис. 13, в приведен снимок глубинного слоя (7—8 мм) стекла, на котором видно огромное количество ликвационных капель большего размера (0,10—0,15 мкм). Следовательно на глубине 7—8 мм стекло находится в более благоприятных условиях, чем на глубине 3—4 мм.

Ликвационные капли различной величины (микромакроликвиды [50, 56]), обнаруженные с помощью электронного микроскопа в стекле, склонном к расслаиванию,

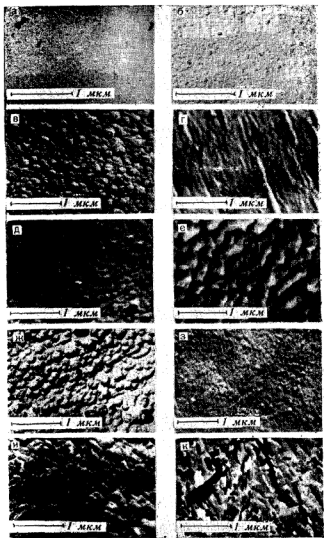
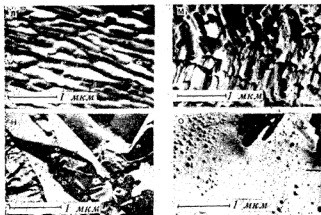


Рис. 13. Электронномикроскопические снимки стекла 240, обработанного при различных температурных условиях



имеют одинаковую природу. Размер их в данном случае зависит главным образом от температурных условий, в которых находится тот или иной участок стекла, и в меньшей степени от склонности системы (исходного стекла) к расслаиванию.

Многие двух-, трех- и поликомпонентные составы стекол склонны к расслаиванию, которое, как правило, может протекать при температуре выше или ниже температуры ликвидуса [50, 56]. Представляет интерес электронномикроскопическое исследование зарождения и природы ликвационного процесса в исследуемом стекле. Для этих целей из него были вытянуты штабики диаметром 2—3 мм при температуре 1250—1260°C, т. е. выше температуры ликвидуса на 70—80°C. Скол штабика для снятия реплики производился в продольном направлении, т. е. вдоль оси вытягивания. На электронномикроскопическом снимке данного образца (рис. 13, г) отчетливо видны ликвационные капли вытянутой формы. Наличие флюидальных текстур течения, подобных флюидальным текстурам в эффузионных горных породах [3], является еще одним доказательством того, что процесс ликвации начинается еще в расплаве. Значит, в момент вытягивания штабика (а этому процессу предшествовало медленное остывание расплава, что привело к росту размеров областей расслаивания) происходит ориентация ликвационных капель вдоль оси вытягивания.

Однако в этом же стекле, но резко охлажденном, процесс распада не успевает закончиться полностью, т. е. структура расплава замораживается. Следовательно, если резко охладить стекло, ликвация не успевает полностью развиваться, и наоборот, при закалке от температур, лишь немного превышающих температуру ликвидуса ( $1260-1270^{\circ}\text{C}$ ), или же при медленном охлаждении от температуры варки ликвационные капли появляются и затем увеличиваются, достигая величины  $1\text{ мкм}$  и более. Вероятно, эти капли и имеют склонность к ориентации в момент вытягивания.

Таким образом, чтобы избежать появления крупных ликвационных капель в стеклах, склонных к ликвации, необходимо ускорить время прохождения от температуры варки до ликвидуса, в противном случае ориентированные кристаллы, образующиеся в конечном продукте и имеющие форму капель, снижают прочность силикатного изделия [21, 142].

По мере повышения температуры до  $650^{\circ}\text{C}$  ликвационные капли претерпевают значительный рост, причем наблюдается их слияние друг с другом (рис. 13, д).

Следует обратить внимание на то, что в интервале  $650-665^{\circ}\text{C}$  лежат эндотермические эффекты на термограммах стекол оптимальной области составов (см. рис. 8). Указанный эффект некоторые авторы [56] связывают с зарождением центров кристаллизации. Полученные нами экспериментальные данные не подтверждают эти выводы. Округлый вид неоднородностей (см. рис. 13, г) свидетельствует о том, что при температуре  $650^{\circ}\text{C}$  кристаллическая фаза отсутствует. Эндотермический эффект следует связывать с затратой тепла на образование дополнительного числа ликвационных капель и их рост.

При температуре  $680^{\circ}\text{C}$  размер ликвационных капель увеличивается до  $0,2-0,3\text{ мкм}$  (рис. 13, е), ликванты плотно прилегают друг к другу, образуя макрооднородную структуру. Признаки кристаллической фазы не обнаруживаются.

С повышением температуры до  $700^{\circ}\text{C}$  неоднородности несколько увеличиваются и форма их остается по-прежнему округлой, хотя некоторые индивиды уже принимают прямолинейную вытянутую форму, характерную для кристаллической фазы (рис. 13, ж).

В стекле, прошедшем термообработку при  $750^{\circ}\text{C}$ , уже отчетливо различаются кристаллические образования,

имеющие более продолговатую форму, размером 0,3—0,5 мкм (рис. 13, з).

Повышение температуры термообработки стекла до 800°C приводит к полной кристаллизации стекла (рис. 13, и). Видны характерные короткостолбчатые кристаллики, которые с помощью рентгенофазового и электроннографического анализов идентифицированы как диопсидоподобный твердый раствор со структурой, близкой к диопсиду.

Термообработка стекла в течение двух часов при 850°C приводит к образованию кристаллов длиной до 1 мкм и в поперечнике 0,2—0,3 мкм (рис. 13, к), причем указанные кристаллы в некоторых местах переплетаются между собой, образуя спутанноволокнистую структуру, которая обеспечивает материалу повышенную прочность [4, 80].

Ликвационные капли, претерпевающие строгую ориентацию в момент вытягивания штабиков стекла (см. рис. 13, г), частично сохраняют в процессе дальнейшей кристаллизации свою форму. Интересно отметить, что кристаллы в стекле, прошедшем двухчасовую термообработку при 850°C, также строго ориентированы и имеют контуры ликвационных капель (см. рис. 13, к).

При 900°C размер кристаллов увеличивается и достигает 1—1,5 мкм (рис. 13, л). Усиленному росту кристаллов при данной температуре способствует значительное снижение вязкости [16, 21, 99]. Стекловидная прослойка, окружающая кристаллы, становится тоньше, кристаллы прилегают вплотную друг к другу, что благоприятствует их срастанию. Это приводит к образованию крупных конгломератов.

Повышение температуры тепловой обработки до 1000°C (рис. 13, м) вызывает дальнейший рост размеров кристаллических образований. Размер кристаллов достигает 2—3 мкм в длину. Форма кристаллов становится более правильной по сравнению с первоначальными кристаллическими образованиями (см. рис. 13, е).

При температуре 1100°C величина отдельных кристаллов увеличивается и достигает 3—4 мкм в длину и до 1 мкм в поперечнике. Форма кристаллов при этом близка к идеальной (рис. 13, н). В верхней части рисунка отчетливо видны кристаллы с почти идеально равными границами.

Дальнейшее повышение температуры термообработки до 1200°C приводит к плавлению кристаллической фазы



и появлению большого количества стекловидной фазы (рис. 13, о). Наряду со стекловидной фазой видны также обломки отдельных кристаллов, на поверхности которых отчетливо различаются единичные ликвационные капли размером 0,05—0,07 мкм. Интересно отметить, что стекловидная фаза начинает снова расслаиваться с образованием ликвационных капель размером 0,05—0,07 мкм. Можно предположить, что состав этих капель будет близким к составу диопсидоподобной фазы, так как они являются продуктами расплавления кристаллической фазы этого же состава.

Таким образом, в исследуемых стеклах установлена взаимосвязь между составом ликвационных капель в исходном стекле, кристаллической фазой в продуктах кристаллизации и составом ликвационных капель, образующихся в процессе расплавления кристаллической фазы. Эта взаимосвязь дает основание полагать о возможной обратимости указанных этапов процесса шихта → расплав → стекло → кристалл → расплав.

Можно предположить, что для данного стекла идентичны составы ликвационных капель в исходном стекле, вид кристаллической фазы и ликвационные капли, образующиеся в процессе плавления кристаллов.

По-видимому, диопсидоподобная фаза, образовавшаяся в процессе взаимодействия компонентов шихты, сохраняет ближний порядок в расплаве, образует ликвационные области в стекле и выкристаллизовывается в процессе его нагревания.

#### 4. Фазовые превращения в процессе кристаллизации стекла

Фазовые превращения, происходящие в стекле, содержащем фтор и без фтора, исследовались нами с помощью рентгенофазового анализа и электроннографии на тех же образцах, которые исследовались электронномикроскопическими методами.

**Рентгенофазовый анализ.** Исследование показало, что в стекле, не содержащем фтор (рис. 14), кристаллизованном в течение двух часов в интервале температур 500—1200°C, при 940°C появляется легкая дымка. Однако кристаллическая фаза еще не фиксируется (см. рис. 14, а). Образцы стекла, находившиеся в области температур 970—990°C, имеют кристаллическую кор-

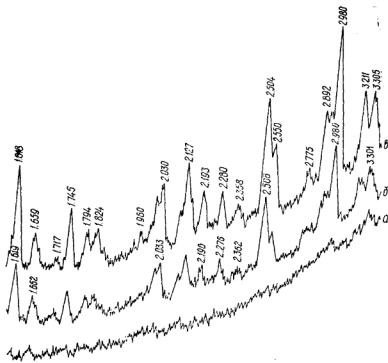


Рис. 14. Дифрактограммы стекла 240 без фтора

ку. При температуре  $980^{\circ}\text{C}$  на рентгеновском спектре (см. рис. 14, б) появляются единичные линии, принадлежащие диопсидоподобному твердому раствору (линии 2,980; 2,506; 1,619) [98]. При температуре  $1045^{\circ}\text{C}$  образцы полностью закристаллизованы, обнаруживается диопсидоподобный твердый раствор (см. рис. 14, в).

Введение фтора в стекло, как уже отмечалось нами ранее, снижает температуру кристаллизации. При  $660^{\circ}\text{C}$  стекло рентгеноаморфно (рис. 15, а), несмотря на сильную опалесценцию; при  $700^{\circ}\text{C}$  в стекле появляется первая кристаллическая фаза, на что указывает наличие пиков на дифрактограмме (рис. 15, б). Следовательно, зарождение кристаллической фазы происходит при температуре около  $680^{\circ}\text{C}$ , т. е. несколько выше эндотермического пика на термограмме исходного стекла (см. рис. 8). Кристаллическая фаза, обнаруженная при  $715^{\circ}\text{C}$ , иденти-

фицирована как твердый раствор со структурой, близкой к структуре диопсида (рис. 15, в).

Дальнейшее повышение температуры термообработки (750, 800°C) приводит к увеличению количества кристаллической фазы, о чем свидетельствует усиление интенсивности линии рентгеновского спектра (рис. 15, з, д). При температуре 850°C основные линии диопсидоподобной кристаллической фазы достигают своего максимума (рис. 15, е). Интересно отметить, что и на электронномикро-

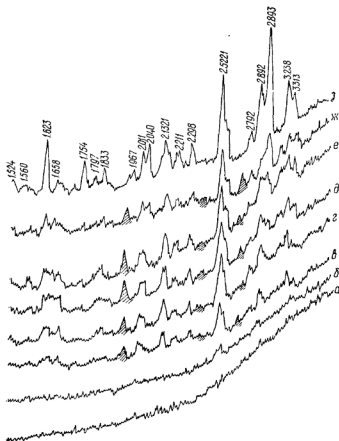


Рис. 15. Дифрактограммы стекла, содержащего 5,5% фтора.  
(Заштрихованы линии плагиоклазовой фазы.)

скопическом снимке стекла при данной температуре наблюдалась наиболее плотная кристаллическая структура (см. рис. 13, к).

Представляет интерес проследить за изменением кристаллической фазы в процессе нагревания стекла до высоких (свыше  $850^{\circ}\text{C}$ ) температур, т. е. на этапе кристалл  $\rightarrow$  стекло. На дифрактограмме стекла, прошедшего 20-часовую выдержку при  $1050^{\circ}\text{C}$ , фиксируется диопсид (рис. 15, ж). Происходит систематическое приближение основных линий диопсидоподобной фазы (2,923; 2,543; 1,640 при  $715^{\circ}\text{C}$  и 2,987; 2,520; 1,622 при  $1050^{\circ}\text{C}$ ) к значениям эталонного диопсида (2,983; 2,522; 1,623 [98]), дифрактограмма которого для сравнения представлена на рис. 15, з. Следовательно, при данных температурах наблюдается процесс «кристаллохимической разборки» пироксенового твердого раствора с образованием диопсида и небольшого количества плагиоклазовой фазы. Наши выводы подтверждаются данными работ [133].

Электроннографическое исследование. Препараты для электроннографического исследования готовили из тех же образцов стекол, что и для рентгенофазового и электронномикроскопического исследований. Электронография позволяет обнаружить и идентифицировать кристаллическую фазу при температуре начала кристаллизации стекол, когда количество (1—3%) и размер кристаллов незначительны.

Рассчитанные по электронограмме межплоскостные расстояния кристаллической фазы сведены в табл. 4.

Таблица 4

## Межплоскостные расстояния продуктов кристаллизации стекла

Интенсивность (I), %	Температура, $^{\circ}\text{C}$				Эталонный диопсид
	660	760	800	850	
100	2,982	2,983	2,980	2,981	2,983
60	2,506	2,504	2,505	2,506	2,504
30	2,129	2,127	2,128	2,125	2,127
40	1,740	1,743	1,742	1,741	1,744
70	1,619	1,616	1,620	1,615	1,618
60	1,412	1,414	1,408	1,409	1,410

Вполне удовлетворительное соответствие межплоскостных расстояний кристаллических фаз, обнаруженных

электроннографическим анализом в стекле 240, прошедшем двухчасовую термообработку при 680, 750, 800 и 850°C (рис. 16, *a—e*), эталонному диопсиду позволяет считать, что данная фаза представляет собой диопсидоподобный твердый раствор.

Сравнивая электронограммы, можно заметить, что по мере повышения температуры интенсивность рефлексов увеличивается. Это, по-видимому, объясняется ростом кристаллов пироксена и приобретением ими правильной формы [3], что вызывает более интенсивное рассеяние электронов.

При температуре 850°C отдельные кристаллы прерывают значительный рост (0,7—1 мкм), в процессе которого форма кристаллов становится близкой к идеальной (см. рис. 16, *г*). На фоне макродифракционной картины видна точечная электронограмма (рис. 16, *д*), которую следует рассматривать как неискаженную проекцию плоскости обратной решетки на плоскость фотографической пластинки. Симметрия электронограммы повторяет симметрию кристалла вдоль оси, параллельной направлению первичного электронного пучка. Вероятно, правильный шестигранник, образуемый точечными рефлексами, представляет собой поперечное сечение кристалла диопсидоподобной фазы (рис. 16, *е*), имеющей моноклинную сингонию.

Таким образом, электроннографическим анализом подтверждено, что в процессе кристаллизации стекла 240 при 680°C выкристаллизовывается диопсидоподобный твердый раствор. По мере повышения температуры кристаллическая фаза в стекле претерпевает непрерывные превращения, характерные для твердых растворов пироксенов. На протяжении всего кристаллизационного процесса наблюдается одна мономинеральная фаза — диопсидоподобный твердый раствор.

## 5. Исследование продуктов термообработки стекла 240 методом инфракрасной спектроскопии

При исследовании структурных превращений расплава установлено, что в процессе остывания в нем развиваются структурные группировки, характерные для диопсидоподобной фазы. Для установления взаимосвязи между характером этих группировок и видом кристаллической фазы представляло интерес проследить с помощью

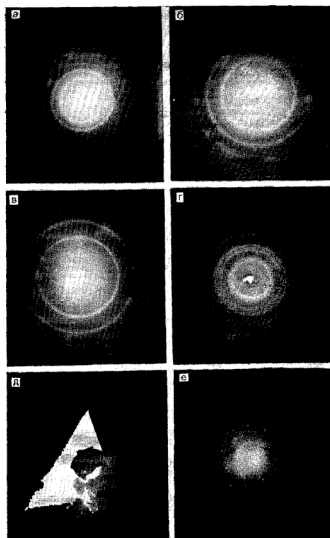


Рис. 16. Электронограммы стекла 240, кристаллизованного в течение двух часов при 680 (а), 750 (б), 800(в), 850°C(г); д — микродифракция кристалла, представленного на е

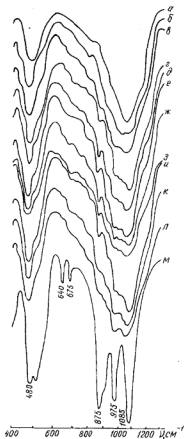


Рис. 17. ИК-спектры стекла, кристаллизованного в течение двух часов

ИК-спектров некоторые стороны процесса кристаллизации стекла. Для этих целей были сняты ИК-спектры образцов стекла, кристаллизованного в течение двух и четырех часов в интервале 680—1150°C.

Спектр исходного стекла (рис. 17, а), подобно спектру резко закаленного в воде данного стекла (см. рис. 11, а), имеет две размытые полосы поглощения, максимумы которых расположены в областях 450—500 и 1000—1100  $\text{см}^{-1}$ . Термообработка стекла при 680°C вызывает слабые изменения характеристических полос (рис. 17, б), что свидетельствует, вероятно, о начале процесса кристаллизации, зафиксированном нами также методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Появление полосы поглощения в области 800  $\text{см}^{-1}$  связано с присутствием в стекле кварца.

При дальнейшем повышении температуры

(750°C) увеличивается интенсивность кристаллизации, на спектрограмме появляются (рис. 17, в) четкие полосы, принадлежащие индивидуальным соединениям [25]. Наличие полос в областях 640, 675, 875, 925 и 1080  $\text{см}^{-1}$  показывает, что основной кристаллической фазой является диопсидоподобный твердый раствор. Максимумы поглощения на спектрах стекла, нагретого до 800°C (рис. 17, г), имеют незначительное отклонение от харак-

теристических полос поглощения у эталонного диопсида, снятого нами для сравнения (рис. 17, *м*). Наиболее четко видны полосы, связанные с диопсидоподобной фазой, в спектре стекла при 850, 900, 1000°C (рис. 17, *д—ж*).

Следует отметить, что с повышением температуры термообработки полосы поглощения постепенно приближаются к значениям эталонного диопсида (см. рис. 17, *м*), причем интенсивность полос поглощения в областях 640, 675, 875, 975 и 1085  $\text{см}^{-1}$  также усиливается. Эти данные вполне согласуются с результатами рентгенофазового анализа (см. рис. 15). В интервале температур 850—950°C спектры продуктов термообработки стекла практически не различаются по количеству, виду и интенсивности полос, значит, в этом интервале температур степень и характер кристаллизации аналогичны и почти не изменяются.

Повышение температуры термообработки до 1000—1150°C (рис. 17, *з—л*) приводит к уменьшению четкости спектра. Это может свидетельствовать о разупорядочении кристаллической структуры при данных температурах, что связано с процессом «кристаллохимической разборки» диопсидоподобного твердого раствора с образованием диопсида и небольшого количества плагиоклазовой фазы [143].

Интересно отметить, что в спектрах стекла 240, начиная от 750°C (см. рис. 17, *в*), присутствует полоса поглощения у 750  $\text{см}^{-1}$  (13,35 мкм), которая отвечает колебаниям связи  $\text{Al—O}$  в четверной координации [143]. Это дает основание предположить, что в данном стекле имеется некоторое количество соединений, в которых алюминий находится в четверной координации. Таким соединением в исследуемом составе может быть один из членов изоморфного ряда плагиоклазов. Это подтверждается также появлением поглощения в области 1100—1200  $\text{см}^{-1}$  при 850°C, которое проявляется в стеклах подобного состава по мере кристаллизации плагиоклазовой фазы [144].

Увеличение времени выдержки стекла при одной и той же температуре термообработки приводит к более полной его кристаллизации, а также вызывает появление первой кристаллической фазы при более низкой температуре [145]. Для выяснения указанных изменений в процессе кристаллизации стекла нами дополнительно сняты ИК-спектры стекла 240, кристаллизованного в течение четырех часов при тех же температурах.



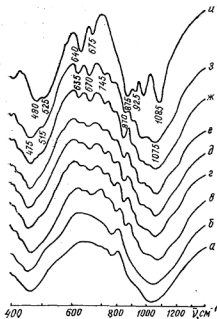


Рис. 18. ИК-спектры стекла 240, кристаллизованного в течение четырех часов

Если спектр исходного стекла (рис. 18, а) имеет лишь две размытые полосы поглощения в областях 450—500 и 1000—1100  $\text{см}^{-1}$ , то в спектре стекла, нагретого в течение четырех часов при 680°C, появляются очень слабые полосы поглощения в области 1085  $\text{см}^{-1}$  (рис. 18, б), что указывает на начало формирования кристаллической фазы [65]. В случае же двухчасовой продолжительности тепловой обработки первая кристаллическая фаза была обнаружена при 700°C (см. рис. 17, б).

Следовательно, время термообработки существенно влияет на температуру начала кристаллизации стекла. Повышение температуры термообработки стекла до 750—800°C (рис. 18, в, г) вызывает появление новых полос поглощения в областях 635, 670, 745, 925 и 975  $\text{см}^{-1}$  аналогично предыдущему спектру (см. рис. 17), а также усиление полосы у 1085  $\text{см}^{-1}$ .

Как и при двухчасовой термообработке (см. рис. 17), максимумы полос поглощения, наблюдаемые на характеристических полосах, также постепенно приближаются к

значениям эталонного диопсида (рис. 18, б—г, и). В температурном интервале 800—900°C спектры закристаллизованного стекла остаются без изменения (рис. 18, г—е), что свидетельствует о высокой устойчивости структуры при указанных условиях.

Следует отметить, что данный температурный интервал стабильной структуры стекла, кристаллизованного в течение четырех часов, находится на 50°C ниже по сравнению с интервалом для стекла, кристаллизованного в течение двух часов. При дальнейшем повышении температуры тепловой обработки до 1000—1050°C (рис. 18, ж, з) уменьшается четкость спектра, что указывает на перестройку кристаллических образований.

Сравнение спектров закристаллизованного стекла 240 со спектром эталонного диопсида (см. рис. 17, м; 18, и) показывает, что как на начальных стадиях кристаллизации (680°C), так и при высоких температурах (1050°C) основной кристаллической фазой является диопсидоподобный твердый раствор.

Однако оставалась неясной роль фтора, введенного в стекло 240 в качестве стимулятора кристаллизации. В работах [136, 138] отмечалось, что во фторсодержащих стеклах подобного состава первой кристаллической фазой выпадает фторид, служащий затем затравкой для кристаллизации основной фазы. Однако электроннографическим и рентгенофазовым анализами установлено (см. рис. 15, 16), что первой кристаллической фазой в стекле 240 выпадает твердый раствор на основе диопсида. Фториды в стекле не обнаружены.

Для окончательной проверки данного вывода нами был снят ИК-спектр фтористого алюминия, вводимого в состав исследуемого стекла в качестве пинципирующей кристаллизацию добавки. В случае наличия фторида алюминия в стекле при температурах 680—750°C следовало ожидать появления в спектре стекла полос (540 и 665  $\text{см}^{-1}$ ), принадлежащих  $\text{AlF}_3$ .

Однако спектры стекла, кристаллизованного в течение двух и четырех часов, не имеют полос 540 и 665  $\text{см}^{-1}$ , это есть еще одно доказательство того, что первой кристаллической фазой, выпадающей в исследуемом стекле, является диопсидоподобный твердый раствор. Необходимо отметить, что во всех спектрах (см. рис. 18, а—з) прослеживается полоса в области 780—800  $\text{см}^{-1}$  (12,5 мкм),

принадлежащая кварцеподобной фазе, интенсивность которой не изменяется в процессе кристаллизации стекла.

Спектроскопическое исследование процесса кристаллизации стекла показало, что в стекле, кристаллизованном в течение двух часов при  $700^{\circ}\text{C}$ , обнаруживается первая кристаллическая фаза — диопсидоподобный твердый раствор. При выдержке стекла в течение четырех часов кристаллическая фаза появляется при более низкой температуре —  $680^{\circ}\text{C}$ . Результаты ИК-спектроскопического анализа согласуются с данными рентгенофазового и электроннографического исследований.

Таким образом, прямыми и косвенными методами было установлено, что на разных стадиях процесса кристаллизации стекла 240 формируется мономинеральная диопсидоподобная фаза.

## 6. Изменение структуры стекла 240 в процессе кристаллизации

Для получения наиболее полных сведений о механизме структурных превращений в данном стекле, кристаллизуя его от низких температур, целесообразно параллельно проследить данный процесс в оптическом и электронном микроскопах при увеличениях соответственно  $800\times$  и  $2500\times$ .

В исходном стекле в электронном микроскопе видны слабовыраженные неоднородности, которые, как видно, представляют собой ликвиационные капли (рис 19, а). Стекло, нагретое до  $680^{\circ}\text{C}$ , содержит неоднородности гораздо большего размера (рис. 19, б). В оптическом микроскопе при этом уже отчетливо видны плотно прилегающие друг к другу сферолиты диаметром 25—30 мкм (рис. 20, а).

Образование сферолитов при  $680^{\circ}\text{C}$  свидетельствует о появлении первой кристаллической фазы, что было подтверждено также с помощью рентгенофазового анализа (см. рис. 15, а). Повышение температуры термообработки до  $750^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию значительного количества кристаллической фазы (рис. 19, в). Внутри сферолитов (рис. 20, б) видны радиальные лучи, появление которых свидетельствует о кристаллизации слабоанизотропных блоков. На рис. 20, в представлен электронномикроскопический снимок центра сферолита. Показатель преломления при этом повышается от 1,614—1,613 у исход-

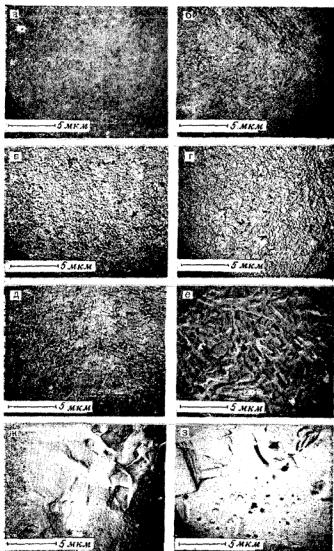


Рис. 19. Электронномикроскопические снимки стекла 240, кристаллизованного в тесчине двух часов

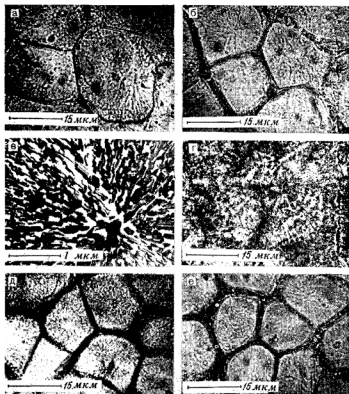


Рис. 20. Микрофотографии стекла 240, кристаллизованного в течение двух часов

ного стекла до 1,618 у стекла, закристаллизованного при температуре  $750^{\circ}\text{C}$ , что связано, вероятно, с уплотнением структуры по мере заполнения катионами первоначально образованного остова решеток и упорядочения их положения. Аналогичные результаты были получены авторами работ [23, 29] при исследовании кристаллизации медеплавильных шлаков.

При нагревании стекла до  $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$  (рис. 19, з, д) появляются игольчатые кристаллики по периферии сферолитов, которые распространяются в радиальном направлении (рис. 20, з).

На основании приведенных данных можно допустить, что диопсид образуется в поверхностном слое сферолитов, распространяясь затем с повышением температуры до  $1000^{\circ}\text{C}$  вглубь в радиальном направлении (рис. 20, *д*).

На электронномикроскопических снимках (см. рис. 19, *г, д*) прослеживается увеличение размеров кристаллических образований. При температуре  $1000^{\circ}\text{C}$  (рис. 19, *е*) отчетливо видны отдельные короткостолбчатые кристаллы размером 2—3 мкм. Нагрев стекла до температуры  $1100^{\circ}\text{C}$  приводит к дальнейшему росту кристаллов (рис. 19, *ж*). При этом наблюдается увеличение количества стекловидной фазы, вероятно, за счет частичной перекристаллизации и разрушения кристаллических образований (рис. 20, *е*).

При температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  (рис. 19, *з*) сферолиты разрушаются, что приводит к исчезновению границ между ними. В стекле, закристаллизованном при данной температуре, видны лишь игольчатые кристаллики диопсида и большое количество стекловидной фазы, которая начинает снова ликвидировать.

Исследование структурных превращений, происходящих в процессе кристаллизации стекла 240, показало, что данные, полученные с помощью электронного и оптического микроскопов, находятся в соответствии с данными других методов исследования.

Результаты исследования вязкости стекла 240 в температурном интервале  $650\text{--}700^{\circ}\text{C}$  подтверждают, что существенные структурные изменения в данном случае отсутствуют.

Сопоставление результатов исследований структурных превращений, происходящих в стекле 240 по мере его кристаллизации, с помощью комплексного метода дает основание полагать, что кристаллизация начинается с поверхностей раздела фаз и распространяется в участки, обогащенные диопсидовой составляющей, т. е. в ликвационные области.

Исследование влияния микропримесей проводилось на примере двух стекол — состава 240 и диопсидового ( $\text{SiO}_2$  52,35;  $\text{CaO}$  24,43;  $\text{MgO}$  17,56;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5,66 вес.%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вводился для ослабления кристаллизации во время формовки стекла). Стекла были сварены из шихт, приготовленных из сырьевых материалов квалификаций «спч», «чда» и природных «п». Варка стекол производилась на высокочастотной установке типа ЛПЗ-67 в платиновых тиг-

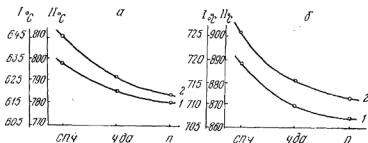


Рис. 21. Зависимость температуры эндотермических (1) и экзотермических (2) эффектов от чистоты сырьевых материалов  
а — стекло 240; б — стекло диопсидового состава

дях емкостью 200 мл, накрытых сверху платиновыми крышками во избежание случайных загрязнений. Симметричное расположение тиглей в нагревательном контуре дало основание полагать, что все стекла имели одинаковое «тепловое прошлое». Стекла варились в следующем режиме: нагрев со скоростью 300 град/ч до 1500°C, выдержка в течение одного часа, затем одновременная отливка части стекла из трех тиглей на холодную металлическую плиту (первый цикл). Оставшаяся часть стекла обрабатывалась по такому же циклу. Всего было проведено четыре цикла обработки.

При дифференциально-термическом анализе обнаружено, что температура эндо- и экзотермического эффектов уменьшается на 35 и 28°C для диопсидового состава и стекла 240 соответственно по мере снижения чистоты сырьевых материалов (рис. 21). Чем больше микропримесей содержится в стекле, тем сильнее влияют они на температуру кристаллизации стекол. Для изучения этого вопроса был произведен количественный спектральный анализ диопсидового стекла, результаты которого приведены в табл. 5.

Таким образом, если в стеклах «п» и «чда» количественное содержание микропримесей составляет соответственно 0,5346 и 0,2495%, то в стекле «спч» лишь 0,0201%. Увеличение числа «обработок» (чередующихся нагреваний и охлаждений) вызывает повышение температуры зарождения и интенсивного роста кристаллов в стеклах (рис. 22). Наиболее резкое повышение температуры эндо- и экзотермических эффектов наблюдается после первого и второго циклов «обработок». При этом ход кри-

Таблица 5

Содержание микропримесей в диопсидовом стекле, вес. %

Стекло	Ti	Mn	Ni	Cu	P	Ba	Sr	Суммарное содержание микропримесей
«спч»	0,002	—	—	0,0003	—	0,020	—	0,0197
	0,001	—	—	0,0002	—	0,020	—	
	0,001	—	—	0,0008	—	0,015	—	
Среднее	0,0013	—	—	0,0004	—	0,018	—	
«чда»	0,030	—	—	0,001	—	0,250	—	0,2495
	0,003	—	—	0,0004	—	0,200	—	
	0,025	—	—	0,0002	—	0,250	—	
Среднее	0,019	—	—	0,0005	—	0,230	—	
«п»	0,063	0,035	0,001	0,003	0,035	0,300	0,003	0,5346
	0,080	0,035	0,001	0,0007	0,010	0,700	0,003	
	0,070	0,035	0,001	0,001	0,025	0,200	0,005	
Среднее	0,070	0,035	0,001	0,0016	0,023	0,400	0,004	

Примечание. В стеклах были обнаружены также следы Co, Sr, Zr, Be, Mo.

вых почти не изменяется, что свидетельствует о незначительном влиянии микропримесей после их дезактивации на ход кристаллизации стекол.

Степень изменения эндо- и экзотермических эффектов стекол из материалов «чда» занимает промежуточное положение между стеклами «спч» и «п» (см. рис. 22). Температура эндо- и экзотермических эффектов наиболее резко повышается с увеличением числа «обработок» стекол, сваренных из реактивов «п», а у стекол «спч» после

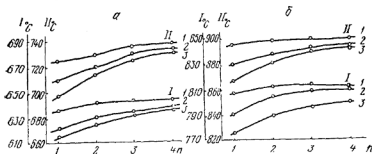


Рис. 22. Зависимость температуры эндотермических (I) и экзотермических (II) эффектов от количества (n) циклов «обработок» стекла 240 (a); диопсидового состава (б); 1 — «спч»; 2 — «чда»; 3 — «п»



четвертого цикла «обработок» практически не изменяется. У стекол, сваренных из материалов разной чистоты, после четвертого цикла «обработки» температуры эндо- и экзотермических эффектов сближаются и почти не изменяются.

Исследование влияния микропримесей на кристаллизационную способность исследованных стекол показало, что микропримеси, содержащиеся в сырьевых материалах, способствуют снижению температуры кристаллизации. Повторные нагревания дезактивируют микропримеси, причем многократные нагревания и последующие охлаждения стекол практически исключают их влияние на процесс кристаллизации.

## 7. Изменение свойств стекла 240 в процессе кристаллизации

Для установления взаимосвязи между структурными превращениями и свойствами кристаллизующегося стекла, а также для выяснения влияния условий термообработки на свойства продуктов кристаллизации исследовались образцы стекла 240, прошедшие двухчасовую термообработку при температурах 650—900°C. В результате установлено, что *физико-механические свойства* стекла 240 (микротвердость, модуль Юнга, предел прочности при изгибе и плотность) практически не изменяются после термообработки при температуре 650°C

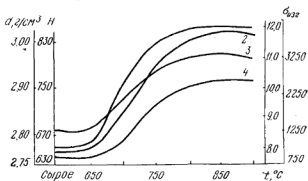


Рис. 23. Изменение физико-механических свойств стекла 240 по мере его кристаллизации:

1—модуль Юнга ( $E$ ); 2—микротвердость ( $H$ ); 3—предел прочности при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ); 4—плотность ( $d$ )

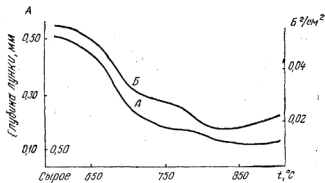


Рис. 24. Зависимость абразивной устойчивости (А) и истираемости (Б) стекла 240 от температуры термообработки

(рис. 23). Это объясняется тем, что при температуре  $650^{\circ}\text{C}$  данное стекло не претерпевает таких структурных превращений, которые влияют на указанные свойства. С повышением температуры тепловой обработки до  $700^{\circ}\text{C}$  значения физико-механических свойств увеличиваются. Так, например, показатель преломления данного стекла при температуре  $675^{\circ}\text{C}$  резко повышается. Это объясняется уплотнением структуры стекла вследствие появления кристаллической фазы, имеющей большую плотность ( $3,27 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с исходным стеклом ( $2,75 \text{ г/см}^3$ ).

В температурном интервале  $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$  показатели физико-механических свойств достигают своего максимального значения (см. рис. 23).

При повышении температуры тепловой обработки до  $900^{\circ}\text{C}$  значения физико-механических свойств продуктов кристаллизации снижаются в связи с ростом кристаллов за счет стекловидной фазы.

Исследованные физико-механические свойства не могут, однако, в полной мере характеризовать пригодность ситалла для работы в условиях сильного абразивного и других видов механического воздействия. Поэтому было исследовано изменение абразивной устойчивости стекла 240 по мере его кристаллизации на приборе для определения твердости абразивных инструментов, а также истираемости по методу сошлифования. Подобно остальным физико-механическим свойствам абразивная устойчивость стекла 240 при температуре  $680^{\circ}\text{C}$  незначитель-

но изменяется (рис. 24). При температуре термообработки  $750^{\circ}\text{C}$  абразивная устойчивость стекла повышается. Минимальный износ в результате пескоструйного воздействия и минимальное сошлифование были обнаружены на образцах, прошедших термообработку при  $800\text{--}850^{\circ}\text{C}$ . Дальнейшее повышение температуры тепловой обработки до  $900^{\circ}\text{C}$  приводит к незначительному увеличению истираемости и потерь от пескоструйного воздействия.

*Химическая устойчивость и экстрагирование.* В исходном стекле  $\text{Na}_2\text{O}$  экстрагируется в большей мере (1,3%), чем остальные окислы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) (рис. 25). Поскольку кремнезем слабо растворим в серной кислоте, в фильтрате он не обнаружен. Окислы кальция и магния также имеют сравнительно небольшое экстрагирование, причем окись кальция экстрагируется в меньшей мере, чем окись магния (0,24 и 0,38% соответственно). Это подтверждают также данные работы [79]. Экстрагирование окиси алюминия занимает промежуточное положение между  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , с одной стороны, и  $\text{Na}_2\text{O}$ , с другой, и составляет 0,7%.

Термообработка стекла при  $650^{\circ}\text{C}$  практически не вызывает изменения экстракции окислов (см. рис. 25) и химической устойчивости к различным реагентам (рис. 26). По мере повышения температуры термообработки до  $700^{\circ}\text{C}$  уменьшается экстрагирование окислов и увеличивается химическая устойчивость образцов (см. рис. 26).

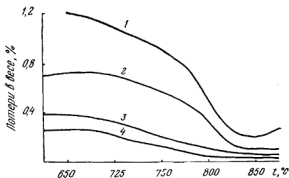
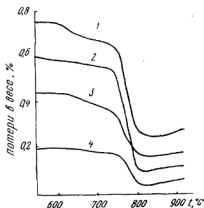


Рис. 25. Экстрагирование окислов из стекла 240 по мере его кристаллизации:

1— $\text{Na}_2\text{O}$ ; 2— $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3— $\text{MgO}$ ; 4— $\text{CaO}$

Рис. 26. Зависимость химической устойчивости стекла 240 от температуры кристаллизации при кипячении в реагентах:

1—20,21% HCl; 2—2н.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 3—конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4— $\text{H}_2\text{O}$



Повышение температуры тепловой обработки до 750—800°C приводит к дальнейшему повышению химической устойчивости продуктов термообработки стекла. Причем экстракция  $\text{Na}_2\text{O}$  снижается более резко по сравнению с  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ . Химическая устойчивость стекла в температурном интервале 750—800°C еще больше повышается, что связано с увеличением содержания пироксеновой кристаллической фазы, практически не растворимой в HCl [35].

Таким образом, в результате изменения экстракции окислов и химической устойчивости в процессе кристаллизации установлено, что при температуре 680°C выщелачивание и потери веса при кипячении в агрессивных средах уменьшаются за счет появления кристаллической фазы. Наилучшей химической устойчивостью обладают образцы стекла 240, закристаллизованного в интервале температур 800—850°C.

**Термические свойства.** В температурном интервале начала кристаллизации (680°C), вследствие структурных превращений в стекле, наблюдается увеличение коэффициента линейного термического расширения, температуры деформации под нагрузкой и термостойкости (рис. 27). Повышение температуры тепловой обработки стекла до 750—800°C приводит к дальнейшему росту показателей указанных свойств. Температура деформации под нагрузкой и термостойкость увеличиваются благодаря активной кристаллизации стекла, в результате чего структура кристаллизующего стекла становится все более мел-

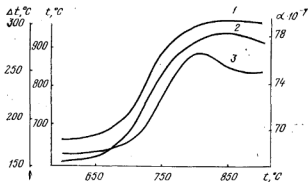


Рис. 27. Изменение термических свойств стекла 240 по мере его кристаллизации:

1— температура деформации под нагрузкой ( $t$ ); 2— термостойкость ( $\Delta t$ ); 3— коэффициент термического расширения ( $\alpha$ )

кодисперсной, однородной и обогащенной диопсидоподобной фазой.

Увеличение коэффициента теплового расширения вызвано также ростом количества диопсидоподобной кристаллической фазы.

Максимальные значения температуры деформации и термостойкости были отмечены у образцов, закристаллизованных в интервале температур 800—850°C.

С повышением температуры термообработки до 900°C показатели термических свойств изучаемого стекла снижаются (см. рис. 27). Это вызвано, по-видимому, дальнейшим ростом кристаллов, а также их срастанием при образовании конгломератов. При этом плотность упаковки и тонкодисперсность образцов снижается.

Исследование физико-механических, химических и термических свойств стекла 240 в процессе кристаллизации показало, что при нагревании стекла до температуры 800°C увеличиваются показатели физико-химических и термических свойств в результате структурных перестроек, связанных с появлением пироксеновой кристаллической фазы. Максимальные значения термостойкости, температуры деформации под нагрузкой и коэффициента линейного термического расширения имеют образцы, кристаллизованные в температурном интервале 800—850°C. Следовательно, указанный интервал температур нужно рассматривать как оптимальный.

## 8. Разработка режима кристаллизации стекла 240 и свойства ситалла

При исследовании физико-химических и термических свойств стекла 240 в процессе нагревания установлено, что в интервалах температур  $650-700^{\circ}\text{C}$  и  $800-850^{\circ}\text{C}$  на диаграммах «свойство — температура» имеются характерные перегибы (см. рис. 23—27). Следует отметить, что они лежат вблизи температур эндо- и экзотермических пиков ( $630$  и  $795^{\circ}\text{C}$ ) на термограмме данного стекла (см. рис. 8). Данные градиентной кристаллизации показали, что в температурном интервале  $650-680^{\circ}\text{C}$ , т. е. в области температуры размягчения ( $660^{\circ}\text{C}$ ), стекло начинает опалесцировать, что указывает на начало процесса кристаллизации.

Поэтому первая ступень термообработки была выбрана нами в интервале  $650-680^{\circ}\text{C}$ . Во избежание деформации изделий термообработка на первой ступени проводилась при  $650^{\circ}\text{C}$ , т. е. на  $10^{\circ}\text{C}$  ниже температуры размягчения стекла. Продолжительность термообработки определялась по изменению плотности в процессе нагревания стекла. Скорость нагрева стекла до температуры первой ступени термообработки составляла  $150$  град/ч.

Выдержка образцов исследуемого стекла при температуре первой ступени термообработки в течение различного времени показала, что плотность их при этом увеличивается от  $2,75$  до  $2,79$  г/см<sup>3</sup> лишь в течение первых двух часов. Дальнейшее увеличение выдержки не приводит к существенному изменению плотности. Исходя из данных по изменению физико-механических и химических свойств нами выбрана вторая ступень термообработки (при  $825^{\circ}\text{C}$ ).

Таким образом, продолжительность выдержки при  $650^{\circ}\text{C}$  принята равной двум часам. Нагрев стекла до  $825^{\circ}\text{C}$  производился со скоростью  $100$  град/ч для того, чтобы исключить деформацию крупных изделий во время кристаллизации. Продолжительность выдержки при  $825^{\circ}\text{C}$  определялась так же, как и на I ступени, по изменению плотности стекла в процессе его кристаллизации. Установлено, что плотность повышается от  $2,79$  г/см<sup>3</sup> до  $2,92$  г/см<sup>3</sup> в течение четырех часов. Дальнейшее увеличение времени выдержки не приводит к изменению плотности.

С образцов стекол, прошедших кристаллизацию при

825°C в течение 1—5 ч, были сняты термограммы. Как видно из данных ДТА, высота экзотермического пика стекла, кристаллизованного в течение одного часа, значительно меньше по сравнению с высотой экзопика исходного стекла, что указывает на частичную завершенность процесса кристаллизации. По мере дальнейшего увеличения времени выдержки высота экзотермического пика все больше уменьшается, причем форма его становится более размытой, и, наконец, у стекла, кристаллизованного в течение четырех часов, он совершенно исчезает.

Таким образом, оптимальным режимом термообработки стекла 240 является выдержка на I ступени (650°C) в течение двух часов и на II ступени (825°C) в течение четырех часов.

Правильность разработанного режима кристаллизации проверялась также по изменению некоторых свойств ситалла. Микротвердость, модуль Юнга и предел прочности при изгибе растут с увеличением времени выдержки стекла на II ступени термообработки до четырех часов. В дальнейшем эти значения не изменяются. Стекло 240, закристаллизованное по указанному двухступенчатому режиму, имеет наибольшую степень кристалличности, обладает максимальной прочностью и химической устойчивостью.

С учетом того, что в производственных условиях кристаллизация изделий осуществляется в периодических камерных печах, нами была проведена с целью сокращения производственного цикла одноступенчатая кристаллизация стекла, т. е. без выдержки при 650°C. В этом случае скорость подъема температуры до 825°C была меньшей и составляла 100 град/ч. Механическая прочность образцов, закристаллизованных по одноступенчатому режиму, была лишь на 5—10% ниже, чем после двухступенчатой термообработки. Показатели свойств лабораторных образцов стекла и ситалла 240 приведены ниже:

	Стекло	Ситалл
Коэффициент линейного термического расширения (20—400°C) · 10 <sup>-7</sup> , 1/град	67	75
Термостойкость, °C	165	290
Температура начала деформации под нагрузкой, °C	660	935
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,75	2,92
Водопоглощение, %	0	0

Микротвердость (нагрузка 100 г), кг/мм <sup>2</sup>	625	850
Предел прочности, кг/см <sup>2</sup>		
при сжатии	5100	8000
при статическом изгибе	1250	3100
Модуль упругости, кг/см <sup>2</sup> · 10 <sup>-5</sup>	8,0	12
Удельная ударная вязкость, кг · см / см <sup>2</sup>	1,7	3,7
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,055	0,019
Усадка при кристаллизации, %	—	2,0
Потери в весе при одночасовом кипячении в реагенте:		
водоустойчивость, %	0,20	0,02
содоустойчивость (2н. раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), %	0,60	0,15
кислотоустойчивость, %		
20,24% HCl	0,75	0,25
конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,45	0,10

Из таблицы видно, что ситалл 240 имеет высокие физико-механические и химические свойства, а следовательно, он может быть рекомендован для изготовления различных износостойких деталей, мелющих тел, футеровки и других видов изделий для химической и других отраслей промышленности.

### 9. Получение ситалла 240 в опытно-промышленных условиях

Рецептура ситалла 240 и технология его производства, разработанные в лабораторных условиях, прошли промышленную апробацию и внедрены на Краснодарском стекольном заводе.

Сырьевые материалы (песок, доломит, сода, магнезит, криолит, или фтористый алюминий) обрабатывались в составном цехе завода по обычной технологии, принятой в стекольном производстве. Плавка шихты осуществлялась при 1450°C в печи периодического действия производительностью около 1 т в сутки, отапливаемой природным газом. Общий цикл варки, осветления и гомогенизации стекломассы составлял 16 ч.

Выработка прессованных изделий производится на пневматических прессах при температуре 1250—1270°C. Прессовым способом изготавливали шары диаметром от 18 до 90 мм в секционных формах и блоки размером 125×65×50 мм. Установлено, что из стекла методом центробежного литья можно изготавливать различные тела вращения (конусы для гидроциклонов и гидроциклоны, патрубки и трубы) и другие изделия (рис. 28).



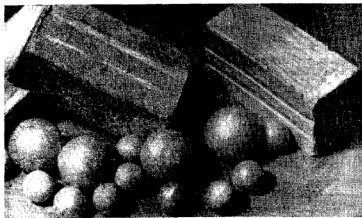


Рис. 28. Футеровочные блоки и шары, изготовленные из ситалла 240

Режим термообработки двухступенчатый — сначала изделия выдерживаются при  $650^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов (I ступень), затем в течение двух часов температура поднимается до  $860^{\circ}\text{C}$  и изделия выдерживаются четыре часа (II ступень). После этого печь отключается, и изделия остывают вместе с печью в течение 1,5—2 сут. Выгрузка изделий производится при температуре не выше  $70^{\circ}\text{C}$ .

Стекло 240 при указанном технологическом режиме хорошо проваривается, осветляется, формируется, удовлетворительно заполняет форму в процессе выработки, имеет прозрачный вид или слабую опалесценцию. После I ступени термообработки степень опалесценции возрастает. Готовые изделия белые, имеют плотную однородную структуру, равномерно распределенную по всему объему. Размеры кристаллов менее 1 мкм. Кристаллическая фаза представляет собой диопсидоподобный твердый раствор.

Пригодность ситалла для работы в условиях высоких ударных нагрузок и сильного абразивного воздействия проверялась в заводских условиях. Ситалловые шары диаметром 25 и 45 мм испытывались в роторной центробежной мельнице-дробилке. Ротор диаметром 500 мм вращался со скоростью 480 об/мин. Скорость вылета шаров составляла около 17—18 м/сек. Высота падения при-

мерно 15 м. Шары ударялись о стальные плиты. Подобные испытания ситалловых шаров моделируют работу шаровых мельниц и мелющих тел.

Удароустойчивость ситалловых шаров диаметром 25 и 45 мм приблизительно одинакова и значительно (в 5 раз) выше, чем фарфоровых шаров и кремневой гальки.

Износостойчивость ситалловых футеровочных блоков и других защитных материалов (для сравнения) оценивалась по их твердости, которая измерялась с помощью прибора для определения твердости абразивных материалов по глубине лунки\*, образованной в результате воздействия 5 и 28 см<sup>3</sup> стандартного вольского песка под давлением 1,5 атм. Установлено, что ситалл 240 по износостойчивости значительно превосходит шлакоситалл, каменное литье и кремневую гальку.

Для определения пригодности ситалла 240 в условиях сильного химического воздействия образцы ситалловых шаров диаметром 45 мм подвергались длительной выдержке в статических условиях в различных реагентах. Результаты испытаний показали, что ситалл 240 является весьма стойким к действию концентрированных кислот и щелочей. Концентрированные серная и азотная кислоты действуют менее активно, чем кислоты 50%-ной концентрации. Насыщенный раствор КОН оказывает такое же действие, как соляная кислота. Незначительные потери в весе после пребывания в течение 2000 ч в реагенте указывают на возможность использования ситалла 240 для футеровки различной химической аппаратуры и емкостей для хранения агрессивных сред.

Пригодность ситалловых изделий для работы в условиях высоких температур определялась по изменению модуля упругости в процессе нагревания их до температуры 900°C. Испытания показали, что модуль упругости ситалловых брусков размером 159×26,5×39 мм уменьшается в процессе нагревания лишь на 10% (от 12 кг/см<sup>2</sup>·10<sup>-5</sup> при 20°C до 10 кг/см<sup>2</sup>·10<sup>-5</sup> при 900°C). Это дает основание рекомендовать ситалл 240 для работы в химических аппаратах под нагрузкой при высоких температурах.

Технология получения ситалла 240 отличается более низкой температурой варки (1450—1480°C), выработки

---

\* Значения глубины лунки получены как среднее из трехкратных замеров четырех лунок.

(1270°C) и ускоренным режимом кристаллизации в течение шести часов при 650—850°C по сравнению с некоторыми техническими ситаллами. Существенным преимуществом ситалла 240 является высокая степень белизны.

Основными потребителями изделий из ситалла 240 являются лакокрасочные заводы, заводы химической и других отраслей промышленности.

## Глава VII

### ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОВЫХ СОСТАВОВ И РАЗРАБОТКА СИТАЛЛОВЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

С целью разработки диэлектриков на основе недефицитного сырья было изучено изменение электрических свойств стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$  в области составов  $\text{SiO}_2$  55—70,  $\text{CaO}$  10—25,  $\text{MgO}$  10—30 мол. % ( $\text{Na}_2\text{O}$  5 и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7 мол. % вводили сверх 100%).

Для лучшего понимания закономерностей в изменении электрических свойств стекла по мере усложнения состава последовательно изучалось удельное объемное сопротивление четырех серий стекол трех-, четырех- и пятикомпонентных составов:

I серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ;

II серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + x\text{R}_2\text{O}$ ;  $\text{R}_2\text{O} - 3, 5, 7$  мол. %  $\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}$ ;

III серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + y\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $y - 5, 7, 10$  мол. %);

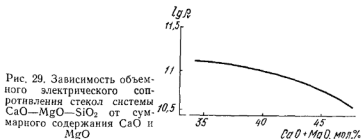
IV серия —  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$ .

Измерение зависимости электросопротивления стекол от температуры проводилось на хорошо отожженных шлифованных образцах в виде дисков диаметром  $30 \pm 1$  мм и толщиной 2—3 мм с помощью мегометра МОМ-4.

#### 1. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$

Химический состав изученных трехкомпонентных стекол приведен в табл. 6.

Исследования показали, что электросопротивление бесщелочных стекол зависит от суммарного содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  и практически не зависит от их соотноше-



ния. В частности, увеличение суммарного содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  приводит к некоторому уменьшению электропроводности (рис. 29).

Установлено также, что электропроводность данной группы стекол не снижается при эквимолекулярном замещении окисла двухвалентного металла одного вида окислом металла другого вида [15].

Зависимость объемного электрического сопротивления стекол системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  от температуры приведена в табл. 7.

Таблица 6

Содержание окислов  
в стеклах системы  
 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ ,  
мол. %

Номер стекала	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SiO}_2$
55	14,0	33,00	53,00
59	25,4	13,56	61,04
60	19,9	20,44	59,66
61	14,29	26,37	59,34
62	9,57	33,00	57,43
65	20,45	13,63	65,92
66	14,52	20,69	64,79
67	10,00	26,66	63,34

Таблица 7

Электрическое  
сопротивление стекол  
системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ ,  
I серия

Номер стекала	$\lg R_v$		Энергия активации, эВ
	150°	350°	
55	14,05	10,06	0,91
59	14,5	11,1	0,86
60	14,53	11,03	0,83
61	14,43	11,00	0,86
62	14,2	10,9	0,83
65	14,6	11,2	0,86
66	14,6	11,15	0,87
67	14,6	11,1	0,88

Из табл. 7 видно, что с увеличением температуры от 150 до 350°C объемное электропроводность снижается. Кроме того, установлено снижение величины энергии активации стекол по мере увеличения содержания в них кремнезема.

## 2. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + x \text{R}_2\text{O}$

При исследовании четырехкомпонентных составов стекол изучалась зависимость их электросопротивления от введения щелочного компонента с различным содержанием  $\text{RO}$  ( $\text{CaO} + \text{MgO}$ ). В качестве щелочного компонента была выбрана окись натрия, которая экономически более выгодна при синтезе стекол и ситаллов.

Исследования показали, что для составов стекол, в которых содержание  $\text{RO}$  велико (33—47 мол. %), величина радиуса щелочного катиона оказывает незначительное влияние на электросопротивление стекла (рис. 30). По-видимому, для состава 55, который содержит  $\text{RO}$  47 мол. %, при добавке даже 7 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  доля щелочной проводимости в переносе электрического тока невелика.

В стеклах с более низким содержанием щелочноземельных окислов (стекла 65, 62, 59;  $\Sigma \text{CaO} + \text{MgO} = 33—35$  мол. %) введение более 3 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  приводит к возрастанию электропроводности, что вызывается влиянием щелочной проводимости.

Исследование электропроводности стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + x \text{Na}_2\text{O}$  показало, что количество щелочного окисла, от введения которого электрическое сопротивление исходных бесщелочных стекол практически не снижается, зависит от суммарного содержания  $\text{RO}$  в стекле (см. рис. 30). По-видимому, в малощелочных составах (II серия) так же, как в бесщелочных (I серия), при определенной концентрации (более 40 %) катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  являются ответственными за перенос тока в стекле, тогда как при меньшей концентрации резко возрастает доля щелочной проводимости.

Следовательно, состав щелочных стекол необходимо проектировать таким образом, чтобы  $\Sigma \text{CaO} + \text{MgO}$  было около 47 мол. %. Следует указать, что состав 55, содержащий  $\text{RO}$  47 мол. %, является весьма перспективным для дальнейшей разработки на его основе оптимального состава ситалла. Полученные данные о влиянии щелочных окислов на сопротивление бесщелочных стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  согласуются с данными для стекол систем  $\text{CaO—B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO—SiO}_2$ ,  $\text{PbO—SiO}_2$ ,  $\text{PbO—B}_2\text{O}_3$  [15, 146, 147].

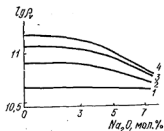


Рис. 30. Влияние  $\text{Na}_2\text{O}$  на объемное электрическое сопротивление стекол с содержанием 47 (1), 42 (2), 37 (3), 33 (4) мол. %  $\text{CaO} + \text{MgO}$

### 3. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + y \text{Al}_2\text{O}_3$

В III серии составов изучалось влияние добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , вводимых в количестве 3, 5, 7 мол. % в трехкомпонентные стекла, на электрическое сопротивление бесщелочных стекол. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в бесщелочные стекла системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$  повышает электрическое сопротивление стекла, причем наибольшее влияние оказывают добавки окиси алюминия в небольших количествах (рис. 31). Ход кривых на рис. 31 свидетельствует о том, что изменение сопротивления при введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  мало зависит от суммарного содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в бесщелочных четырехкомпонентных стеклах.

Подобные закономерности установлены для стекол системы  $\text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  и  $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Аналогичный характер кривых на рис. 31 и 29 показывает, что в стеклах, не содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , и алюминийсодержащих составах изменение электросопротивления протекает по одному и тому же закону, о чем свидетельствует симбатный ход кривых. По-видимому, в данном случае при увеличении количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается концентрация окислов кальция и магния, что приводит к росту электрического сопротивления.

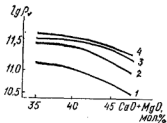


Рис. 31. Зависимость объемного электрического сопротивления стекол от суммарного содержания  $\text{CaO} + \text{MgO}$  без введения (1) и с введением 3(2), 5(3) и 7(4) мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 4. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO—MgO—SiO}_2+(x \text{ Na}_2\text{O}, y \text{ Al}_2\text{O}_3)$

В IV серии изучалось влияние совместных добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , введенных в различных сочетаниях, на электрическое сопротивление стекол в выбранной области составов.

Установлено, что совместное влияние добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на электросопротивление стекол зависит от общего содержания  $\Sigma \text{CaO}+\text{MgO}$  (рис. 32, а, б). При постоянном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$ , равном 3 и 5 мол.%, введение 5 и 7 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к некоторому росту электросопротивления. Абсолютное значение электросопротивления уменьшается в составах с 3 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  по сравнению с составами, содержащими 5 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Учитывая, что пятикомпонентные стекла, содержащие 7 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , обладают лучшими технологическими и кристаллизационными качествами и, кроме того, с таким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  стекла обладают повышенным электрическим сопротивлением, было принято оптимальное количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , равное 7 мол.%, которое вводилось в трехкомпонентный состав 55.

Если в составе 55, содержащем 47%  $\text{MgO}+\text{CaO}$ , при введении 5 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 7 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  сопротивление пятикомпонентного стекла ( $\rho_v = 1,10^{11}$  ом·см при  $350^\circ\text{C}$ ) выше сопротивления исходного трехкомпонентного стекла ( $\rho_v = 4 \cdot 10^{10}$  ом·см при  $350^\circ\text{C}$ ), то в стекле 65, содержащем 34 мол.%  $\Sigma \text{CaO}+\text{MgO}$ , сопротивление при введении 5 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 7 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  падает ( $1,6 \cdot 10^{11}$

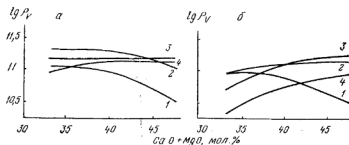


Рис. 32. Зависимость электрического сопротивления стекол системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+(3\text{Na}_2\text{O}, y \text{ Al}_2\text{O}_3)$  (а) и системы  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+(5\text{Na}_2\text{O}, y \text{ Al}_2\text{O}_3)$  (б) от суммарного содержания  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  без введения (1) и с введением 3 (2), 5 (3), 7 (4) мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$

ом·см и  $2,2 \cdot 10^{10}$  ом·см соответственно), что вызывается преобладающим влиянием щелочной проводимости. Эти выводы согласуются с выводами работ [15, 147, 148] для свинцово- и бариево-силикатных стекол.

Уточнено также оптимальное количество  $\text{Na}_2\text{O}$ , которое может быть введено в состав 55, не ухудшая электрические свойства стекла. Показано, что введение 3 и 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  вызывает практически одинаковое изменение электросопротивления. Учитывая, что введение 3 и 5 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$  придает свойствам стекла удовлетворительные технологические и кристаллизационные качества, было принято оптимальное количество  $\text{Na}_2\text{O}$ , равное 5 мол. % (3,13 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), которое вводилось в качестве добавки к оптимальному составу стекла 55, содержащему 7 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Исследование электрического сопротивления бесщелочных и малощелочных стекол в изучаемой области составов:  $\text{CaO}$  10—25;  $\text{MgO}$  10—25;  $\text{SiO}_2$  60—70 мол. % показало, что в присутствии 3, 5, 7 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  стекла указанных составов имеют высокие значения удельного сопротивления ( $\rho_v = 3 \cdot 10^{10} - 3 \cdot 10^{11}$  ом·см при  $350^\circ\text{C}$ ).

В данных составах стекол щелочные окислы с разной величиной радиуса катионов оказывают одинаковое влияние на сопротивление стекла ( $\rho_v = 4 \cdot 10^{10}$  ом·см у стекла 55 I серии; при введении 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  сопротивление соответственно равно  $4,00 \cdot 10^{10}$ ;  $3,81 \cdot 10^{10}$ ;  $3,8 \cdot 10^{10}$  ом·см при  $350^\circ\text{C}$ ).

Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает сопротивление бесщелочных стекол, содержащих повышенные концентрации  $\text{SiO}_2$ . Количество щелочного окисла, которое не ухудшает электрические свойства стекла, зависит от содержания  $\Sigma \text{CaO} + \text{MgO}$  в исходном стекле. Установлено, что совместное введение добавок  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышает сопротивление стекол, содержащих более 40 мол. % щелочно-земельных окислов, и снижает сопротивление стекол, содержащих менее 40 мол. %.

## 5. Выбор оптимального состава диэлектрика

На основании исследований стеклообразования и кристаллизационной способности стекол в системе  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$  и сравнения удельного электрического сопротивления стекол данной системы



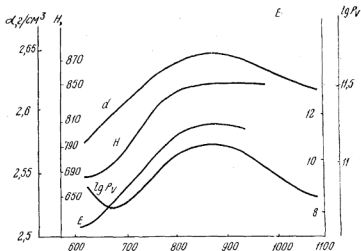


Рис. 33. Диаграмма изменения плотности ( $d$ ), микротвердости ( $H$ ), модуля Юнга ( $E$ ) и объемного электросопротивления ( $\lg \rho_v$ ) стекла 55 по мере его кристаллизации

был выбран состав 55, содержащий 14 CaO, 33 MgO, 53 мол. %  $\text{SiO}_2 + (5 \text{ мол. \% Na}_2\text{O}, 7 \text{ мол. \% Al}_2\text{O}_3)$ . Состав 55 обладает удовлетворительными варочными свойствами при  $1470^\circ\text{C}$ , не агрессивен к огнеупору, имеет также соотношение температуры начала деформации ( $1000^\circ\text{C}$ ) и температуры начала объемной кристаллизации ( $850\text{—}900^\circ\text{C}$ ), при котором отсутствует деформация изделий в процессе термообработки, кроме того, характеризуется повышенным электрическим сопротивлением ( $\rho_v = 1 \cdot 10^{11}$  ом·см при  $350^\circ\text{C}$ ).

Электронномикроскопическое исследование и рентгенофазовый анализ продуктов термообработки позволили установить, что при  $650\text{—}700^\circ\text{C}$  в стекле 55 начинается процесс кристаллизации, а в температурном интервале  $850\text{—}900^\circ\text{C}$  образуется наиболее полнокристаллическая структура.

Установлено, что электрическое сопротивление и некоторые физико-механические свойства (плотность, микротвердость, модуль Юнга) стекла изменяются по мере его кристаллизации (рис. 33). При повышении температуры термообработки до  $700^\circ\text{C}$  увеличивается микротвер-

дость, модуль Юнга, что следует связывать с началом процесса кристаллизации (см. рис. 33). Рентгенофазовым анализом установлено, что при температуре 675—700°C появляется диопсидоподобная кристаллическая фаза и флюорит. Повышение температуры тепловой обработки до 850°C вызывает дальнейший рост значений физико-механических свойств, что связано с общим увеличением содержания кристаллической фазы. При повышении температуры кристаллизации происходит увеличение плотности с появлением диопсидоподобной кристаллической фазы, имеющей большую плотность (3,27) по сравнению с исходным стеклом (2,534).

Низкотемпературные тепловые обработки стекла 55 при 650—700°C приводят к снижению электрического сопротивления по сравнению с исходным стеклом ( $\rho_v = 1 \cdot 10^{11}$  ом·см при 350°C у исходного стекла,  $\rho_v = 5 \cdot 10^{10}$  ом·см при 350°C у стекла, прошедшего термообработку при 700°C). Увеличение электропроводности в продуктах низкотемпературной обработки вызывается повышением концентрации щелочного окисла в остаточной стекловидной фазе.

Рентгенофазовым анализом установлено выделение первой кристаллической фазы диопсида (3,36; 2,92; 2,53; 2,34; 2,15; 2,01; 1,83; 1,50) и небольшого количества флюорита (1,93; 1,64). Обоedнение стекловидной фазы катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , вследствие выделения кристаллической фазы, вызывает увеличение концентрации щелочного окисла и окиси алюминия, что может привести к появлению щелочной проводимости в остаточной стекловидной фазе.

При повышении температуры тепловой обработки от 700 до 850°C наблюдается рост электросопротивления стекла ( $\rho_v = 1,1 \cdot 10^{11}$  ом·см при 350°C у образцов, прошедших термообработку при 850°C). Увеличение сопротивления вызывается уменьшением общего количества стекловидной фазы и обеднением ее окисью натрия, которая встраивается в решетку твердого раствора диопсида и жадеита.

В продуктах термообработки при температуре 950—1100°C электропроводность повышается. Это связано с появлением стекловидной фазы, обогащенной катионами натрия.

## 6. Разработка режима кристаллизации стекла 55

При исследовании продуктов кристаллизации стекла 55 комплексным методом установлено, что первая кристаллическая фаза выпадает в области температур 650—700°C, максимально закристаллизованный продукт с равномерной однородной структурой образуется при термообработке в области температур 850—900°C. Свойства продуктов термообработки, полученных при этих температурах, имеют наиболее высокие значения (см. рис. 33).

В температурном интервале 650—660°C, т. е. в области температуры размягчения (660°C), стекло начинает опалесцировать. На электронномикроскопическом снимке стекла, прошедшего термообработку при 650°C, ликвационные капли расположены плотно друг к другу и имеют размеры 0,1—0,2 мкм. На диаграмме (см. рис. 33) видны характерные перегибы, что свидетельствует о значительных перестройках в структуре стекла.

Режим кристаллизации для состава 55 разрабатывался аналогично режиму состава 240. Первая ступень термообработки 650°C. Продолжительность выдержки при этой температуре определялась по изменению плотности в процессе нагревания стекла и составляла 1 ч. Образцы нагревались со скоростью 150 град/ч, что исключало растрескивание (термостойкость стекла 170°C).

Температура второй ступени термообработки соответствовала 850 и 900°C исходя из того, что при термообработке в этой области температур продукты кристаллизации имеют наиболее мелкозернистую структуру. Образцы до температуры второй ступени нагревались со скоростью 90 град/ч, что исключало деформацию крупных изделий во время кристаллизации. Продолжительность выдержки определялась по изменению плотности, физико-механических и электрических свойств материала в процессе кристаллизации и составляла 1—5 ч. Образцы исходного стекла подвергались двухступенчатой термообработке.

Интенсивное увеличение плотности образцов в процессе термообработки при 850°C наблюдалось при увеличении длительности выдержки до четырех часов. При 900°C плотность повышается от 2,614 до 2,646 г/см<sup>3</sup> в течение трех часов.

Правильность выбранного режима проверялась по изменению некоторых свойств ситалла. Установлено, что

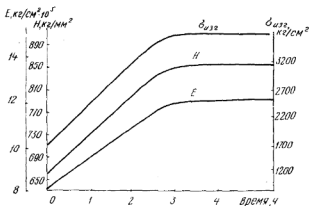


Рис. 34. Зависимость предела прочности при изгибе ( $\sigma_{изг}$ ), микротвердости ( $H$ ) и модуля Юнга ( $E$ ) стекла 55 от продолжительности выдержки при 900°C

микротвердость и предел прочности при изгибе растут с увеличением времени выдержки на второй ступени термообработки до трех часов; в дальнейшем значения этих величин остаются почти без изменения (рис. 34).

Увеличение электрического сопротивления и уменьшение  $\operatorname{tg} \delta$  происходит при термообработке в течение трех часов (рис. 35). Уменьшение угла диэлектрических по-

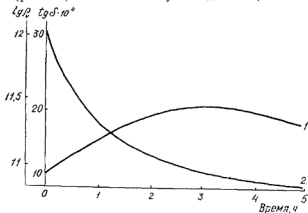


Рис. 35. Зависимость объемного сопротивления при 350°C ( $\lg \rho_v$ ) (1) и тангенса угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) (2) при частоте 10⁶ Гц и температуре 20°C стекла 55 от продолжительности выдержки при 900°C

терь можно объяснить упрочнением структуры материала после кристаллизации и соответственным падением доли ионных релаксационных потерь [15]. Дальнейшее увеличение выдержки на второй ступени термообработки до пяти часов приводит к некоторому увеличению электропроводности. Это связано с «кристаллохимической разборкой» [41] твердого раствора моноклинных пироксенов диопсида и жаденита. На дифрактограмме образцов, прошедших термообработку при 900°C в течение 5 ч, межплоскостные расстояния выкристаллизовавшейся кристаллической фазы приближаются к межплоскостным расстояниям чистого диопсида.

На основании сопоставления результатов комплексного метода исследования физико-механических и электрических свойств продуктов кристаллизации был выбран следующий режим кристаллизации стекла 55: выдержка на I ступени при 650°C в течение одного часа, на II ступени при 900°C — в течение трех часов.

Полученный стеклокристаллический материал обладает высокими значениями электрического сопротивления ( $\rho_v = 1,1 \cdot 10^{11}$  ом·см при 350°C) и физико-механических свойств ( $H = 835$  кг/мм<sup>2</sup>,  $E = 11,75$  кг/см<sup>2</sup>·10<sup>-5</sup>).

## 7. Получение диэлектриков из ситалла 55

Для проверки технологических свойств выбранного состава стекла 55 и его технических характеристик изготовлена опытная партия ситалловых диэлектриков в полупромышленных условиях (рис. 36).

Для варки стекла применялись природные сырьевые материалы: песок, доломит, магнезит, сода, глинозем и фтористый алюминий. Стекла варились в 170-литровых шамотных горшках в одnogоршковой газовой печи. Шихту в количестве 60 кг засыпали через каждые два часа. Полная наварка горшка составила 14—15 ч при температуре 1475°C. Затем температура повышалась до 1490°C и стекло выдерживалось три часа для окончательного провара, гомогенизации и осветления. Стекла хорошо провариваются, гомогенизируются и осветляются. Изделия могут формоваться методом отливки, прессования и центробежного литья.

При максимальной температуре кристаллизации (900°C) изделия выдерживались в течение трех часов.



Рис. 36. Изделия из ситалла 55

Затем начиналось их охлаждение со скоростью 60 град/ч до 400°C. После этого печь отключалась и изделия остывали вместе с печью в течение суток. Во избежание растрескивания изделия выгружались из печи при температуре не выше 80°C.

Образцы в процессе кристаллизации не деформировались. В изломе ситалловые изделия по визуальной оценке были равномерно закристаллизованы и имели высокую степень белизны. Электронномикроскопическое исследование полученных в заводских условиях ситалловых изделий показало, что структура их, а также природа кристаллической фазы идентичны с лабораторными образцами.

Промышленная проверка показала, что состав 55 обладает хорошими технологическими свойствами; ситалловые изделия могут быть получены при простых технологических процессах на основе недефицитного сырья.

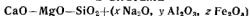
Были проведены промышленные испытания прессуемых прокладок силовых трансформаторов на Минском электротехническом заводе. Детали работали в условиях воздействия электрических полей большой напряженности (50 kV) и достаточно высокой механической нагрузки (изгиб, сжатие). Результаты испытаний показали, что свойства стеклокристаллических материалов значи-

тельно выше свойств изделий из асбодина и пластмассы К-21-2, применяемых на заводе.

Учитывая, что ситалл 55 имеет высокие электрические и физико-механические свойства, он может широко использоваться в электротехнической (изоляционные детали для силовых трансформаторов, панели защиты, управления и распределения электроэнергии и др.) и энергетической (установочные и линейные изоляционные материалы и др.) отраслях промышленности.

## Глава VIII

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОКСЕНООБРАЗОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЯ СИТАЛЛА В СИСТЕМЕ



#### 1. Обоснование выбора состава стекла и стимулятора кристаллизации

На основании исследования стеклообразования, нестимулированной и стимулированной кристаллизации серийных составов стекол, их технологических и ликвационных свойств установлено, что в области оптимальных составов стекол VI серии (система  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3, z\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) комплексом лучших свойств обладает состав 67.

Состав 67 удовлетворительно формуется, не агрессивен к огнеупору, температура верхнего предела кристаллизации 1170, нижнего — 850, начала деформации — 1000°C; активно ликвирует, кристаллическая фаза — пироксен. В присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  кристаллизация протекает объемно с образованием плотной однородной структуры.

Из приведенных данных видно, что состав 67 лежит в пределах некоторых петро- и шлакоситаллов и каменного литья. Поэтому результаты исследования, полученные нами на примере состава 67, могут быть использованы при синтезе петро- и шлакоситаллов, обладающих пироксеновой фазой.

Исследование нестимулированной кристаллизации стекла 67 показало, что в процессе термообработки формируются крупные (20—30 мкм) сферолитовые агрегаты, внутри каждого сферолита имеется центр (рис. 37, а, б).

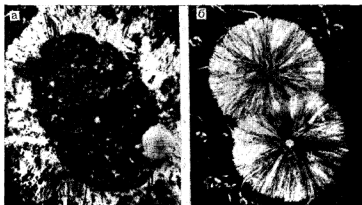


Рис. 37. Микрофотографии кристаллических образований в стекле 67  
 а — семейство кристаллов шпинели с ореолом диопсидовых игольчатых кристаллов (x250, 810°C); б — сферолиты пироксена, внутри кристаллы шпинелида (x40, 850°C)

На специально выращенных индивидах установлено, что при 750—800°C по всему объему образца начинается роеобразное выделение рассеянных кристаллических образований шпинелидов. При повышении температуры до 860°C на основе выделившейся шпинели начинается процесс активного формирования основной кристаллической фазы — пироксена [98]. При дальнейшем повышении температуры до 900—950°C шпинелидные образования исчезают, растворяясь в пироксеновых сферолитах.

Таким образом, можно полагать, что кристаллизация стекла 67 протекает в две стадии. На первой стадии образуется шпинель, обладающая простой кубической сингонией и сходством параметров различных видов решетки [116, 132, 149]. Шпинель образует области, вокруг которых происходит сосредоточение пироксеновой фазы. На второй стадии процесса начинается взаимодействие в твердых фазах между шпинелидами и пироксенами [131, 150], при этом шпинелиды растворяются в пироксене.

Таким образом, шпинелиды следует рассматривать не как эпитаксиальные центры кристаллизации для выделения пироксеновой фазы, а как промежуточную метастабильную фазу, стимулирующую выделение пироксена. Такая схема механизма процесса кристаллизации стекла 67 показывает, что для получения мелкокристаллического



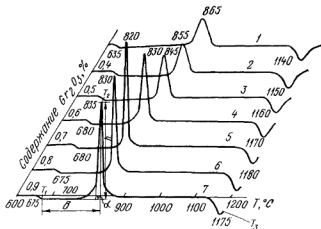


Рис. 38. Термограммы стекла 67<sub>с</sub>, содержащего различные количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

продукта необходимо создать условия для образования в стекле множества тонкодисперсных шпинелидных образований.

На основании исследования процесса стимулированной кристаллизации стекла установлено, что для железосодержащих составов, и, в частности, состава 67 эффективным стимулятором кристаллизации является  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Введение 1—2%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  вызывает активную кристаллизацию расплавов и стекол пироксеновых составов. С учетом влияния на процесс кристаллизации количества вводимого стимулятора кристаллизации [21] был разработан метод точного и быстрого определения оптимального количества  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с помощью дифференциально-термического анализа [151]. Согласно данным работ [125, 152, 153], оптимальное количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , обеспечивающее наиболее тонкую объемную кристаллизацию стекла, составляет 0,4—1,2%.

Для изучения влияния  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  на процесс кристаллизации стекла 67<sub>с</sub>\* стимулятор вводился в следующих количествах: 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9 вес.% (сверх 100 вес. частей стекла).

Полученные термограммы для стекла 67<sub>с</sub> представлены на рис. 38. Форма, величина и температура эндо- и эк-

\* 67<sub>с</sub> — стекло 67, стимулированное  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

зотермических эффектов в значительной степени зависят от количества введенного  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Об интенсивности процесса кристаллизации можно судить не только по температурам эндо- и экзотермических эффектов ( $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$ ), но и по расстоянию между эндо- и экзотермическими эффектами ( $b$ ), высоте ( $h$ ) и углу подъема экзотермического пика ( $\alpha$ ), т. е. по изменению параметров термограмм.

Температура экзотермического эффекта ( $T_2$ ) с увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  снижается от 865 до 820°C (см. рис. 38, 1—5), изменяется и вид пика, он становится более вытянутым. При введении 0,7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  высота его достигает максимальной величины (см. рис. 38, 5), а при введении 0,8 и 0,9%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  высота пика меняется незначительно (см. рис. 38, 6, 7).

Возрастает также и температура второго эндотермического эффекта ( $T_3$ ). С увеличением содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (см. рис. 38, 1—5) температура возрастает от 1140 до 1180°C. Дальнейшее увеличение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  не приводит к заметному изменению температуры. Аналогично изменяется и температура эндотермического эффекта ( $T_1$ ). Кривые изменения параметров термограмм ( $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $b$ ,  $h$ ,  $\alpha$ ) представлены на рис. 39, из которого видно, что все кривые имеют характерный перегиб, соответствующий количеству  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , равному 0,7%.

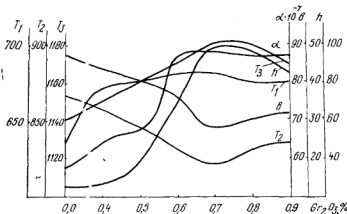


Рис. 39. Изменение параметров термограмм стекла 67с в зависимости от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

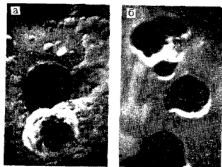


Рис. 40. Микроскопические снимки стекла 67с, содержащего 0,8 (а) и 0,9 (б)%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$

При введении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  сверх 0,7% начинается процесс, сопровождающийся осаждением сферолитов. Рентгенофазовый анализ показал, что основной кристаллической фазой сферолитов является хромликоитит  $(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot \text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  [98]. Электронномикроскопические исследования подтвердили, что при введении более 0,7%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в процессе его нагревания выпадает хромсодержащая шпинель. При введении 0,8%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в необработанном стекле наблюдается процесс образования шпинели (рис. 40), а при введении 0,8—0,9% этот процесс протекает более интенсивно.

По данным работы [149], плотность хромсодержащих шпинелидов 4,43—4,99, температура плавления 2250—2350°C, плотность исследуемого стекла 2,71. Таким образом, значительная разница плотностей шпинелей и стекла должна привести к процессу расслаивания. Возможность образования шпинелидов в качестве самостоятельной фазы обусловлена совместным присутствием в составе 67с  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , являющихся основными составными компонентами шпинелидов. Следует указать, что шпинелиды образуются и в составе 67. Окись хрома стимулирует образование шпинелидов, однако ограниченно растворяется в них.

В процессе такого макрорасслоения из расплава удаляется часть стимулятора и ход всех кривых (рис. 39) изменяется: уменьшается высота пика  $h$ , угол его подъема  $\alpha$ , температура  $T_1$  и  $T_3$ ; возрастает температура  $T_2$  и расстояние между эндо- и экзотермическими эффектами  $b$ .

Полученные результаты показали, что для состава стекла 67с оптимальное количество стимулятора кристаллизации ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) составляет 0,7%. Для исследования ме-

ханизма процесса кристаллизации результаты дифференциально-термического анализа должны быть дополнены другими экспериментальными методами.

## 2. Физико-химические процессы, протекающие при нагревании шихты состава 67<sub>c</sub>

В процессе изучения физико-химических явлений необходимо выявить температурный интервал, в котором формируется пироксеновая фаза в шихте с тем, чтобы обеспечить условия ее максимального сохранения и развития в стекольном расплаве, а следовательно, и в кристаллизующемся стекле. Предполагалось, что максимальное образование пироксеновых группировок на разных стадиях процесса позволит интенсифицировать процесс получения пироксенового ситалла на важнейших этапах технологического цикла.

Исследование проводилось комплексным методом, включающим термографию, определение потери в весе при изотермическом и динамическом нагревании [125, 137] и инфракрасную спектроскопию. Проведены также термодинамические расчеты 23 вариантов реакций между отдельными компонентами шихты.

Для получения сравнимых результатов все сырьевые материалы предварительно высушивались до постоянного веса. Для исследования потерь в весе при изотермическом нагревании и получения продуктов термообработки шихт на разных стадиях процесса навеска шихты оставалась постоянной (5 г) во всех опытах. Шихта помещалась в платиновые тигли одинаковой формы и объема и выдерживалась в предварительно нагретой до заданной температуры силитовой печи в течение определенного времени. Затем тигли с продуктами термообработки резко охлаждались.

Дифференциально-термический анализ шихты и определение потери в весе. В шихте 67<sub>c</sub>, обработанной при температуре 1200°C с выдержкой в течение 1—3 ч, определялась потеря в весе по отношению к суммарному количеству компонентов шихты (Р%) (рис. 41). При повышении температуры от 300 до 1000°C наблюдается постепенное нарастание потери веса, что связано с процессами дегидратации гидрата окиси магния (420—450°C), диссоциации карбонатов магния (100—620°C), натрия (400—450°C), кальция (400—

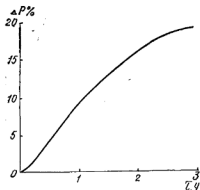


Рис. 41. Изменение потери в весе шихты состава 67<sub>с</sub> в зависимости от времени выдержки при 1200°C

1000°C), а также с взаимодействием компонентов шихты [102, 154]. При 1200°C ( $\tau=3$  ч) в ходе кривой потери в весе почти не замечается существенных изменений. Очевидно, процессы, связанные с удалением летучих составляющих, при трехчасовой выдержке завершены.

Закономерности, полученные при исследовании потери в весе при изотермическом нагревании, подтверждаются результатами дифференциально-термического анализа (рис. 42). Для более детальной расшифровки термических эффектов исследованы процессы, протекающие при термообработке шихт, содержащих как аморфный, так и кристаллический кремнезем. Исследованию физико-химических процессов, протекающих при нагревании данной шихты, предшествовало изучение явлений в частных шихтах. На термограмме основного углекислого магния (см. рис. 42, а) имеются три эндотермических пика (340, 450 и 570°C), соответствующих процессам дегидратации и разложения гидрата окиси магния и термической диссоциации углекислого магния, и экзотермический пик при 510°C, связанный, по-видимому, с образованием новых соединений магния.

Термограммы трехкомпонентной смеси с аморфным кремнеземом  $\text{SiO}_{2\text{ам}} - \text{CaO} - \text{MgO}$  и пятикомпонентной:  $\text{SiO}_{2\text{ам}} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_{2\text{ам}} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  приведены на рис. 42, б—г. Первые четыре эндотермических эффекта в областях 125, 315, 420 и 520°C можно объяснить соответственно удалением гигроскопической влаги, гидратной воды из основного углекислого магния, диссоциацией основного угле-

кислого магния и максимумом разложения углекислого магния [155].

Экзотермический эффект при 505°C характеризует кратковременное взаимодействие между продуктами неполного разложения основного углекислого магния и образование двойных карбонатов кальция и магния. Эффект при температуре 835°C соответствует максимуму диссоциации углекислого кальция, а при 1025°C — образованию силикатов.

В пятикомпонентных смесях (рис. 42, в, г) при нагревании примерно до 800°C максимуму диссоциации карбоната кальция соответствует более низкотемпературный термический эффект при 820°C и эндотермический эффект при 850°C, связанный, вероятно, с плавлением бикарбоната натрия, образовавшегося раньше двойного карбоната кальция и натрия, и появлением небольшого количества жидкой фазы за счет эвтектики двойных углекислых солей с карбонатом натрия.

Процесс силикатообразования при наличии оксидов алюминия и натрия происходит при более низкой темпе-

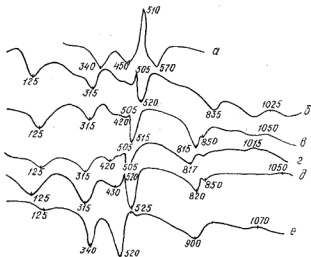


Рис. 42. Термограммы шихты 67с при динамическом нагревании:

а —  $(\text{Mg}(\text{OH})_2)_2\text{CO}_3$ ; б —  $\text{SiO}_2(\text{ам}) + \text{CaCO}_3 + 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; в —  $\text{SiO}_2(\text{ам}) + \text{CaCO}_3 + 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ; г —  $\text{SiO}_2(\text{ам}) + \text{CaCO}_3 + 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ; д —  $\text{SiO}_2(\text{ам}) + \text{CaCO}_3 + 4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

ратуре ( $1015^{\circ}\text{C}$ ), чем в трехкомпонентной шихте ( $1025^{\circ}\text{C}$ ), а в присутствии окислов железа и натрия при  $1050^{\circ}\text{C}$ . При совместном введении  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (рис. 42, *д, е*) образование силикатов протекает при температуре  $1050^{\circ}\text{C}$  в шихте с  $\text{SiO}_{2\text{ам}}$  и при  $1070^{\circ}\text{C}$  в шихте  $\text{SiO}_{2\text{кр}}$ .

На термограмме шестикомпонентной смеси (см. рис. 42, *д, е*) видны эндотермические пики в областях 125, 315—340, 520—525, 590, 820, 850 и  $900^{\circ}\text{C}$ , которые связаны с процессами дегидратации гидрата окиси магния, диссоциацией карбонатов магния, натрия и кальция. Термические эффекты, сопровождающие полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия, вероятно, накладываются на эффекты, отмеченные ранее.

При повышении температуры до  $350^{\circ}\text{C}$  наблюдается постепенное увеличение потери в весе. В области температур 350— $550^{\circ}\text{C}$  происходит интенсивное выделение углекислого газа в результате энергичной диссоциации карбонатов магния, натрия и кальция. С повышением температуры до  $900^{\circ}\text{C}$  потери в весе увеличиваются. При  $1000^{\circ}\text{C}$  процессы, связанные с потерей в весе, по-видимому, завершены.

Следует заметить, что силикатообразование в температурном интервале 1000— $1100^{\circ}\text{C}$  происходит за счет непосредственного взаимодействия двуокиси кремния с окислами, а при низких температурах — за счет твердофазовых реакций между двуокисью кремния и карбонатами. Если учесть, что устойчивость решетки окиси кальция меньше, чем окиси магния, то соединения кальция должны образовываться со значительно большей вероятностью, чем соединения магния [156]. Однако образование магниевых соединений происходит раньше, чем кальциевых [94], вследствие их кристаллохимических и энергетических различий.

На основании данных, полученных с помощью дифференциально-термического анализа и определения потери в весе, нами предлагается следующая схема физико-химических явлений, протекающих при нагревании шихты с аморфным и кристаллическим кремнеземом в интервале температур 20— $1100^{\circ}\text{C}$ :

	$t^{\circ}\text{C}$ ( $\text{SiO}_{2\text{кр}}$ )	$t^{\circ}\text{C}$ ( $\text{SiO}_{2\text{ам}}$ )
Удаление гигроскопической влаги	125	125
Удаление гидратной воды из $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	340	315

Диссоциация $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	520	430
Взаимодействие между продуктами неполного разложения основного углекислого магния и углекислого газа	538	505
Полиморфное превращение $\beta$ -кварц		
$\alpha$ -кварц	575	—
Максимум диссоциации $\text{MgCO}_3$	605	525
Образование двойных карбонатов $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	450—750	450—750
Максимум диссоциации $\text{CaCO}_3$	820	900
Плавление $\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$	830	800
Образование силикатов кальция и магния в результате взаимодействия $\text{SiO}_2$ , $\text{CaO}$ и $\text{MgO}$	900—1100	900—1100
Образование пироксена	1075	1050

Из схемы видно, что в железосодержащей шихте пироксен образуется при 1050—1075°C. Для уточнения и проверки этих данных проведено рентгенофазовое и спектральное исследование продуктов термообработки шихты.

Рентгенофазовый анализ продуктов термообработки шихты. Продукты двухчасовых изотермических термообработок шихты (900—1300°C) исследовались на дифрактометре УРС-50И.

При 900°C на дифрактограмме ярко выражены линии периклаза (2,44; 2,10; 1,476), кварца (4,23; 3,325; 2,27; 1,81; 1,97; 1,67), прослеживаются линии силикатов (2,678; 1,97) и появляются линии слабой интенсивности (3,016; 2,506), которые, по-видимому, можно отнести к пироксеноподобной фазе. При 1000°C число и интенсивность линий пироксеноподобной фазы (1,62; 1,74; 2,03; 2,983; 2,51) увеличивается, а линий кварца и периклаза уменьшается. Наличие линий периклаза обусловлено избыточным количеством  $\text{MgO}$  (17,10 вес %).

При повышении температуры до 1250°C наблюдается дальнейшее увеличение числа и интенсивности линий пироксеновой фазы (1,62; 1,745; 2,03; 2,90; 2,511) и постепенное уменьшение числа и интенсивности линий кварца и периклаза. При 1300°C на дифрактограмме фиксируется рентгеноаморфное стекло.

При нагревании шихты данного состава наряду с процессами диссоциации отдельных компонентов и образования ряда продуктов их взаимодействия происходит интенсивное формирование пироксеновой фазы, близкой к диспиду. На основании рентгенофазового метода исследования нами предложена следующая схема фазовых превращений, наблюдаемых в шихте 67, по мере ее нагревания:



900°C		1200°C	
$\alpha\text{-SiO}_2$	Основная фаза	Диопсид	Основная фаза
MgO	.	$\text{CaSiO}_3$	Следы
$\text{CaCO}_3$	Мало	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	Мало
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Следы	Протоэнстатит	Следы
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	.	$\alpha\text{-SiO}_2$	.
1000°C		1250°C	
Диопсидоподобная фаза	Следы	Диопсид	Основная фаза
MgO	Основная фаза	$\alpha\text{-SiO}_2$	Следы
$\alpha\text{-SiO}_2$	Меньше, чем при 900°C	$\text{MgSiO}_3$	.
		$\text{CaSiO}_3$	.
		1300°C	
$\text{MgO} - \text{SiO}_2$	Мало	Расплав	Следы
Протоэнстатит	Следы		

Из схемы видно, что диопсидоподобная фаза образуется так же, как в составе 240, путем взаимодействия метасиликатов магния и кальция с  $\text{SiO}_2$ .

И К-спектроскопическое изучение процессов, протекающих в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле. ИК-спектры снимались с образцов, обработанных в течение двух часов при 900, 1000, 1100, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400, 1450 и 1500°C. Для сравнения сняты спектры ситалла 67с и каменного литья, продуктов кристаллизации стекла 67с и эталонного диопсида (рис. 43). Ввиду многокомпонентности исследуемого объекта и наложения друг на друга полос, присущих компонентам шихты и продуктам их взаимодействия, полученные спектрограммы имеют весьма сложный характер.

Расшифровка спектрограмм показала, что в продуктах взаимодействия компонентов шихт при 900°C (см. рис. 43, а) образуются MgO и CaO (полосы в областях 515—470  $\text{см}^{-1}$ ).

В дальнейшем к кислородному октаэдру MgO, ребра которого соизмеримы с ребрами тетраэдра  $\text{SiO}_4$  (2,7 и 2,55—2,7 Å), присоединяются одиночные кремнекислородные тетраэдры, образуя метасиликат магния типа энстатита  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ —пироксена цепочечной структуры. Образование же метасиликата кальция происходит вследствие присоединения диортогрупп  $\text{Si}_2\text{O}_7$  к октаэдру CaO, ребра которого несоизмеримы с ребрами тетраэдра  $\text{SiO}_4$  (3,8 Å против 2,6 Å). Такое предположение подт-

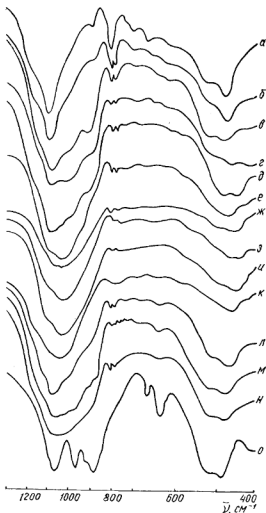


Рис. 43. ИК-спектры продуктов двухчасовой термообработки шихты 67 с

верждается наличием в спектрах  $\alpha = \text{SiO}_2$  (полосы в областях  $1090, 797, 777, 695 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 43, а)). Силикаты кальция и магния зафиксированы нами также с помощью рентгенофазового анализа.

По мере повышения температуры до  $1000^{\circ}\text{C}$  процесс образования метасиликатов усиливается, на дифрактограммах одновременно фиксируется диопсидоподобная фаза (см. рис. 43, б).

При  $1100\text{--}1250^{\circ}\text{C}$  процесс диопсидообразования протекает весьма активно. На спектрограммах появляются полосы в областях  $1075, 975, 910, 515, 475\text{ см}^{-1}$ , при этом количество  $\alpha\text{-SiO}_2$  уменьшается (см. рис. 43, в, д).

В расплаве при  $1300\text{--}1450^{\circ}\text{C}$  фиксируются остатки структуры кварца и диопсида (рис. 43, е — и). При  $1500^{\circ}\text{C}$  наблюдается разрушение указанных выше структур (см. рис. 43, к).

Однако по мере понижения температуры расплава вновь появляются полосы, характерные для диопсидоподобной фазы. Таким образом, при нагреве стекла даже выше температуры ликвидуса в стекле сохраняются диопсидоподобные координационные комплексы различной степени диссоциации и полимеризации.

По-видимому, в данных группировках преобладают ковалентные связи, так как при ионности связи выше  $70\%$  комплексы не могут образовываться и катионы находятся в координационном окружении кислородных ионов. По данным [79], ионность связи  $\text{Me—O}$ :  $\text{Ca}^{2+}$ —66,  $\text{Mg}^{2+}$ —65,  $\text{Si}^{4+}$ —48,  $\text{Na}^{+}$ —71,  $\text{Al}^{3+}$ —59,  $\text{Fe}^{3+}$ —37%, следовательно, образование обособленных координационных групп маловероятно, что также подтверждает появление диопсидоподобных структурных группировок. Количество и размеры этих группировок определяются состоянием системы, т. е. условиями термообработки шихты и варки стекла.

Возникшие в шихте диопсидоподобные группировки сохраняют свой ближний порядок в расплаве и развиваются в охлаждаемом стекле. В расплаве, очевидно, образуются также новые диопсидосоставляющие группировки.

В продуктах кристаллизации стекла 67с, полученного при  $1350^{\circ}\text{C}$  и соответствующего составу исследуемой шихты (см. рис. 43, л), также фиксируются те же полосы, что и у эталонного диопсида (см. рис. 43, о). В этом же составе, стимулированном  $\text{Sr}_2\text{O}_3$  (см. рис. 43, м) и закристаллизованном при тех же условиях, наблюдается большее количество упорядоченной (кристаллической) фазы, по сравнению со спектром л. Одновременно с преобладающей диопсидоподобной фазой имеется некото-

рое количество плагиноклаза (полосы в областях  $760-715\text{ см}^{-1}$ ). В образце каменного литья (см. рис. 43, н) степень кристалличности значительно меньше, чем в образце закристаллизованного стекла 67<sub>с</sub>, содержащего 0.7% хрома (см. рис. 43, м). Результаты спектрального анализа согласуются с данными дифференциально-термического и рентгенофазового методов исследований. Диоксидоподобная фаза, возникшая в шихте при  $1000^{\circ}\text{C}$ , переходит при  $1300^{\circ}\text{C}$  в расплав, сохраняет в расплаве ближний порядок и выделяется в закристаллизованном стекле.

### 3. Термодинамический анализ реакций, протекающих при нагревании шихты 67<sub>с</sub>

Термодинамический анализ дает возможность расчетным путем определить температурный интервал, в котором возможны те или иные реакции, вычислить соответствующие тепловые эффекты, а также, в известной мере, предсказать состав конечных продуктов [157]. Это является важным преимуществом термодинамического метода исследования и определяет целесообразность его применения при изучении различных силикатных систем.

Для проведения термодинамических расчетов должны быть известны значения энтальпии и энтропии образования исследуемых соединений из простых веществ при стандартных условиях, изменения этих величин при различных фазовых переходах, а также уравнения зависимости теплоемкости от температуры в соответствующих температурных интервалах. В настоящее время в литературе отсутствуют многие данные, необходимые для проведения термодинамического расчета не только гетерогенных, но и относительно простых силикатных систем.

Нами выполнены приближенные термодинамические расчеты величины изобарно-изотермического потенциала 23 реакций между отдельными компонентами исследуемой шихты. За исходное количество каждого компонента, участвующего в реакции, принято число его грамм-молей, содержащееся в исследуемом составе шихты.

Рассчитаны энтальпии, энтропии и изобарно-изотермические потенциалы следующих реакций:

1.  $4\text{MgO} + 10\text{SiO}_2 = 4\text{MgSiO}_3 + 6\text{SiO}_2$ ;
2.  $4\text{MgO} + 10\text{SiO}_2 = 2\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 8\text{SiO}_2$ ;

3.  $3/2\text{CaCO}_3 + 10\text{SiO}_2 = 3/2\text{CaSiO}_3 + 3/2\text{CO}_2 + 17/2\text{SiO}_2$ ;
4.  $3/2\text{CaCO}_3 + 10\text{SiO}_2 = 3/4\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 3/2\text{CO}_2 + 37/4\text{SiO}_2$ ;
5.  $3/5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{SiO}_2 = 3/5\text{Na}_2\text{SiO}_3 + 3/5\text{CO}_2 + 47/5\text{SiO}_2$ ;
6.  $3/5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{SiO}_2 = 3/10\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 3/5\text{CO}_2 + 97/10\text{SiO}_2$ ;
7.  $3/5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{SiO}_2 = 3/5\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 3/5\text{CO}_2 + 44/5\text{SiO}_2$ ;
8.  $1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{SiO}_2 = 1/6\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 29/3\text{SiO}_2$ ;
9.  $1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{SiO}_2 = 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 19/2\text{SiO}_2$ ;
10.  $3/2\text{CaCO}_3 + 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 = 1/2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 3/2\text{CO}_2$ ;
11.  $1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{MgO} = 1/2\text{MgAl}_2\text{O}_4 + 7/2\text{MgO}$ ;
12.  $2/5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{MgO} = 2/5\text{MgCr}_2\text{O}_4 + 18/5\text{MgO}$ ;
13.  $4\text{MgO} + 1/5\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/5\text{MgFe}_2\text{O}_4 + 19/5\text{MgO}$ ;
14.  $3/2\text{CaCO}_3 + 1/5\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/5\text{CaFe}_2\text{O}_4 + 13/10\text{CaCO}_3 + 1/5\text{CO}_2$ ;
15.  $3/2\text{CaCO}_3 + 1/5\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1/5\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + 11/10\text{CaCO}_3 + 2/5\text{CO}_2$ ;
16.  $3/2\text{CaCO}_3 + 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{SiO}_2 = 1/2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 1/2\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + 19/2\text{SiO}_2$ ;
17.  $3/2\text{CaCO}_3 + 1/2\text{Al}_2\text{O}_3 + 10\text{SiO}_2 = 1/2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3 + 1/2\text{CO}_2 + 9\text{SiO}_2$ ;
18.  $3/2\text{CaCO}_3 + 4\text{MgO} + 10\text{SiO}_2 = 3/2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 5/2\text{MgO} + 3/2\text{CO}_2 + 7\text{SiO}_2$ ;
19.  $\text{CaO} + \text{MgO} + 2\text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ;
20.  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + 2\text{CO}_2$ ;
21.  $\text{CaSiO}_3 + \text{MgSiO}_3 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ;
22.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SiO}_2 = 2\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ;
23.  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SiO}_2 = \text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{MgSiO}_3 + \text{CaSiO}_3$ .

Величины энтальпий, энтропий и изобарно-изотермических потенциалов реакций были определены по методике, изложенной в работах [157—161].

Энтальпию реакций рассчитывали по формуле

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta c_p dT \text{ (ккал/моль),}$$

энтропию реакций  $\Delta S_T^0$  — по формуле

$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \left( \frac{\text{кал}}{\text{град. моль}} \right).$$

Изобарно-изотермический потенциал реакций  $\Delta G_T^0$  определяли по уравнению Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0,$$

где  $\Delta H_T^0$  — энтальпия реакции, ккал/моль;

$\Delta S_T^0$  — энтропия реакции,  $\frac{\text{кал}}{\text{град. моль}}$ ;

$T$  — температура, °К.

На основе термодинамических расчетов реакций можно сделать следующие выводы: при образовании силикатов магния (реакции 1, 2) из одного и того же количества исходных веществ могут образоваться два соединения — ортосиликат и метасиликат магния. В сложной шихте ортосиликат появляется раньше вследствие более простой (островной) структуры и является промежуточным продуктом. Метасиликат магния получается в результате взаимодействия ортосиликата и  $\text{SiO}_2$  по реакции:



При образовании силикатов кальция — волластонита и ортосиликата (реакция 3, 4) — при данном количестве исходных веществ (избыток  $\text{SiO}_2$ ) обе реакции начинаются почти при одинаковых условиях. Первым, по всей вероятности, должен возникнуть ортосиликат, но конечным продуктом будет более устойчивый метасиликат. По мере протекания реакции образование волластонита начнет превалировать. То же самое можно сказать о ферритах кальция (реакция 14, 15), образование которых происходит, по-видимому, через промежуточный продукт — монокальциевый феррит.

Ортосиликат натрия (реакция 5) в отличие от метасиликата и двойного силиката (реакции 6, 7) невозможно образовать из-за незначительного содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в исходной смеси ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:20$ ). Аналогичный результат получен при анализе реакций образования силикатов алюминия (реакции 8, 9). Вероятной оказывается реакция образования трехкальциевого алюмината (реакция 10).

При сравнительно низких температурах могут образоваться шпинелиды (реакции 11—13), обладающие простой кристаллической решеткой [149] и склонностью к образованию твердых растворов в значительных пределах концентраций [131, 132]. Возможно образование трехкомпонентных алюмокальциевых силикатов (реакции 16—18).

Образование диопсида (реакции 20—23) из метасиликатов кальция и магния, а не из их ортосиликатов, по

всей вероятности, объясняется тем, что ортосиликаты являются промежуточными продуктами, которые при взаимодействии с  $\text{SiO}_2$  образуют цепочечные метасиликаты. Исходные продукты — волластонит и энстатит, обладающие цепочечной структурой, образуют при определенных термодинамических и кинетических условиях более сложный цепочечный силикат — диопсид. Стремление к формированию более сложного силиката кальция и магния — диопсида может быть объяснено их энергетической равноценностью. Из расчетных данных следует, что образование диопсида возможно как из метасиликатов кальция и магния (реакция 20), так и двуокиси кремния и окислов кальция и магния (реакция 19), получающихся в результате разложения карбонатов.

Можно предположить, что имеет место сходство процессов пироксенообразования в шихте с процессами кристаллизации тех же фаз из магмы.

Полученные данные согласуются с данными спектрального, дифференциально-термического, рентгенофазового методов.

#### 4. Разработка режима кристаллизации стекла 67<sub>c</sub> без учета «тепловой истории»

Свойства ситалла, кроме прочих равных условий, определяются правильностью выбора режимов термообработки стекла, т. е. «тепловой историей» кристаллизационного этапа процесса ситаллообразования.

Исследование процесса кристаллизации без учета его «тепловой истории» позволило выяснить влияние диопсидоподобной фазы в шихте и структурных группировок расплава на структуру и свойства ситалла, т. е. установить взаимосвязь между этими процессами.

Процесс кристаллизации стекла 67<sub>c</sub> исследовался комплексным методом, включающим электронномикроскопический, рентгенофазовый, dilatометрический методы и метод экстрагирования.

Для исследования использовались образцы стекла 67<sub>c</sub>, нагретые со скоростью 150 град/ч до температур 700, 725, 750, 775, 800 и 820°C. Как было показано ранее, наиболее активно процесс кристаллизации протекает при 820°C (см. рис. 38, 5). Поэтому при 820°C производилась выдержка образцов в течение различных промежутков времени.

Электронномикроскопический снимок стекла, не содержащего  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , представлен на рис. 44, а. В стекле, стимулированном окисью хрома, на фоне однородных мелких капель видны крупные каплевидные образования (рис. 44, б). При нагревании стекла до  $700^\circ\text{C}$  (рис. 44, в) начинается процесс формирования неоднородностей в виде округлых темных зерен размером около 0,5 мкм. По-видимому, структура этих образований более упорядочена, чем структура окружающего стекла, так как в процессе травления они более устойчивы. Экстракция всех окислов (рис. 45) уменьшается, особенно значительно снижается вымываемость  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ .

При нагревании стекла до  $725^\circ\text{C}$  (рис. 44, г) количество упорядоченных группировок увеличивается, при этом экстракция всех окислов стекла 67% продолжает уменьшаться (см. рис. 45). Изменяется коэффициент линейного термического расширения, температура начала размягчения (рис. 46) увеличивается от  $710$  до  $717^\circ\text{C}$ . Нагревание стекла до  $750^\circ\text{C}$  (рис. 44, д) приводит к тому, что у выделившихся новообразований формируются грани. Однако рентгенографически кристаллическая фаза еще не прослеживается (рис. 47, а). Температура начала размягчения и коэффициент линейного термического расширения увеличиваются (см. рис. 46).

При  $775^\circ\text{C}$  (см. рис. 44, е) выделившиеся агрегации принимают вид кристаллов кубической формы. Экстракция окислов в значительной степени снижается (рис. 45), возрастает значение коэффициента линейного термического расширения, температура начала размягчения увеличивается до  $741^\circ\text{C}$  (см. рис. 46). Прослеживается кристаллическая фаза (см. рис. 47, б) в виде хромпикотита (линии 2,907; 2,522; 2,037; 1,660) и диопсида (линии 3,012; 2,907; 2,522). Следует указать, что дифрактограммы имеют слабую интенсивность, что свидетельствует о незначительном протекании кристаллизационного процесса. Линии хромпикотита и диопсида близки: межплоскостные расстояния 2,907; 2,522; 2,037; 1,660 и 1,633 могут быть отнесены к той и другой фазе. Аналогичная картина наблюдается на остальных дифрактограммах (см. рис. 47, б—е).

При дальнейшем нагревании до  $800^\circ\text{C}$  (см. рис. 44, ж) вокруг выпавших кристаллов хромпикотита происходит процесс структурных перестроек остаточной стекло-видной фазы. Температура начала размягчения образцов



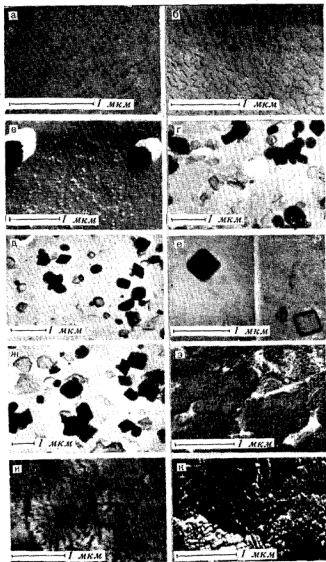
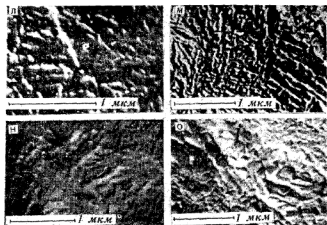


Рис. 44. Электронномикроскопические снимки стекла 67с и продуктов его термообработки



возрастает до  $756^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 46). Интенсивность линий рентгеновского спектра усиливается (см. рис. 47, в). При этой температуре также прослеживаются линии обеих фаз — диопсидоподобной и шпинелидной, обладающих межплоскостными расстояниями (2,999; 2,554; 1,620 и 2,910; 2,517; 1,673 соответственно). Линии диопсидоподобной фазы преобладают.

При нагревании стекла до  $820^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 44, з) остаточное стекло закристаллизовывается. Экстракция окислов, особенно  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$ , значительно снижается (см. рис. 45). Температура начала размягчения возрастает от 756 до  $983^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 46). Рентгенофазовый анализ (см. рис. 47, г) свидетельствует о том, что основной кристаллической фазой закристаллизованного стекла является диопсидоподобная фаза, так как интенсивность линий 2,999; 2,554 и 1,620 значительно увеличивается. Прослеживаются также линии хромпикотита (2,910; 2,517; 2,029; 1,673); уменьшается растворимость  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (см. рис. 45), что, очевидно, свидетельствует о вхождении этих окислов в решетку кристаллической фазы.

Выдержка стекла 67<sub>с</sub> при  $820^{\circ}\text{C}$  в течение 0,5—3 ч приводит к структурным перестройкам, связанным с образованием наиболее полнокристаллической структуры (рис. 44, и—о). При выдержке стекла в течение 1 и 1,5 ч происходит процесс кристаллизации остаточного стекла с образованием сферолитов. При выдержке в течение 2 и

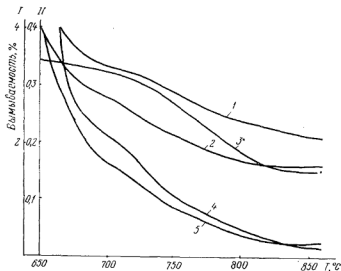


Рис. 45. Зависимость вымываемости окислов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{Na}_2\text{O}$  (3),  $\text{CaO}$  (4),  $\text{MgO}$  (5) из стекла 67с от температуры

и 2,5 ч сферолиты уже не наблюдаются, по-видимому, с течением времени происходит их распад, остаточная стеклофаза в основном закристаллизована. При выдержке в течение трех часов получается однородно закристаллизованный продукт с размером кристаллов около 0,6 мкм (см. рис. 44). Следует указать, что в процессе выдержки образца характер пиков почти не изменяется (см. рис. 47, г—е) и экстракция окислов (см. рис. 45) весьма незначительная.

Проведенное исследование позволило установить, что при кристаллизации стекла 67с выпадает промежуточная кристаллическая фаза — хромпикотит и на ее основе выделяется диопсидоподобная кристаллическая фаза. Эти фазы образуют между собой твердые растворы. По мере повышения температуры и длительности выдержки образца происходит расчленение на дифрактограмме пика 2,5 с образованием двух неярких дуплетов, соответствующих линиям 2,513—2,517 и 2,554—2,557, и слабовыраженного триплета. Такая же картина наблюдается у третьей характерной диопсидовой линии (1,62). Подобная картина дифрактограмм (см. рис. 47) свидетельствует о не-

прерывных структурных превращениях, характерных для твердых растворов.

На основании проведенного исследования были определены температуры I и II ступеней термообработки.

На термограмме стекла 67<sub>c</sub> (см. рис. 46, 5) отчетливо прослеживаются два пика: эндотермический при 680°C и экзотермический при 820°C. На основании этих данных ориентировочно температура I ступени термообработки была выбрана в районе I эндотермического пика и соответствовала 700°C.

Важным параметром процесса кристаллизации является длительность выдержки стекла при оптимальных температурах. Фактор времени определяет размеры кристаллических образований, их рост и степень завершенности процесса кристаллизации. Для определения продолжительности выдержки применялись также dilatометрические измерения, учитывались изменения микротвердости, плотности, длины образца в процессе кристаллизации. По результатам изменений этих свойств была определена продолжительность выдержки стекла 67<sub>c</sub> при температу-

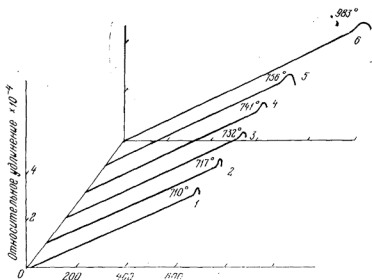


Рис. 46. Дилатогаммы стекла 67<sub>c</sub> обработанного при различных температурах:

1—700°C; 2—725; 3—750; 4—775; 5—800; 6—820 °C

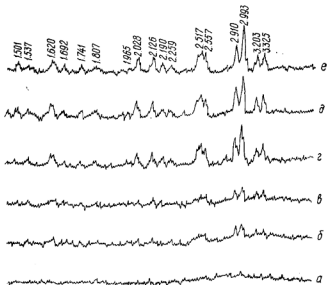


Рис. 47. Дифрактограммы продуктов термообработки стекла 67с

рах 700, 820°C. Однако исследование образцов при динамическом нагревании и фиксации структурных превращений в процессе нагревания стекла позволила разработать одностадийный режим кристаллизации, который является более эффективным, чем двухстадийный.

Температура термообработки определялась путем сопоставления экспериментальных данных, полученных разными методами исследования. В число косвенных методов входит и дилатометрия [162], так как кристаллизующееся стекло представляет собой сложную систему, в которой имеются кристаллические и аморфные фазы, обладающие различными коэффициентами термического расширения, усадочными свойствами и температурами размягчения. При изменении содержания кристаллической фазы в стекле коэффициент термического расширения образца, температура его размягчения, величина усадки изменяются наряду с изменением и других свойств. Эти изменения протекают во времени до такого предела, при котором процесс кристаллизации в основном заканчивается и наступает состояние относительного равновесия при данных условиях.

Дилатометрические измерения применялись параллельно с ДТА, электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом, методом экстрагирования и исследованием физико-химических свойств.

На рис. 48 представлены зависимости некоторых дилатометрических характеристик: коэффициента термического расширения ( $\alpha$ ) и температуры начала размягчения ( $T$ ), а также плотности ( $d$ ) и микротвердости ( $H$ ) от продолжительности изотермической выдержки ( $820^\circ\text{C}$ ) стекла 67с. Длительность выдержки при  $820^\circ\text{C}$  составляла от 0 до 25 ч. Значительные изменения дилатометрических характеристик и других свойств наблюдаются в течение первых трех часов термообработки. Дальнейшее увеличение продолжительности термообработки почти не изменяет значений указанных свойств.

В процессе кристаллизации плотность упаковки атомов возрастает и стекло претерпевает некоторую усадку. Для исходного стекла наблюдается заметная деформация образца ( $5 \cdot 10^{-2}$  мм) (рис. 49, а), после одно-, двухчасовой выдержки деформация уменьшается (рис. 49, б—г) и при трехчасовой усадка составляет всего  $0,2 \cdot 10^{-2}$  мм (рис. 49, д); в дальнейшем усадка почти не наблюдается и находится в пределах  $0,17-0,20 \cdot 10^{-2}$  мм. Почти пол-

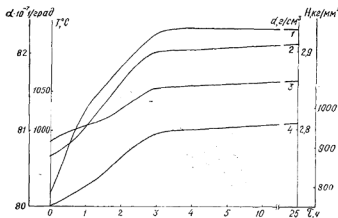


Рис. 48. Изменение свойств стекла 67с в зависимости от продолжительности выдержки при  $820^\circ\text{C}$ :

1— плотность ( $d$ ); 2— коэффициент термического расширения ( $\alpha$ ); 3— температура начала размягчения ( $T$ ); 4— микротвердость ( $H$ )



Рис. 49. Зависимость изменения длины образца стекла 67с. (1) от продолжительности изотермической выдержки (820°C)

ное отсутствие деформационных изменений образцов при трехчасовой термообработке свидетельствует о завершенности кристаллизации стекла 67с. при указанных условиях.

На рис. 50 показаны дилатометрические кривые стекла 67с. В верхней части кривых отчетливо прослеживается изменение их геометрии. Ярко выраженный закругленный максимум на линии необработанного стекла (рис. 50, 1) становится все более размытым при удлинении термообработки (см. рис. 50, 2, 3). При трехчасовой выдержке (см. рис. 50, 4) на кривой появляется горизонтальная площадка, размер которой незначительно увеличивается с продолжением выдержки (см. рис. 50, 5—8). Появление площадки можно связать с перегибами на кривых изменения свойств (см. рис. 48) и объяснить, очевидно, почти полной завершенностью процесса кристаллизации стекла

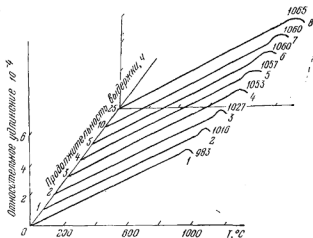


Рис. 50. Дилатограммы продуктов термообработки стекла 67с. в зависимости от продолжительности выдержки при 820°C

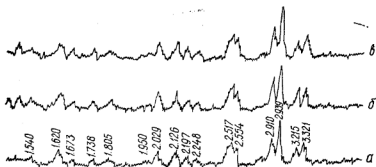


Рис. 51. Дифрактограммы продуктов термообработки стекла 67<sub>c</sub> при температуре 820°C без выдержки (а) и с выдержкой 1 ч (б), 3 ч (в)

67<sub>c</sub> в течение трех часов. Дальнейшие изменения кривых весьма незначительны.

Рентгенофазовое исследование (рис. 51) продуктов кристаллизации, формирующихся при различных экспозициях термообработки стекла 67<sub>c</sub>, показало, что вначале выделяется метастабильная фаза в виде хромпикотитовой шпинели [98]. Первоначальное формирование шпинели может быть объяснено простой структурой элементарной ячейки и высокой тугоплавкостью, которые обеспечивают благоприятные условия для ее образования [132]. Затем начинается постепенное формирование диопсидоподобной фазы (см. рис. 51, б), имеющей несколько смещенные максимумы рентгеновского спектра по сравнению с эталонным диопсидом (2,95; 2,50; 1,62) [98].

В процессе шпинеле- и пироксенообразования наблюдается непрерывное изменение значений межплоскостных расстояний в зависимости от температуры и времени, при этом монотонно изменяются их dilatометрические параметры. Шпинелидные образования, видимые на первоначальных стадиях кристаллизации стекла 67<sub>c</sub> с помощью электронного микроскопа, постепенно исчезают, и начинается образование сферолитовых индивидов; при этом межплоскостные расстояния становятся близкими как для шпинелидов, так и для диопсида.

Таким образом, температура термообработки (820°C) подтверждена путем сопоставления опытных данных, полученных разными методами. Результаты экстрагирования показали, что при 820°C имеет место минимальная вымываемость всех окислов (см. рис. 45). В процессе



кристаллизации стекла при  $820^{\circ}\text{C}$  образцы имеют наиболее полнокристаллическую структуру (см. рис. 51, в). При  $820^{\circ}\text{C}$  наблюдается интенсивный экзотермический эффект, соответствующий наиболее активному процессу кристаллизации стекла (см. рис. 46, 5). Оптимальная длительность выдержки стекла 67<sub>с</sub> при  $820^{\circ}\text{C}$  — три часа.

Применение одноступенчатого режима термообработки взамен двухступенчатого не ухудшило свойства стекла. Для продуктов двух- и одноступенчатой термообработки стекла 67<sub>с</sub> микротвердость соответственно равна 980 и 970 кг/мм<sup>2</sup>, предел прочности при сжатии 9700 и 9500 кг/см<sup>2</sup>, коэффициент линейного термического расширения  $80 \cdot 10^{-7}$  и  $81 \cdot 10^{-7}$  1/град, кислотоустойчивость (конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —60 и 63%).

Проведенное исследование показало, что технологический процесс получения ситаллов на основе стекла 67<sub>с</sub> может быть значительно упрощен и сведен к одноступенчатому режиму, т. е. нагреванию изделий до температуры II ступени термообработки ( $820^{\circ}\text{C}$ ) и выдержке при этой температуре требуемое время (3 ч). Такое упрощение технологического процесса дает значительную экономическую выгоду (уменьшается расход топлива и сокращается цикл производства).

## 5. Разработка режима кристаллизации стекла 67<sub>с</sub> с учетом условий термообработки шихты и варки стекла

Исследование физико-химических процессов, протекающих при нагревании шихты 67<sub>с</sub>, показало, что при  $900$ — $1000^{\circ}\text{C}$  появляются первые признаки диоксидоподобной фазы, а при  $1250^{\circ}\text{C}$  наблюдается ее максимальное образование. Однако роль фактора времени в пироксенообразовании оставалась невыясненной.

Для выяснения влияния температуры и времени на пироксенообразование в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле нами проведено исследование, позволившее разработать основные параметры технологического режима и установить влияние пироксеновых структурных группировок на свойства стекла и ситалла.

Чтобы установить оптимальную продолжительность изотермической выдержки шихты, при которой форми-

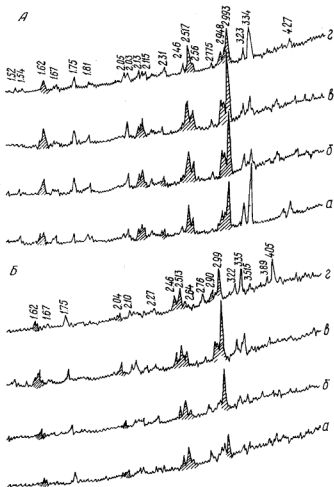
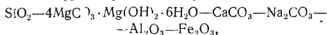


Рис. 52. Дифрактограммы шихты, содержащей кристаллическую (А) и аморфную (Б) двуокись кремния при изотермической (1250°C) выдержке в течение 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г) ч

руется максимальное количество пироксеновой фазы, были сняты дифрактограммы спектров шихты состава



выдержанной при  $1250^{\circ}\text{C}$  в течение 1—4 ч (рис. 52, А, Б). Шихты содержали кристаллический и аморфный кремнезем.

На дифрактограммах шихты, содержащей  $\text{SiO}_{2\text{кр}}$  (см. рис. 52, А) видно, что наибольшая интенсивность линий диоксида наблюдается при трехчасовой выдержке, при четырех — несколько уменьшается. Это связано, по-видимому, с началом процесса растворения пироксеновой фазы в расплаве. Наблюдаемое явление характерно и для шихты с аморфным кремнеземом с той лишь разницей, что при четырехчасовой выдержке на дифрактограмме появляются линии высокотемпературного кристаллита ( $\alpha$ -форма), возникшего, вероятно, из аморфной  $\text{SiO}_2$ .

Поскольку в рентгеновских спектрах сложной шестикомпонентной шихты не проявляются линии ферритов кальция и магния (вероятность образования ферритов кальция и магния подтверждена нами термодинамическими расчетами), необходимо было произвести рентгенофазовый анализ бинарных смесей  $\text{CaCO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  и  $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{—Fe}_2\text{O}_3$ , где эти реакции хорошо выражены (рис. 53, 54).

На рис. 53 представлены дифрактограммы продуктов двухчасовой термообработки шихты  $4\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}\text{—Fe}_2\text{O}_3$ . Рентгеновские спектры шихт, обработанных при 200 и  $400^{\circ}\text{C}$ , мало отличаются друг от друга, что, очевидно, свидетельствует об отсутствии процессов, связанных с изменением фазового состава смеси. При повышении температуры до  $600^{\circ}\text{C}$  в связи с разложением основного углекислого магния появляются линии периклаза (2,10; 2,43) и как результат твердофазовой реакции между  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  — линии магнезиоферрита  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  (1,49; 2,98) (125), интенсивность которых увеличивается с повышением температуры термообработки шихты ( $800\text{—}1200^{\circ}\text{C}$ ).

Образование магнезиальных шпинелидов в твердой фазе при относительно низких температурах вполне закономерно и согласуется с мнением автора работы [132]. Дифрактограммы продуктов термообработки шихты состава  $\text{CaCO}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3$  представлены на рис. 54, из которого видно, что при  $800\text{—}900^{\circ}\text{C}$  возникает соединение  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  [131]. На основании полученных данных можно полагать, что в сложной шихте также имеет место процесс образования ферритов кальция и магния, однако

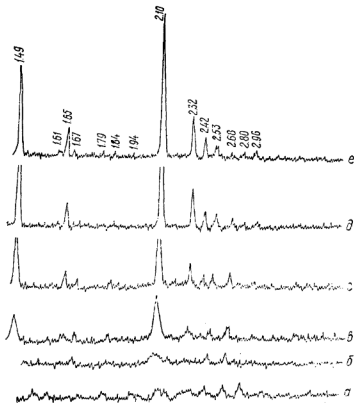


Рис. 53. Дифрактограммы шихты, обработанной в течение двух часов при температурах 200 (а), 400 (б), 600 (в), 800 (г), 1000 (д), 1200°C (е)

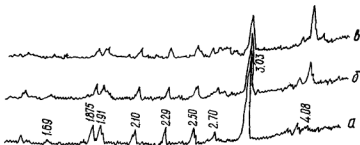


Рис. 54. Дифрактограммы шихты, обработанной в течение двух часов при температурах 700 (а), 800 (б), 900°C (в)

он проявляется не столь ярко, как в бинарных системах.

Рентгенофазовое исследование продуктов термообработки шихты состава 67<sub>c</sub> и частных шихт показало, что максимальное количество пироксеновой фазы в шихте 67<sub>c</sub> наблюдается при трехчасовой выдержке при 1250°C. Процесс формирования пироксеновой фазы происходит за счет образования метасиликатов кальция и магния и частично окислов CaO, MgO и SiO<sub>2</sub>. Появление шпинелидов зафиксировано при 600°C. Полученные экспериментальные данные согласуются с термодинамическими расчетами.

С помощью поляризационных микроскопов МИН-8 и МБН-6 велось наблюдение за изменениями, происходящими в нагреваемой шихте.

Кварц в виде удлинённых осколочных зерен остается прозрачным до температуры 600°C. При нагревании выше этой температуры зерна покрываются мелкими агрегатами карбонатов. На поверхности зерен кварца идет «налипание» других компонентов. При 900°C в поверхностном слое кварца хорошо видны тонкие призмы и иглы новообразованного силиката. Если в качестве исходного компонента взять аморфную модификацию SiO<sub>2</sub>, на поверхности зерен при температуре выше 1100°C наблюдаются тончайшие дендриты кристобалита.

Карбонаты кальция и натрия в смеси трудно различимы, так как обладают очень высоким двойным преломлением. Поэтому можно говорить только об общем характере их поведения, не разделяя на виды. Выше температуры 700°C происходят изменения в карбонатах, которые частично переходят в двойные соли Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. При 900°C индивидуальные карбонаты кальция и натрия в смеси отсутствуют.

Основной углекислый магний представляет округлые пластинки, бесцветные, почти изотропные, с показателем преломления 1,52. При нагревании до 500°C показатель преломления постепенно изменяется в связи с разложением основного карбоната. Выше 500°C это соединение практически отсутствует, хотя внешние контуры минерала сохраняются.

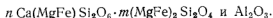
Окись железа содержится в шихте в виде округлых зерен разного размера от 0,1 до 0,001 мм, которые часто агрегированы в комочки. Мелкая пыль окиси железа исчезает при более низких температурах (700—900°C), кру-

пные же зерна сохраняются до появления жидкой фазы.

Окись алюминия в виде розетковидных кристаллических агрегатов без заметных изменений переходит в расплав.

Двойные соли  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$  образуются из карбонатов магния, кальция и натрия еще до их разложения на окислы. В образцах, полученных при  $600^\circ\text{C}$ , видны ромбоэдрические кристаллы карбоната кальция, переполненного мелкими зернами двойной соли. По мере нагревания до  $900^\circ\text{C}$  процесс образования двойных солей происходит очень активно и монокристаллы отдельных карбонатов шихты заменяются двойными солями. Очень часто скопления зерен карбонатов окрашиваются в буроватый цвет и слабо просвечиваются. Можно предположить, что они обволакиваются ферритами кальция и магния или же образуются железосодержащие твердые растворы.

В результате взаимодействия кварца с компонентами шихты при температуре  $900^\circ\text{C}$  образуются силикаты и появляются мелкие призмочки пироксенового минерала. С повышением температуры до  $1250^\circ\text{C}$  количество и размер кристаллов пироксеновой фазы увеличивается. При  $1250^\circ\text{C}$ , перед плавлением смеси, образуются крупные призматические формы зеленовато-желтого пироксена. Эти кристаллы можно отнести к пироксеновой фазе типа диопсида. Состав твердой фазы в шихте при  $1250^\circ\text{C}$  будет, по всей вероятности, следующий:



Стекловидная фаза в шихте начинает заметно проявляться при  $900^\circ\text{C}$ , стекло неомогенно, неоднородно окрашено, с различными показателями преломления в разных участках. Иногда в нем видны сферолиты рекристаллизации.

Следует отметить, что факт возникновения кристобалита, зафиксированный рентгенофазовым анализом, является не типичным. Как показали микроскопические исследования, тончайшие дендриты кристобалита возникают иногда лишь на стеклообразной поверхностной пленке, обволакивающей зерна кварца. Полного перерождения кварца в кристобалит не наблюдалось. Кварц, при данных условиях опыта, непосредственно переходит в расплав. Петрографическое исследование показало, что по-

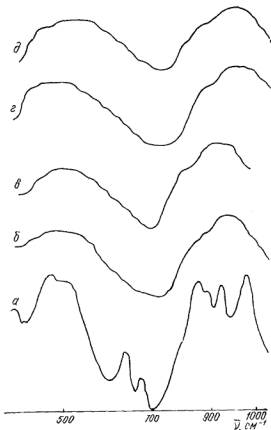


Рис. 55. ИК-спектры стекла 67с, обработанного при 1250°C без выдержки (а), с выдержкой 1 (б), 2 (в), 3 (г), 4 (д) ч

следними кристаллическими фазами, переходящими в расплав, являются пироксеновая и кварцевая.

Продукты высокотемпературных изотермических обработок шихты исследовали также с помощью инфракрасной спектроскопии (рис. 55). Наличие слабых полос поглощения, аналогичных полосам диопсида (см. рис. 55, б — д), свидетельствует о присутствии в стекольном расплаве структурных группировок, которые представляют собой остатки структур диопсида и кварца. При четырехчасовой выдержке структура диопсида разрушается, что

подтверждается упрощением спектра. При плавлении происходит разрыв и дезориентация тетраэдров, из которых состоит анионный радикал  $(\text{SiO}_3)^{2-}$  пироксена. Однако остатки цепей, по-видимому, сохраняются в расплаве. Причем, чем выше температура расплава, тем, вероятно, они меньше по величине.

Снижение температуры расплава и приближение к температуре ликвидуса способствует ассоциации подобных структурных элементов, а также упорядочению их структуры и состава [79, 86, 99]. Появление ассоциативных групп приводит в конечном счете к более микронеоднородной структуре стекла [63, 64].

На присутствие пироксеновых структурных группировок в охлажденном стекле указывает наличие полос поглощения в областях  $930-950 \text{ см}^{-1}$ . Некоторые авторы [64] относят полосу поглощения в области  $471 \text{ см}^{-1}$  также к пироксеновой фазе. На наш взгляд, эта полоса, по-видимому, появляется за счет колебаний связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$ , так как в исследуемом стекле возможно образование октаэдрических групп  $\text{MgO}_4^{2-}$ . Автор работы [163] указывает, что количество тетраэдров  $\text{MgO}_4^{2-}$  определяется содержанием катионов натрия. Заряды тетраэдров  $\text{MgO}_4^{2-}$  компенсируются ионом натрия. При увеличении содержания появляется большое число немостиковых кислородов и структура стекла перестраивается в направлении образования  $\text{MgO}_4^{2-}$ . При соотношении  $\text{MgO}:\text{Na}_2\text{O} > 1$  «избыточные» по отношению к ионам  $\text{Na}^+$  ионы  $\text{Mg}^{2+}$  начинают переходить в состояние катионов-деполимеризаторов [163], что вызывает образование немостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}$ . Вероятно, структура стекол с соотношением  $\text{MgO}:\text{Na}_2\text{O} > 1$  приближается к цепочечной.

Таким образом, экспериментально доказано, что возникшие в шихте пироксеновые группировки сохраняются в расплаве.

В стекольном расплаве существуют не только группировки диоксидового типа, которые представляют остатки структуры пироксена, образовавшегося в результате реакций в шихтах, но и появляются новые структурные элементы. В работе [99] указывается, что при плавлении диоксида, имеющего цепочечный анионный радикал, происходит разрыв цепочек с образованием структурных элементов диоксидового типа и структурных групп окерма-



нитового типа (пиросиликатных островков  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ ). Авторы отмечают, что в стехиометрическом расплаве наиболее устойчивыми являются структурные элементы более тугоплавких кристаллов или кристаллов с просто устроенными ячейками. Если хотя бы один тип более устойчивых в расплаве структурных элементов имеет тенденцию к агрегации, этого достаточно для возникновения неоднородной структуры [100]. Сохранение ближнего порядка в структурных группировках способствует процессам агрегации однотипных ионов [76, 86], что ведет к расслаиванию стекла. Предполагается, что состав ликвидационных капель близок к составу диопсидоподобной фазы.

## 6. Свойства стекол с различной «тепловой историей»

Выдержка шихты в процессе варки на стадии максимального пироксенообразования ( $1250^\circ\text{C}$ ) влияет на температуру варки стекла. Температура варки при этом повышается на  $40^\circ\text{C}$  и составляет  $1490^\circ\text{C}$ . Это объясняется тем, что количество пироксеновой кристаллической фазы, образовавшейся в результате реакций в шихте в данном случае, максимально и для превращения ее в стекло требуется больше энергии.

Выдержка шихты в процессе варки при  $1230^\circ\text{C}$  в течение 2—4 ч не сказывается на температуре варки, т. е. стекло варится при той же температуре, что и без выдержки шихты. Это, по-видимому, обусловлено образованием меньшего количества пироксеновых микроучастков. Таким образом, выдержка шихты в условиях максимального пироксенообразования ( $1250^\circ\text{C}$ ) не целесообразна.

Исследование продуктов градиентной кристаллизации стекол показало, что верхний предел кристаллизации стекол, выдержанных в процессе варки на стадии пироксенообразования в течение четырех часов при 1200, 1230, 1250 и  $1280^\circ\text{C}$ , снижается на  $30\text{—}40^\circ\text{C}$  по сравнению с верхним пределом стекла, полученного без предварительной термической обработки шихты. Нижний предел кристаллизации стекол лежит в интервале  $680\text{—}720^\circ\text{C}$ , т. е. на  $40\text{—}50^\circ\text{C}$  ниже, чем для стекол, полученных без предварительной обработки шихты.

Сопоставление данных дифференциально-термического анализа показывает, что выдержка шихты в процессе

варки стекла при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  в значительной мере влияет на параметры кристаллизации. Температура экзотермических эффектов снижается на  $40^{\circ}\text{C}$  и возрастает их интенсивность; время фазового превращения почти вдвое меньше по сравнению со временем кристаллизации стекла, полученного без предварительной термообработки шихты.

Разницу в кристаллизационной способности данных стекол можно также объяснить наличием пироксеновых микроучастков в стекле.

Выдержка шихты в процессе варки при  $1280^{\circ}\text{C}$  также сказывается на параметрах кристаллизации, но в меньшей степени — максимум температуры экзотермического эффекта снижается на  $20^{\circ}\text{C}$ . Установлено, что длительность процесса кристаллизации стекла в данном случае зависит от температуры изотермической выдержки шихты на стадии пироксенообразования и времени выдержки (если принимать во внимание только исследованный нами промежуток от 0 до 4 ч).

Ярко выраженный экзотермический эффект наблюдается для стекла, полученного из шихты, выдержанной при  $1250^{\circ}\text{C}$  в течение трех часов. Характер экзотермического эффекта свидетельствует о том, что в данном случае процесс кристаллизации протекает более интенсивно, чем в стеклах без выдержки, на термограммах которых формы экзотермических эффектов более размыты.

Из результатов дифференциально-термического анализа стекол следует, что заметное влияние на величину экзотермического эффекта выявляется лишь после двухчасовых выдержек шихты на стадии пироксенообразования при температурах  $1200$ ,  $1230$ ,  $1280^{\circ}\text{C}$ . Термический анализ позволяет выбрать температурно-временные параметры варки стекла, обеспечивающие наиболее рациональные условия его кристаллизации. Температура выдержки шихты на стадии пироксенообразования  $1200$ — $1230^{\circ}\text{C}$ , время выдержки 2—3 ч, температура варки стекла  $1460^{\circ}\text{C}$ .

Электронномикроскопические снимки стекла 67с, полученного при разных режимах выдержки шихты, показывают, что в стекле, полученном без предварительной термообработки (рис. 56, а), размеры микронеоднородностей меньше (0,2—0,3 мкм), чем в стеклах, полученных с предварительной термообработкой в течение 4 ч (0,5—0,8 мкм) (рис. 56, б). При более высокой температуре

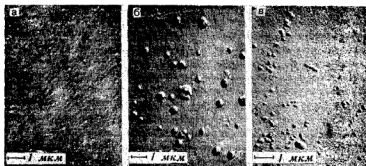


Рис. 56. Электронномикроскопические снимки стекла 67с, полученного при разных режимах выдержки шихты

выдержки шихты ( $1280^{\circ}\text{C}$ ) размеры микронеоднородностей меньше ( $0,2\text{—}0,3\text{ мкм}$ ) (см. рис. 56, а), чем при той же выдержке при  $1200^{\circ}\text{C}$ . Таким образом, рост размеров микронеоднородностей приводит к снижению микротвердости стекла, что согласуется с данными работ [164, 165].

Для подтверждения влияния условий термообработки шихты на структуру стекла исследовано изменение электросопротивления в зависимости от длительности выдержки шихты на стадии пироксенообразования (рис. 57). Электросопротивление стекол с предварительной выдержкой шихты на стадии пироксенообразования выше сопротивления стекол, не прошедших термообработку шихты.

По мере увеличения длительности выдержки стекла на стадиях пироксенообразования при  $1200$  и  $1250^{\circ}\text{C}$  электросопротивление возрастает (см. рис. 57, а, б). Это можно объяснить, по-видимому, продолжающимся образованием и ростом пироксеновых структурных группировок, связывающих катионы — переносчики электрического тока. При высокотемпературной выдержке стекла ( $1280^{\circ}\text{C}$ ) наблюдается уменьшение электросопротивления (рис. 57, в) в результате разрушения пироксеновых структурных групп и ослабления структурных связей.

Наиболее значительные изменения  $\rho_v$  происходят при двух-, трехчасовой выдержке стекла (см. рис. 57). Следовательно, двух-, трехчасовой выдержки шихты на стадии пироксенообразования достаточно для фиксации такого структурного состояния, при котором сохраняются

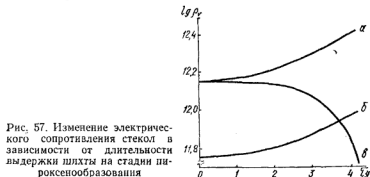
пироксеновые структурные группировки, характеризующие определенные значения свойств стекла.

Для установления влияния процессов пироксенообразования на свойства продуктов кристаллизации стекол исследовались образцы, которые нагревались со скоростью 100 град/ч до заданной температуры, выдерживались при ней два часа и охлаждались со скоростью 60 град/ч. Изменялись свойства продуктов термообработки стекол при 650, 700, 750, 800, 850 и 900°C.

Более высокие значения микротвердости и плотности у стекол, выдержанных на стадии пироксенообразования, свидетельствуют об интенсивном ходе кристаллизации и более полнокристаллической структуре стекла по сравнению с образцами без предварительной термообработки шихты. Кристаллизационные процессы в стеклах с предварительной термообработкой шихты на стадии пироксенообразования протекают более интенсивно, чем без предварительной термообработки шихты.

Сопоставление дифрактограмм продуктов кристаллизации стекол также свидетельствует о более интенсивном процессе выделения пироксеновой фазы в стекле, прошедшем предварительную термообработку шихты, чем в стекле без предварительной термообработки. Изменения в характере кристаллизации становятся более заметными при температуре 800°C. В обоих случаях в продуктах кристаллизации стекла фиксируется пироксеновый твердый раствор.

Продукты термообработки стекол подвергались также петрографическому анализу и исследовались с помощью электронного микроскопа (рис. 58). Более мелкой, однородной структурой обладает закристаллизован-



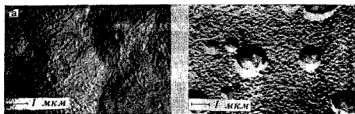


Рис 58. Электронномикрофотографии стекла 67с, закристаллизованного при 900°C в течение двух часов

ное стекло, которое предварительно выдержано на стадии интенсивного пироксенообразования (см. рис. 58, а), стекло, не прошедшее предварительной термообработки, кристаллизуется с образованием крупнокристаллической сферолитовой структуры (см. рис. 58, б).

Предлагаемая нами технология варки стекла отличается от ранее существующей тем, что рекомендуется выдержка шихты на стадии пироксенообразования при 1200°C в течение 2—2,5 ч, при этом температура варки (1460°C) и выработки стекла (1250—1270°C) в обоих случаях не изменяется.

В результате выдержки шихты при указанных условиях расплав обогащается пироксеновыми структурными группировками и кристаллизационные процессы стекла протекают более интенсивно (температура верхнего предела кристаллизации 1150°C, температура термообработки 800°C, продолжительность термообработки 1,5—2,0 ч) по сравнению со стеклом, не прошедшим термообработку шихты на стадии интенсивного пироксенообразования (1180°C; 920°C, 3 ч соответственно).

Следует подчеркнуть, что свойства ситалла, полученного по рекомендуемому нами режиму, более высокие, чем по режиму, не предусматривающему предварительную термообработку шихты.

## 7. Получение ситалла 67с в опытно-промышленных условиях

Для изготовления опытной партии ситалловых изделий проводилась полупромышленная и промышленная проверка результатов экспериментов. Для полупромышленного апробирования использовались технические ма-

териалы: песок, доломит, магнезит, сода, окислы хрома и железа; для промышленных варок, кроме технических материалов, — болотная руда, хромовый железняк и другие ископаемые.\*

Полупромышленное апробирование с выдержкой шихты при  $1200^{\circ}\text{C}$  в течение 2,5 ч производилось в горшковой печи, отапливаемой природным газом, в каолиновых тиглях емкостью 25 л. Максимальная температура варки  $1450\text{—}1470^{\circ}\text{C}$ , длительность выдержки 3 ч. При указанных условиях состав 67<sub>с</sub> полностью проваривается и осветляется. Изделия вырабатывались при температуре  $1250\text{—}1470^{\circ}\text{C}$ . На механическом прессе были изготовлены плитки размером  $100\times 100\times 10$  мм и другие изделия. Исследование формовочных свойств стекла 67<sub>с</sub> показало, что оно может вырабатываться методами прессования и литья.

Кристаллизация образцов проводилась по одно- и двухступенчатому режимам в электрических муфельных печах с программным устройством. Показатели свойств стекла и ситалла приведены ниже:

	Стекло	Ситалл
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,71	2,93
Водопоглощение, %	0	0
Микротвердость (нагрузка 100 г), кг/мм <sup>2</sup>	550	970
Предел прочности, кг/см <sup>2</sup>		
при сжатии	5150	9500
при статическом изгибе	1280	4000
Модуль упругости, кг/см <sup>2</sup> · 10 <sup>5</sup>	9,2	14
Удельная ударная вязкость, кг · см/см <sup>2</sup>	2,0	5,0
Усадка при кристаллизации, %	—	3,2
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,052	0,018
Коэффициент линейного термического расширения ( $20\text{—}400^{\circ}\text{C}$ ) · 10 <sup>-5</sup> , 1/град	61	81
Температура начала деформации под нагрузкой, °C	728	1150
Термостойкость, °C	155	200
Потери в весе при одночасовом кипячении в реактенте:		
водоустойчивость, %	0,13	0,2
содоустойчивость (2 н. раствор Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ), %	0,39	0,09
кислотоустойчивость, %		
20,24% HCl	1,6	0,21
конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7	0,13
сульфинитоустойчивость, %	0,09	0,15

На основании данных, полученных в лабораторных и полупромышленных условиях, нами проведена проверка результатов исследований в промышленных условиях.



Рис. 59. Насадки для гидроциклонов из ситалла 67с

Стекла варились в 150-литровых горшках, в 10-горшковой печи, отапливаемой природным газом, по температурному режиму, принятому на заводе сортовой посуды. Первая засыпка шихты производилась при  $1390^{\circ}\text{C}$ , вторая — при  $1410$ , третья — при  $1420^{\circ}\text{C}$ ; максимальная температура варки  $1460^{\circ}\text{C}$ , длительность выдержки при этой температуре 3—3,5 ч. При указанном технологическом режиме варки состав 67с полностью проваривается, осветляется и гомогенизируется. Изделия формовались на пневматических прессах при температуре  $1250^{\circ}\text{C}$ .

Промышленная проверка показала, что состав 67с является вполне технологичным; изделия из него могут быть получены при простых технологических процессах производства (одностадийный режим) на основе недефицитного сырья.

Проверка ситалла 67с в условиях эксплуатации проводилась на I Солигорском калийном комбинате. Насадки (рис. 59), изготовленные из ситалла 67с, взамен металлических, были установлены на гидроциклонах обогатительной фабрики комбината. Ситалловые насадки монтировались в металлическую оправу и в процессе работы подвергались сильному физико-механическому, абразивному и химическому воздействию пульпы, имеющей концентрированную солевую среду. Средний срок службы металлических насадок составляет 30—40 сут, так как нижнее отверстие металлической насадки вследствие сильного износа увеличивается от 70 мм до 90 мм и она оказывается непригодной для дальнейшей эксплуатации.

Нижнее отверстие ситалловой насадки после 40-суточной эксплуатации в этих же условиях увеличилось всего

от 70 до 71 мм, после 10-месячной эксплуатации износ ситалловой насадки не превышал 3—5 мм. Это свидетельствует о высокой износоустойчивости изделий из ситалла 67с.

Ситалл 67с может быть использован в качестве футеровочного материала для течек, бункеров, содержащих агрессивные сырьевые материалы, облицовочных плиток в химических цехах, различных деталей в машиностроительной, химической, горнодобывающей и других отраслях промышленности.

## Глава IX

### МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ПИРОКСЕНОВЫЕ СИТАЛЛЫ

Структурно-химические особенности пироксенов позволяют предположить, что одним из компонентов пироксеновых ситаллов может явиться марганец [1]. Окислы марганца увеличивают термостойкость, химическую устойчивость, микротвердость стекла, повышают его диэлектрические свойства, кроме того, являясь хорошими осветлителями, они улучшают технологические свойства стекла. Запасы марганцевого сырья в нашей стране огромны, к тому же большое количество его (до 15—20%) содержится в отходах, получаемых в процессе добычи, обогащения и переработки марганцевых руд.

#### 1. Разработка марганецсодержащих составов стекол для получения ситалла

Для получения марганецсодержащих стекол на основе системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ , обладающих удовлетворительными свойствами, производилась последовательная эквимолекулярная замена 15, 25, 35, 45%  $\text{CaO}$  и 15, 25, 35, 45%  $\text{MgO}$  на соответствующее количество  $\text{MnO}$ . Синтезировалось IV серии составов.

На основании стекол I и II серий получались усложненные составы III и IV серий.

I серия — система  $\text{CaO}(\text{MnO}) - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ; II —  $\text{CaO} - \text{MgO}(\text{MnO}) - \text{SiO}_2$ ; III —  $\text{CaO}(\text{MnO}) - \text{MgO}(\text{MnO}) - \text{SiO}_2 + x\text{Na}_2\text{O}$ ;  $x=3, 5, 7$  вес.%; IV серия —  $\text{CaO}(\text{MnO}) - \text{MgO}(\text{MnO}) - \text{SiO}_2 + (5\text{Na}_2\text{O}) + (y\text{Al}_2\text{O}_3)$ ;  $y=3, 5, 7$  вес. %.



Результаты исследования стекол I и II серий показали, что замена  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$  вызывает расширение области стеклообразования в сторону содержания  $\text{SiO}_2$  от 55 до 60%. При замене  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  область стеклообразования расширяется в сторону увеличения содержания суммы  $\text{MgO} + \text{MnO}$  до 45% и распространяется на форстеритовое поле; провариваются также составы, лежащие в поле пироксена с содержанием  $\text{SiO}_2$  до 60%. Следует указать, что при данных условиях эксперимента провариваются стекла с 60%  $\text{SiO}_2$ , у которых отношение  $\text{SiO}_2 : \text{MnO} \leq 10$ , что можно объяснить наличием легкоплавких эвтектик в частных марганецсодержащих системах.

Все проваренные и осветленные стекла I и II серий подвергались градиентной кристаллизации в интервале температур 500—1250°C. Для выяснения природы кристаллических фаз, выпадающих в процессе термообработки стекла, продукты кристаллизации стекол рассмотрены в соответствии с полями устойчивости системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ .

В стеклах, расположенных в полях устойчивости окерманита и форстерита, при замене в них не менее 45%  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$ , продукты кристаллизации представлены мономинеральной кристаллической фазой — пироксеновым твердым раствором (диопсид и йохансенит). Замена  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  в количестве от 15 до 45% приводит к формированию полиминеральной кристаллической фазы, состоящей из  $\beta$ -волластонита, глаукохроита и мервинита.

Продукты кристаллизации стекол полей устойчивости окерманита и форстерита отличаются более сложной и крупной ячейкой, чем окерманит [4], который является основной кристаллической фазой исходных безмарганцевых стекол, подвергнутых термообработке. Изменение структуры кристаллической фазы вызвано уменьшением количества крупных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  (1,06 Å), определяющих строительную основу силикатов [41, 42]. Более мелкие катионы  $\text{Mg}^{2+}$  (0,78 Å) и  $\text{Mn}^{2+}$  (0,91 Å) встраиваются в структуру кристаллической фазы, диктуемую крупными катионами, благодаря чему может быть обеспечена более плотная упаковка структурных элементов.

Диопсид и йохансенит образуются, очевидно, путем формирования бесконечных цепочек  $[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}^{-4}$  и  $[\text{SiMnO}_4]_{\infty}^{-4}$  за счет вхождения в последнем случае ком-

плекса  $[\text{MnO}_4]$ , обладающего близкими с  $[\text{SiO}_4]$  значениями электроотрицательности (1,62 и 1,42), ионности связи  $\text{Me} - \text{O}$  (39 и 48%) и одинаковым радиусом (1,83 Å), в структуру стекла.

При замене  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  в составах полей устойчивости окерманита и форстерита в процессе термообработки выкристаллизовываются соединения с различными параметрами кристаллической решетки и размерами анионного радикала ( $\beta$ -волластонит, глаукохронит, мервинит). В этом случае обращает на себя внимание деполимеризация структурных элементов sdвоенных тетраэдров  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$  окерманита с образованием отдельных изолированных тетраэдров  $[\text{SiO}_4]^{-4}$ , окруженных атомами металлов, характерных для ортосиликатов (мервинит). Очевидно, в случае преобладания крупных катионов (отношение  $\text{Ca}^{2+} : \Sigma \text{Mg}^{2+} + \text{Mn}^{2+} \geq 2$ ) марганец в закристаллизованном материале находится преимущественно в шестерной координации (в большей степени, чем магний), образуя при этом «стержни» из металл-кислородных октаэдров, к которым приспосабливаются кремнекислородные радикалы  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  [9, 10].

Введение марганца вместо кальция в стекла волластонитового поля в пределах 15—35% приводит к формированию в процессе термообработки кристаллической фазы, состоящей из волластонита, диопсида и бустамита. При замене 45%  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$  продукты кристаллизации представлены диопсидом и бустамитом. Основу структуры бустамита и волластонита составляют одинарные кремнекислородные цепочки, звенья которых состоят из чередующихся диортогрупп  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{-6}$  с тетраэдрами  $[\text{SiO}_4]^{-4}$  (результат приспособления к размерам  $\text{Ca}$ - и  $\text{Mn}$ -полиэдров) [243]. Однако бустамит является метастабильной кристаллической фазой в условиях невысоких температур и уже при 800°C превращается в йохансенит, который относится к пироксенам. Это дает возможность полагать, что и на основе стекол волластонитового поля при условии замены в них  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$  можно получить материал с мономинеральной пироксеновой фазой.

Замена  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  в пределах 15—45% в стеклах волластонитового поля приводит к формированию в процессе термообработки полиминеральной кристаллической фазы, состоящей из  $\beta$ -волластонита, глаукохронита и клиноэнстатита.

В стеклах пироксенового поля замена  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$  в количестве до 35% почти не влияет на формирование мономинеральной пироксеновой фазы; дальнейшее увеличение содержания  $\text{MnO}$  вместо  $\text{CaO}$  приводит к выделению, наряду с пироксеновой фазой, незначительного количества силикатов марганца. В случае замены  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  в количестве от 15 до 45% в стеклах пироксенового поля в процессе термообработки образуются твердые растворы групп моноклинных пироксенов (диопсид и йохансенит).

Характер рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол пироксенового поля при замене в них  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  обусловлен, очевидно, ограниченным изоморфным замещением кальция и магния марганцем в решетке пироксена, которое вызвано неодинаковыми размерами эффективных радиусов катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ , а также некоторым различием их энергетических характеристик.

Таким образом, при условии замены кальция в полях устойчивости окерманита, форстерита и волластонита, а также замены кальция и магния в составах пироксенового поля марганцем можно получить марганецсодержащие стекла, продуктами кристаллизации которых является мономинеральная пироксеновая фаза.

Исходя из требований мономинеральности продуктов кристаллизации стекол I и II серий для дальнейших исследований была выбрана область, ограниченная следующими пределами окислов:  $\text{SiO}_2$  45—60;  $\text{CaO}$  8—20;  $\text{MgO}$  8—20;  $\text{MnO}$  2—20 вес.%, в которой термообработанные продукты имеют пироксеновую кристаллическую фазу. Стекла выбранной области начинают кристаллизоваться при температуре 790—870°C; верхний предел кристаллизации 1210—1240°C.

С целью смещения температурного интервала кристаллизации в область более низких температур в четырехкомпонентные стекла вводилась  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 5 вес.%. Количество щелочного окисла определяли на основании изучения стеклообразования и кристаллизационной способности стекол III серии, в которой содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  составляло 3, 5, 7 вес.%. При содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  5 вес.% температурный интервал кристаллизации стекол смещается на 20—25°C в область более низких температур, по сравнению с четырехкомпонентными составами (нижний предел кристаллизации 770—850°C, верхний —

1160—1190°C). Дальнейшее увеличение содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  не вызывает изменения температурного интервала кристаллизации стекла.

Следует отметить, что интервал выработочной вязкости отдельных составов стекол III серии находится в пределах 100—150°C и, следовательно, стекла этой серии являются нетехнологичными. Для улучшения технологических свойств стекол синтезировалась IV серия составов, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количествах 3, 5, 7 вес. %. Температурный интервал выработочной вязкости стекол IV серии удлиняется до 250—500°C при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7 вес. %, что дает возможность вырабатывать стекла методами прессования и вытягивания. Начало кристаллизации и верхний предел кристаллизации стекол сдвигаются в область более высоких температур (790—860 и 1170—1190°C соответственно). Электронномикроскопическое исследование структуры стекол IV серии показывает, что склонность их к ликвации различна.

На основании сопоставления технологических и кристаллизационных свойств стекол IV серии с учетом наблюдаемых в них ликвационных явлений нами выбрана оптимальная область составов. В этих стеклах наблюдается ярко выраженная ликвационная картина, продукты кристаллизации представлены мономинеральной пироксеновой фазой; температура начала кристаллизации 790—860, верхнего предела кристаллизации 1170—1190°C. Ряд стекол в указанной области отличается сравнительно высокой кислото- и щелочеустойчивостью. Для разработки химически устойчивых пироксеновых ситаллов нами выбраны составы 52, 60, 62 (см. рис. 5), в которых особенности, способствующие процессу кристаллизации, проявляются наиболее ярко.

## 2. Структура и свойства марганецсодержащих стекол пироксенового состава

Стекла составов 52, 60, 62, содержащие 4,8—12 мол. % марганца, варились в восстановительной (в шихту добавляли древесный уголь в количестве 10% от веса марганца) и окислительной (избыточное количество воздуха в атмосфере печи) средах при одинаковом для всех стекол тепловом режиме. Концентрацию ионов  $\text{Mn}^{3+}$  определяли с помощью спектрофотометрического анализа. Максимум поглощения для стекол, сваренных в восстановительной среде и имеющих бледно-желтую окраску, лежит в пределах:

450—620 нм. Интенсивность поглощения при этом меняется незначительно и составляет 1,5—2%, что соответствует содержанию  $Mn^{3+}$  в стекле 0,004—0,006%. Интенсивность поглощения в области 480—620 нм, характерная для трехвалентного марганца, для стекол, сваренных в окислительной среде и отличающихся насыщенной пурпурной окраской, также невысокая: 3,5—4,4% (содержание  $Mn^{3+}$  0,010—0,012%). Таким образом, окислительно-восстановительные условия варки стекол почти не влияют на степень окисления марганца. Ион  $Mn^{3+}$  присутствует в стеклах в незначительном количестве, которым можно пренебречь. Марганец в экспериментальных составах находится в виде  $Mn^{2+}$ .

С помощью инфракрасной спектроскопии на примере стекла 60, в котором  $CaO$  и  $MgO$  последовательно заменялись на  $MnO$  в количестве от 0 до 20 мол.% через каждые 2%, рассматривалось влияние марганца на структуру стекла. Инфракрасные спектры поглощения в области 400—1300  $cm^{-1}$  позволили установить, что у исходного безмарганцевого стекла имеется четыре максимума поглощения.

Анализ спектров пропускания стекол, в которых содержание закиси марганца постепенно возрастало, окиси кальция уменьшалось, а окиси натрия и кремнезема оставалось постоянным, показал, что увеличение закиси марганца приводит к смещению максимума поглощения при 1050  $cm^{-1}$  в сторону меньших частот: от 1050  $cm^{-1}$  в исходном стекле до 1025  $cm^{-1}$  в стекле, содержащем 8 мол.%  $MnO$ . С повышением содержания  $MnO$  до 12—20 мол.% максимум поглощения выражен более четко и проявляется при больших частотах (1058—1070  $cm^{-1}$ ), что свидетельствует о повышении степени полимеризации тетраэдров кремнезема.

Интенсивность полосы поглощения при 940  $cm^{-1}$  у исходного стекла убывает с увеличением количества  $MnO$ . Для стекол, содержащих  $CaO$  больше 8 мол.%, полоса поглощения при 940  $cm^{-1}$  исчезает. Эту полосу относят к образованию связей  $Si-O^-$  [65]. Таким образом, с увеличением степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров уменьшается число немостиковых атомов кислорода.

В спектрах указанных стекол наблюдается также максимум при 800  $cm^{-1}$ . Одновременно с уменьшением числа

незавершенных кислородных связей уменьшается интенсивность полосы при  $800\text{ см}^{-1}$ , при этом последняя расширяется. Если существование этого минимума связывать с образованием в стеклах правильных колец из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ , то, очевидно, число кольцеобразных элементов структуры снижается с повышением содержания закиси марганца. Следовательно, введение марганца в силикатное стекло существенно влияет на его строение.

Интенсивная широкая полоса наблюдается в области  $490\text{--}500\text{ см}^{-1}$ . Характер этой полосы очень сложен и чаще всего связывается с деформационными колебаниями связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  и валентными колебаниями катионов, т. е.  $\text{Me} - \text{O}$ .

С повышением содержания закиси марганца от 0 до 16 мол. % максимум этой полосы сужается, несколько смещаясь в сторону больших частот, что указывает на «сшивание» кремнекислородных комплексов в стекле. Сужение этой полосы, по-видимому, происходит за счет уменьшения колебаний связей  $\text{Me} - \text{O}$  в результате увеличения числа связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Mn}$ .

Спектры пропускания стекол в области  $400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ , в которых содержание  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  относительно постоянное, а содержание  $\text{MnO}$  увеличивается от 0 до 12 мол. % за счет уменьшения окиси магния, свидетельствуют о том, что степень полимеризации кремнекислородных комплексов менее значительная, чем в стеклах с заменой  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$ .

Инфракрасные спектры стекол в области  $400\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  показывают, что марганец увеличивает (особенно при замене  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$ ) степень полимеризации кремнекислородных тетраэдров в структуре стекла за счет образования связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Mn}$  и вхождения катиона  $\text{Mn}^{2+}$  в кремнекислородную сферу стекла.

При сравнении спектров поглощения обычных и закристаллизованных стекол выявляется существенное различие их. Если для обычных стекол в области  $1050\text{ см}^{-1}$  наблюдается одиночная полоса, смещающаяся в сторону больших частот, то для тех же, но закристаллизованных стекол отмечается наличие дублета в областях  $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$  и  $484\text{--}526\text{ см}^{-1}$ . Появляются полосы поглощения в области  $724$ ,  $676$  и  $640\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о возникновении незначительного количества образований

с низкой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров.

Сравнение полученных спектров поглощения со спектрами поглощения эталонного диоксида показало, что при кристаллизации марганецсодержащих стекол в качестве основной кристаллической фазы выпадает пироксеновый твердый раствор.

Изменения в структуре стекол сказываются и на их физико-химических свойствах. Химическая устойчивость стекол с заменой  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$  непрерывно возрастает по мере повышения содержания окислов марганца (вплоть до полной замены  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$ ); у стекол с заменой  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  химическая устойчивость меняется незначительно. Плотность стекол повышается с увеличением в их составе марганца в результате замены кальция или магния при постоянном содержании кремнезема. Следует отметить, что показатель преломления увеличивается с ростом плотности. По значениям показателя преломления и плотности вычислена молекулярная рефракция  $R$  по уравнению Лоренц-Лоренца. Среднюю рефракцию кислородных ионов в стекле  $R_0$  определяли, вычитая ионные рефракции натрия, кальция, магния, марганца и кремния из значений молекулярной рефракции. С увеличением содержания  $\text{MnO}$  как взамен  $\text{CaO}$ , так и взамен  $\text{MgO}$  удельная рефракция кислородных ионов уменьшается. Энергия химических связей стекла, вычисленная по формуле Борна — Капустинского, при замене  $\text{CaO}$  на  $\text{MnO}$  увеличивается, а при замене  $\text{MgO}$  на  $\text{MnO}$  уменьшается.

Расчеты показывают, что марганецсодержащие стекла при различном содержании указанных компонентов удовлетворяют общим закономерностям изменения основных структурных характеристик силикатных стекол.

### 3. Катализируемая кристаллизация и разработка режима кристаллизации стекла

В качестве стимулятора кристаллизации для составов 52, 60, 62 (IV серия) выбран фтор, который вводился в количествах 2, 4, 6 вес. % (сверх 100%). Анализ продуктов градиентной и ступенчатых термообработок показал, что состав 60 с содержанием 4%  $\text{F}^{-1}$  кристаллизуется с образованием пироксеновой фазы (размер кристаллов до 1 мкм); в составах 52 и 62 при различном содержании фтора наблюдается более грубозернистая кристал-

лизация (размер зерен до 1,5—2 мкм). На основании изучения комплекса свойств как оптимальный для синтеза пироксеновых ситаллов выбран состав 60 (ПЛС-4). Требуемое количество стимулятора кристаллизации определено нами по изменению вязкости стекол в пластическом состоянии (700—900°C) в зависимости от содержания в них фтора; использовались также данные ДТА и электронномикроскопического исследования.

Склонность стекол к кристаллизации проявляется в повышении вязкости по мере их нагревания. Это увеличение вязкости связывается с интенсивным процессом кристаллизации по всему объему стекла. По кривым вязкости стекла ПЛС-4, содержащего 0,70; 1,42; 2,60; 3,20; 3,48% фтора (по анализу), определено необходимое количество его в стекле (3,2%), при котором создаются оптимальные условия для кристаллизации: наиболее высокий минимум логарифма вязкости (8,2) при 790°C на кривой  $\lg \eta = f(t)$ , кристаллизация изделий происходит без деформации. Самая низкая (830°C) температура интенсивной кристаллизации определена по второму перегибу кривой «вязкость — температура».

Дифференциально-термический анализ показывает: при содержании в стекле 3,2% F<sup>-1</sup> экзотермический пик имеет максимальную величину, что свидетельствует об интенсивном процессе кристаллизации стекла. С помощью электронномикроскопического исследования установлено, что при указанном содержании фтора в стекле происходит наиболее тонкодисперсное микрорасплаивание с размерами капель 0,05—0,08 мкм; в других случаях размеры неоднородностей достигают 1 мкм.

Таким образом, оптимальным содержанием фтора в стекле ПЛС-4 следует считать 3,2%. Интервал выработочной вязкости составляет 250°C (1350—1100°C), что позволяет вырабатывать изделия, подлежащие кристаллизации, методами прессования и вытягивания.

Для исследования механизма кристаллизации стекла ПЛС-4 образцы стекол нагревались до температур 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100°C, при которых выдерживались в течение двух часов, после чего охлаждались вместе с печью. Электронномикроскопические снимки исходного стекла свидетельствуют о наличии неоднородностей размером 0,05—0,08 мкм. В стеклах, обработанных при температуре 650°C, размер и ко-



личество неоднородностей увеличивается до  $0,1—0,2$  мкм; рентгенофазовый анализ указывает на отсутствие кристаллической фазы, что свидетельствует о ликвационной природе неоднородностей.

Выдержка стекла при  $700^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению размеров неоднородностей до  $0,2—0,3$  мкм за счет слияния мелких капель. В образцах, обработанных при  $700^{\circ}\text{C}$ , кристаллическая фаза не была обнаружена ионизационным методом. Более чувствительный фотографический метод (метод Дебая) по проявлению линий  $2,98$  и  $2,53$  Å позволил определить незначительное количество диопсидоподобной фазы.

Обработка стекла при  $750^{\circ}\text{C}$  приводит к появлению кристаллических образований удлиненной формы размером  $0,1—0,2$  мкм. Линии рентгеновского спектра указывают на формирование твердых растворов на основе диопсида.

Возрастание интенсивности линий рентгеновского спектра при дальнейшем повышении температуры обработки до  $800^{\circ}\text{C}$  свидетельствует об увеличении содержания кристаллической фазы, представленной пироксеновым твердым раствором, в структуру которого входит марганец. На электронномикроскопических снимках отчетливо выражена однородная полнокристаллическая структура, состоящая из радиально направленных кристаллических образований в виде удлиненных призм  $0,3—0,5$  мкм. В оптическом микроскопе видны плотно прилегающие один к одному сферолиты диаметром  $10—12$  мкм.

Выдержка стекол при более высоких температурах ( $850—900^{\circ}\text{C}$ ) приводит к образованию укрупненных ( $0,5—0,7$  мкм) кристаллов. Характер линий рентгеновского спектра остается таким же, как и для стекол, обработанных при  $800^{\circ}\text{C}$ . Петрографические снимки указывают на то, что повышение температуры кристаллизации до  $850—900^{\circ}\text{C}$  вызывает увеличение размеров сферолитов до  $15—20$  мкм. Дальнейшее повышение температуры обработки до  $950—1000^{\circ}\text{C}$  приводит к образованию сферолитов меньшего диаметра ( $10—15$  мкм). Очевидно, для данной системы окислов интервал температуры  $850—900^{\circ}\text{C}$  является оптимальным для максимальной радиальной скорости роста сферолитов.

Температура обработки стекол  $950—1050^{\circ}\text{C}$  способствует росту кристаллов до  $0,8—2,0$  мкм в диаметре. В оп-

тическом микроскопе заметны нечеткие контуры сферолитовых образований до 12—15 мкм, почти сливающихся с матричным стеклом. Аналогичная структура характерна для дисперсионного распада сферолитовых агрегатов. Рентгенофазовый анализ показывает, что величины межплоскостных расстояний кристаллических соединений при этих температурах приближаются к величинам межплоскостных расстояний диопсида (йохансенита) и жадеита. Нагрев стекла до 1100°C вызывает дальнейший рост кристаллов (2—3 мкм), при этом они приобретают более правильную форму с отчетливо выраженными гранями. Кристаллической фазы в стеклах, обработанных при температуре 1000—1100°C, значительно меньше, чем в продуктах термообработки, полученных при 850—900°C.

В стекле ПЛС-4, стимулированном фтором, в процессе кристаллизации при 700°C первой выделяется кристаллическая фаза, близкая к диопсиду (пироксеновый твердый раствор), непрерывно изменяющаяся по мере повышения температуры обработки. Фториды с помощью рентгенофазового анализа обнаружены не были. Очевидно, часть фтора входит в структуру пироксенов, изоморфно замещая кислород в анионной группе  $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{-4}$ . Действие фтора как стимулятора кристаллизации для данной системы окислов сводится, вероятно, к разрыву связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ , что вызывает усиление микроликвации и приводит к дефектности структуры, которые способствуют тонкодисперсной кристаллизации стекла вследствие увеличения поверхностей раздела фаз.

Наблюдалось также изменение физико-химических свойств стекла ПЛС-4 по мере его кристаллизации. Выдержка стекла при 700—750°C приводит к резкому увеличению значений физико-химических свойств (плотности, микротвердости, химической устойчивости к 20, 24%-ной  $\text{HCl}$ , 2 н.  $\text{NaOH}$ ), что является следствием начинающейся кристаллизации стекла.

Максимальные значения физико-химических свойств приобретают образцы, обработанные при 800—900°C (микротвердость 840 кг/мм<sup>2</sup>; плотность 2,796 г/см<sup>3</sup>; кислотоустойчивость 0,5 мг/100 см<sup>2</sup>; щелочустойчивость 7 мг/100 см<sup>2</sup>). Высокая химическая устойчивость образцов объясняется относительно большим содержанием химически устойчивой пироксеновой кристаллической фазы (80—85%), количество которой ориентировочно опреде-

лено нами с помощью геометрического метода, а также благодаря обогащению остаточного стекла кремнеземом (61,4%) в результате перехода катионов  $R^{1+}$ ,  $R^{2+}$ ,  $R^{3+}$  в кристаллическую решетку твердого раствора моноклинных пироксенов.

Наиболее плотная структура стеклокристаллического материала соответствует максимальным значениям микротвердости при температуре 900—950°C, т. е. в момент начала дифференциации пироксенового твердого раствора, что согласуется с данными [117, 141].

В образцах, обработанных при температуре 1000—1100°C, показатели изучаемых свойств уменьшаются, что вызвано увеличением размеров кристаллов и количеством стеклообразной фазы.

Сопоставление данных рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, петрографического исследования и значений показателей физико-химических свойств исследуемых стекол и продуктов их кристаллизации приводит к выводу, что для получения химически устойчивых стеклокристаллических материалов с высокими физико-механическими свойствами необходимо вести термообработку в интервале температур 800—900°C.

Для состава ПЛС-4 разработан режим кристаллизации. Температура I ступени обработки выбрана в районе эндотермического пика на кривых ДТА (640°C). Температура II ступени, найденная по кривым вязкость — температура (830°C), соответствовала максимальному логарифму вязкости на кривой  $\lg \eta = f(T)$ ; при этой температуре обработки выщелачиваемость окислов минимальная.

Продолжительность выдержки при температурах I и II ступеней термообработки определяли по изменению плотности и физико-химических свойств стекла по мере его кристаллизации. Наибольшей плотности (2,716 г/см<sup>3</sup>) достигли образцы после выдержки в течение 2 ч при 640°C. Дальнейшее увеличение времени выдержки заметного повышения плотности не вызывало. Нагрев стекла до 830°C производился со скоростью 115 град/ч, исключая деформацию стекла в процессе кристаллизации. Наибольшая плотность (2,911 г/см<sup>3</sup>) и более высокие значения физико-механических (микротвердость 900 мг/мм<sup>2</sup>; модуль упругости  $11 \text{ кг/см}^2 \cdot 10^{-5}$ ) и химических (99,6—99,9%) свойств достигнуты в течение 2,5-часовой выдержки при 830°C.

В результате анализа полученных данных нами уста-

новлен оптимальный двухступенчатый режим термообработки стекла ПЛС-4: I ступень 640°C, 2 ч, и II ступень 830°C, 2,5 ч. Стеклокристаллический материал ПЛС-4, полученный по этому режиму, обладает следующими физико-механическими и химическими свойствами: коэффициент линейного термического расширения  $83 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>; термостойкость 450°C; микротвердость 900 кг/мм<sup>2</sup>; предел прочности при сжатии 8600 кг/см<sup>2</sup>; истираемость 0,017 г/см<sup>2</sup>. Потери в весе (%) при одночасовом кипячении порошка ситалла в воде 0,01, 2н. NaOH 0,08, 6н. HCl 0,21 и концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,012.

#### 4. Механизм коррозии ситалла ПЛС-4

Механизм коррозии ситалла ПЛС-4 изучался с помощью кондуктометрического метода исследования химической устойчивости и метода экстрагирования. В основу кондуктометрического метода положено изменение электропроводности агрессивного агента по мере разрушения испытуемого образца. По изменению электропроводности водных суспензий во времени были построены графики  $\lambda = f(T)$ , на которых отмечаются два резко отличных друг от друга участка; начальный, характеризующийся быстрым подъемом электропроводности, довольно резко сменяется участком медленного, постепенного затухающего роста электропроводности. Рост электропроводности на этом участке становится пропорциональным количеству перешедших в раствор катионов металлов.

Кинетика водной коррозии ситалла ПЛС-4, по данным кондуктометрического исследования, может быть представлена следующим образом: на первой стадии (0,25—5 мин) идет интенсивное гидролитическое разложение силикатов с переходом в раствор части продуктов коррозии, преимущественно ионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>.

Труднорастворимая часть продуктов коррозии остается на поверхности материалов, образуя защитную пленку. С этого момента скорость процесса разрушения начинает определяться скоростью диффузии продуктов коррозии из материала и контрдиффузии ионов H<sup>+</sup> или H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> в материал через защитную пленку, вследствие чего лимитирующей стадией процесса коррозии становится диффузия.

Исследование химической устойчивости методом экстрагирования показало, что при длительном кипячении ситалла в воде в раствор переходят ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  в соотношении, близком к соотношению их в стекле.

Таким образом, при разрушении ситалла протекают два процесса: обменная реакция катионов, переходящих в раствор, и диффузия  $\text{H}^+$  или  $\text{H}_3\text{O}^+$  к слою стекол с частично разрушенной поверхностью, поверхностная реакция, приводящая к разрыву связей  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  и переходу кремния из стекла в раствор.

По истечении достаточно длительного времени наступает состояние равновесия, при котором прирост защитного слоя за счет диффузии уравнивается уменьшением толщины слоя, т. е. растворением его поверхности. Толщина защитного слоя, очевидно, остается постоянной.

Полученные данные по исследованию кинетики и механизма коррозии ситалла ПЛС-4 согласуются с современными представлениями о кинетике и механизме коррозии силикатных материалов в водных растворах.

### 5. Полупромышленная апробация стекла и ситалла ПЛС-4

С целью проверки технологических свойств стекла ПЛС-4 и определения технических характеристик ситалловых изделий была изготовлена опытная партия изделий в полупромышленных условиях. В качестве исходных материалов для составления шихт применялись: песок, доломит, магнезит, марганцевая руда, глинозем, сода, фтористый алюминий.

Варка стекол производилась в шамотных горшках емкостью 170 л. Шихта засыпалась порциями по 60—70 кг через каждые 1,5—2 ч. Полная наварка горшка (400 кг стекломассы) продолжалась 13—14 ч при 1480°C. Для ускорения процесса гомогенизации и осветления стекломассу выдерживали затем в течение 3 ч при 1490°C. При таком режиме стекло полностью проваривалось и осветлялось. Из сваренной стекломассы вырабатывались изделия методами отливки, прессования и центробежного литья. Были отпрессованы кольца Рашига высотой 80, внутренним диаметром 40, толщиной стенки 6 мм; отлиты пластины 400×400×400 мм и стеклянные диски диаметром 300 мм. Методом центробежного литья получены конусы для гидроциклонов с высотой 300, верхним диамет-

ром 200, нижним диаметром 120, толщиной стенки 25 мм.

Изделия проходили термообработку по ранее разработанному режиму в камерных электропечах с нихромовыми нагревателями, расположенными по всему периметру печи. При максимальной температуре кристаллизации ( $830^{\circ}\text{C}$ ) изделия выдерживались в течение 2,5 ч, затем охлаждались со скоростью 60 град/ч до  $400^{\circ}\text{C}$ , после чего печь отключалась и изделия остывали вместе с печью.

Деформации образцов в процессе кристаллизации не наблюдалось.

Электронномикроскопическое и рентгенофазовое исследование, а также определение физико-механических и химических свойств образцов, полученных в полужавовских и лабораторных условиях, показали, что их структура, природа кристаллической фазы и свойства аналогичны.

На обогатительной фабрике I Солигорского калийного комбината проведены промышленные испытания ситалловых изделий. В процессе испытаний на протяжении шести месяцев кольца Рашига и пластины подвергались сильному воздействию солевой среды, а также механическому и абразивному износу под действием пульпы, содержащей твердые компоненты. Оказалось, что средние потери в весе в солевой среде для колец Рашига 0,053, пластин—0,0128%. Средние потери в весе ситалловых изделий в 20,24%-ной HCl 0,047%, в 2н. NaOH—0,023%.

Химически устойчивые технические ситаллы, испытанные в кислотных и щелочных средах при статических условиях выдержки (1500 ч) при температуре  $20^{\circ}\text{C}$ , имеют потери в весе 0,035—0,25%. Ситалл ПЛС-4 благодаря высокой химической устойчивости по отношению к солевым, кислотным и щелочным средам при статической выдержке (4300 ч) может быть использован в химической промышленности для изготовления конструкционных деталей химических аппаратов, работающих в условиях химического воздействия и абразивного износа.

## Глава X

### ЦИНКСОДЕРЖАЩИЕ ПИРОКСЕНОВЫЕ СИТАЛЛЫ

Окись цинка способствует улучшению термохимических и технологических свойств стекол, а также интенсифицирует процессы кристаллизации и ликвации стекла.

Цинк в стекле может находиться в четверной или шестерной координации по кислороду, оказывая при этом различное влияние на свойства стекла в зависимости от его состава [166]. В щелочецинксиликатных стеклах цинк присутствует в четверной координации по кислороду и его доля как стеклообразователя прямо пропорциональна отношению  $R_2O/ZnO$ .

Структурная роль атомов цинка в стеклах систем  $ZnO - SiO_2$  и  $Na_2O - ZnO - SiO_2$  аналогична роли атомов кальция в стеклах соответствующих систем [167]. Большинство атомов цинка выступает в качестве катионов-деполимеризаторов, находясь в октаэдрической координации по кислороду.

Анализ цинксодержащих силикатных систем [168—171] показал, что на основе системы  $ZnO - MgO - SiO_2$  можно получить твердые растворы виллемита типа  $(ZnMg)_2SiO_4$ , характеризующиеся низким значением коэффициента термического расширения, и, следовательно, разработать стеклокристаллический материал с высокой термостойкостью. В приведенной системе происходит также образование цинксодержащего эвстатита  $MgZnSiO_3$ . Цинк может входить в состав минерала пироксена [1], что создает предпосылки для получения цинксодержащего ситалла с мономинеральной пироксеновой фазой.

# **1. Разработка цинксодержащих составов стекол, пригодных для получения ситалла**

Исследовались составы, содержащие  $CaO$  10—25;  $MgO$  10—20;  $SiO_2$  65—70 вес. %. Производилась замена  $CaO$  на  $ZnO$  (0—25 мол. %) и  $MgO$  на  $ZnO$  (0—20 мол. %), а также последовательное усложнение составов за счет введения  $Na_2O$  и  $Al_2O_3$ .

Синтезировано шесть серий стекол следующих составов: I серия — система  $CaO (ZnO) - MgO - SiO_2$ ; II —  $CaO - MgO (ZnO) - SiO_2$ ; III —  $CaO (ZnO) - MgO - SiO_2 - Na_2O$ ; IV —  $CaO - MgO (ZnO) - SiO_2 - Na_2O$ ; V —  $CaO (ZnO) - MgO - SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3$ ; VI —  $CaO - MgO (ZnO) - SiO_2 - Na_2O - Al_2O_3$ .  $ZnO$  вводилась в количествах 0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 20 и 25 мол. %.

Результаты исследования стекол I и II серий показали, что все составы, содержащие 0—25 мол. %  $ZnO$  и 70 мол. %  $SiO_2$ , при 1500°C не образуют стекол. Составы,

содержащие 65%  $\text{SiO}_2$ , негомогенны, они частично или полностью заглушаются в процессе выработки. Глушение стекол вызвано в основном активной ликвацией, усиливающейся при увеличении содержания  $\text{ZnO}$  в стекле. При концентрации  $\text{ZnO}$  20 мол. % наблюдается также частичная кристаллизация стекла.

Усиление ликвации при введении  $\text{ZnO}$  связано с тем, что ионы цинка оказывают сильное упорядочивающее воздействие на окружающие ионы кислорода. В бинарных системах  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{ZnO} - \text{SiO}_2$  самым большим полем расслоения обладает система  $\text{ZnO} - \text{SiO}_2$ . Уменьшение вязкости при введении  $\text{ZnO}$  также облегчает процессы структурных перестроек, приводящих к ликвации.

Введение цинка (0—8 мол. %) в стекла I и II серий способствует снижению температуры начала кристаллизации от 870 до 850°C. Основной кристаллической фазой при концентрации  $\text{ZnO}$  0 и 8 мол. % в этих стеклах является легкокристаллизующийся цепочечный пироксен. Однако в рентгенограммах стекол I серии при замене  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$  (8 мол. %) изменяется характер линий и значения межплоскостных расстояний приближаются к соответствующим значениям линий энстатита, что связано, по-видимому, с образованием твердых растворов сложного состава типа  $\text{CaO}(\text{MgZn})\text{Si}_2\text{O}_6 - \text{MgZnSiO}_3$ . При полной замене  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$  ( $\text{ZnO}$  20 мол. %, система  $\text{ZnO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ ) выделяется мономинеральная кристаллическая фаза простого кристаллохимического мотива — островной ортосиликат цинка, который содержит магний и имеет вид  $(\text{ZnMg})_2\text{SiO}_4$ .

Выделение мономинеральной фазы виллемита при полной замене  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$  (I серия) связано, по-видимому, и с тем, что кристаллохимические характеристики магния и цинка близки и, следовательно, цинк может входить в кристаллическую решетку изоструктурно с магнием [172, 173].

В стеклах II серии при замене  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$  (8 мол. %) значения межплоскостных расстояний, свойственные пироксену, почти не изменяются, что также можно объяснить близостью кристаллохимических характеристик магния и цинка, в результате цинк частично может входить в решетку диопсида изоструктурно с магнием, образуя твердые растворы пироксена типа  $\text{Ca}(\text{MgZn})\text{Si}_2\text{O}_6$ . При полной замене  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$  ( $\text{ZnO}$  20 мол. %, система



$\text{CaO} - \text{ZnO} - \text{MgO}$ ), в отличие от составов I серии, выделяется небольшое количество двух кристаллических фаз — виллемиита  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  простого структурного мотива и труднокристаллизующего слоистого диортосиликата — гардистонита  $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ . Это может свидетельствовать об отсутствии изоморфизма в данной системе между кальцием и цинком.

На основе стекол I и II серий не могут быть выбраны оптимальные составы, пригодные для кристаллизации, так как стекла этих серий характеризуются неудовлетворительными технологическими свойствами: неомогенны (частично или полностью заглушаются при выработке), температура верхнего предела кристаллизации совпадает с температурным интервалом выработки.

Для улучшения технологических свойств стекол и расширения области стеклообразования в составы I и II серий вводилась  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 5 вес. % (сверх 100 %). Таким образом, на основе стекол I серии получена III серия составов, а на основе II—IV серия составов.

С введением  $\text{Na}_2\text{O}$  все составы выбранной области образуют стекло при  $1500^\circ\text{C}$ . Стекла III и IV серий хорошо освещаются, прозрачны или с легкой опалесценцией, обладают коротким интервалом выработочной вязкости, их можно получать методом отливки, так как в процессе прессования или вытягивания большинство стекол кристаллизуется. По мере увеличения содержания  $\text{ZnO}$  от 0 до 20 мол. % стекла становятся более жидкотекучими, увеличивается склонность к кристаллизации в процессе выработки. Введение  $\text{Na}_2\text{O}$  способствует гомогенизации стекла.

При концентрации  $\text{ZnO}$  0—4 мол. % в результате введения  $\text{Na}_2\text{O}$  происходит менее активная ликвация, чем в стеклах I и II серии. При содержании 8—20 мол. %  $\text{ZnO}$  наблюдается весьма интенсивная мелкая ликвация (густораспределенные области размером около 0,1 мкм). Ионы цинка с 18 электронами на внешней оболочке оказывают сильное поляризующее действие на окружающие атомы и, таким образом, вносят значительный порядок в расположение окружающих его в стекле ионов кислорода, что приводит к усилению ликвации.

Структура стекла ликвационной природы зависит от скорости его охлаждения. По-видимому, при высокой концентрации  $\text{ZnO}$  (около 20 %) создаются температурно-временные условия при охлаждении расплава в процессе

выработки, благоприятные для образования (проявления) ликвации в стеклах III серии.

На основе данных люминесцентной спектроскопии можно предположить, что при введении  $ZnO$  от 6 мол. % (III серия стекол) и до 4 мол. % (IV серия стекол) цинком обогащается главным образом матрица стекла. С повышением концентрации  $ZnO$  до 8 мол. % цинком начинают обогащаться ликвационные капли.

Процесс кристаллизации стекол III и IV серий наиболее активно протекает при концентрации  $ZnO$  4—8 мол. %, так как в этих пределах цинк входит в состав кристаллической решетки легкокristаллизующегося цепочечного пироксена. При содержании  $ZnO$  от 8 до 12 мол. % в составах III и IV серий также формируется пироксеновая фаза. Однако по мере увеличения содержания  $ZnO$  взамен  $CaO$  (8—12 мол. %, III серия) характер линий пироксеновой фазы приближается к характеру линий энстатита. В связи с этим можно предположить, что в данном случае, как и в составах I серии, происходит образование твердых растворов в ряду диопсид — энстатит, так как в системе  $CaO - MgO - SiO_2$  существует непрерывный ряд твердых растворов между диопсидом и энстатитом.

При замене  $MgO$  на  $ZnO$  (IV серия) от 0 до 12 мол. % характер линий пироксеновой фазы почти не меняется, что свидетельствует о вхождении цинка в решетку пироксеновой фазы изоструктурно с магнием, как в составах III серии, и образовании пироксеновых твердых растворов типа  $Ca(MgZn)Si_2O_6$ .

Увеличение содержания  $ZnO$  от 8 до 12 мол. % в составах III и IV серий приводит к уменьшению кристаллизационной способности стекла, по-видимому, в результате ограниченной возможности цинка (до 8%, по данным [173]) входить в решетку пироксеновой фазы и недостаточного содержания  $ZnO$  для выделения самостоятельной цинксодержащей фазы.

При полной замене  $CaO$  на  $ZnO$  (III серия) формируются две кристаллические фазы в зависимости от содержания  $ZnO$ ; при 20 мол. %  $ZnO$  образуется островной магнийсодержащий виллемит  $(MgZn)_2SiO_4$ , а при 15 мол. %  $Zn$  — цинксодержащий цепочечный энстатит  $(MgZn)SiO_3$ . При полной замене  $MgO$  на  $ZnO$  (система  $CaO - ZnO - SiO_2 - Na_2O$ ,  $ZnO - 20$  мол. %) кристаллизационная способность стекол незначительна, в процессе кристалли-

зации выделяется небольшое количество виллемита  $Zn_2SiO_4$  и гардистонита  $Ca_2ZnSi_2O_7$  сложной слоистой структуры. Это еще раз подтверждает отсутствие изоструктурной замены Са на Zn в указанных кристаллических решетках. Введение  $Na_2O$  практически не влияет на фазовый состав продуктов кристаллизации стекол III и IV серии.

С помощью метода люминесцентной спектроскопии нами сделана попытка выяснить участие цинка в формировании пироксеновой кристаллической фазы в стеклах III и IV серий. Следует отметить, что вхождение цинка в решетку пироксена затруднено при увеличении его концентрации свыше 4 мол.%. Введение большего количества  $ZnO$  (8 мол.%) приводит к обогащению цинком остаточной стекловидной фазы.

Рентгенофазовый анализ фиксирует снижение кристаллизационной способности стекол при содержании  $ZnO$  более 8 мол.%, а данные люминесцентной спектроскопии свидетельствуют о том, что уменьшение количества кристаллической фазы в продуктах кристаллизации стекла начинается при концентрации  $ZnO$  свыше 4 мол.%. Такое расхождение может быть связано с более высокой чувствительностью метода люминесцентной спектроскопии к изменению структуры стекла.

Поэтому дальнейшее исследование по определению оптимального количества  $ZnO$  в составе стекла, подлежащего кристаллизации, с целью получения мономинеральной пироксеновой фазы, проводилось на составах, содержащих  $ZnO$  в пределах 4—8 мол.%.

Для получения мономинеральных цинксодержащих пироксеновых стеклокристаллических материалов рекомендованы составы III и IV серий, содержащие 4—8 мол.%  $ZnO$ . Эти составы характеризуются широким интервалом кристаллизации по всему объему (950—1200°C) с выделением мономинеральной пироксеновой фазы. Однако указанные составы III и IV серий не могут быть выбраны в качестве оптимальных, пригодных для кристаллизации, так как кристаллизуются в процессе прессования и вытягивания.

С целью улучшения технологических свойств стекла (расширения интервала выработочной вязкости, снижения температуры верхнего предела кристаллизации) в составы III и IV серий вводилось 5 вес.%  $Al_2O_3$  сверх 100%. Таким образом, на основе составов III серии при

введении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  получена V серия составов, а на основе IV при добавлении  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —VI серия стекол.

С введением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расширился интервал выработочной вязкости стекла, в результате чего стекла, содержащие 4—8 мол. %  $\text{ZnO}$ , можно вырабатывать методом отливки, прессования и вытягивания. Добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5 вес. %) способствует повышению вязкости, температуры начала кристаллизации стекол, а также уменьшает склонность их к ликвации.

Эти явления обусловлены прежде всего упрочением связей в структуре стекла, так как введение  $\text{Al}^{3+}$  уменьшает деполимеризующую роль ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и др. Повышение вязкости, в свою очередь, затрудняет (или сдвигает в сторону более высоких температур) процессы структурных перестроек, приводящих к ликвации и кристаллизации стекла.

Введение  $\text{ZnO}$  в составы V и VI серий сопровождается уменьшением их вязкости, в результате чего ускоряется провар и улучшается осветление стекломассы, а также интенсификацией процессов кристаллизации ( $\text{ZnO}$  4—6 мол. %) и ликвации ( $\text{ZnO}$  12—20 мол. %).

Анализ экспериментальных данных показал, что при введении  $\text{ZnO}$  взамен  $\text{CaO}$  (V серия) образуются в основном твердые растворы в ряду диоксид — энстатит типа  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ — $\text{MgZnSiO}_3$  как и в составах I и III серий с вхождением цинка в решетку кристаллической фазы при содержании  $\text{ZnO}$  в стекле до 6 мол. %. Это составляет около 25 % содержания магнезии. Дальнейшее увеличение содержания  $\text{ZnO}$  до 12 мол. % приводит к снижению кристаллизационной способности стекол в связи с ограниченной возможностью вхождения цинка в решетку пироксена и недостаточной концентрацией  $\text{ZnO}$  для выделения самостоятельной цинксоодержащей фазы. Однако при полной замене  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$  (система  $\text{ZnO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{SiO}_2$ — $\text{Na}_2\text{O}$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) процесс кристаллизации протекает интенсивно с выделением в качестве основной фазы цепочечного легкокристаллизующегося орторомбического энстатита, в решетку которого входит цинк, так как в системе  $\text{ZnO}$ — $\text{MgO}$ — $\text{SiO}_2$  имеет место образование твердых растворов между  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ — $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{ZnSiO}_3$ — $\text{MgSiO}_3$ .

При замене  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$  (VI серия) выделяется преимущественно пироксеновая фаза типа  $\text{Ca}(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_6$ , как и в составах II и IV серий, с вхождением цинка в ре-

шетку кристаллической фазы при содержании в стекле  $ZnO$  до 4 мол.%, что также составляет около 25% содержания магния. Повышение концентрации  $ZnO$  до 20 мол.% сопровождается снижением кристаллизационной способности стекла.

При полной замене  $MgO$  на  $ZnO$  (VI серия) пироксеновая фаза не формируется, а происходит образование незначительного количества двух кристаллических фаз — островного виллемита  $Zn_2SiO_4$  и слоистого труднокристаллизующегося гардистонита  $Ca_2ZnSi_2O_7$  в соответствии с фазовой диаграммой состояния  $CaO - ZnO - SiO_2$ . Добавка  $Al_2O_3$  (5 вес. %) в стекле V и VI серий не оказывает существенного влияния на фазовый состав продуктов кристаллизации стекла.

Во всех случаях критической концентрацией  $ZnO$  является 6—8 мол.%, выше которой значительно меняется интенсивность кристаллизационного процесса стекла. Исходя из данных [166] это явление, по-видимому, можно объяснить также изменением координации цинка в исследуемых стеклах при концентрациях, превышающих 8 мол.%.

## 2. Влияние окиси цинка на свойства и структуру стекла

Изучение свойств стекол в зависимости от содержания  $ZnO$ , а также снятие ИК-спектров поглощения проводилось на стеклах V серии (замена  $CaO$  на  $ZnO$  от 0 до 15 мол.%) и VI серии (замена  $MgO$  на  $ZnO$  от 0 до 20 мол.%).

Результаты исследования показали, что введение  $ZnO$  взамен  $CaO$  и  $MgO$  снижает вязкость стекол. В бесцинковом стекле в интервале температур 1500—1200°C вязкость изменяется от 54 до 6700 пуаз соответственно, при полной замене  $CaO$  на  $ZnO$  — от 29 до 3850 и при полной замене  $MgO$  на  $ZnO$  — от 28 до 2950 пуаз. Неравноценное влияние окислов  $CaO$ ,  $MgO$  и  $ZnO$  на вязкость стекла, по-видимому, связано с тем, что  $Zn$ -кислородные группы способны изменять углы связи при повышении температуры в большей степени, чем  $Mg$ - и  $Ca$ -кислородные группы.

Коэффициент термического расширения стекол V серии снижается с 61,3 до  $50,7 \cdot 10^{-7}$  1/град по мере замены  $CaO$  на  $ZnO$  от 0 до 15 мол.% и с 61,3 до 59,1 при заме-

не  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$  от 0 до 20 мол.%. Снижение КТР в цинк-содержащих стеклах, очевидно, объясняется упрочнением связей в стекле за счет сильного упорядочивающего воздействия иона цинка на ионы кислорода и образования прочных цинккислородных групп. Влияние цинка на свойства стекол зависит от его структурного состояния в стекле, координации прочности образующихся в стекле связей. Уменьшение КТР в большей степени при замене  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$ , чем при соответствующей замене  $\text{MgO}$  на  $\text{ZnO}$ , свидетельствует о том, что  $\text{Zn}^{2+}$  встраивается в структуру стекла по схеме, более близкой к схеме встраивания в стекло  $\text{Mg}^{2+}$ , чем  $\text{Ca}^{2+}$ . Это является следствием более близких энергетических и кристаллохимических характеристик цинка и магния, чем цинка и кальция.

Температура начала деформации стекол под нагрузкой меняется незначительно при изменении содержания  $\text{ZnO}$  от 0 до 15 мол.% за счет  $\text{CaO}$  (V серия), а также от 0 до 10 мол.% за счет  $\text{MgO}$  (VI серия) и находится в пределах 720—725°C. Однако при введении 16 и 20 мол.%  $\text{ZnO}$  взамен  $\text{MgO}$  температура начала деформации снижается до 700 и 690°C соответственно. Температура начала размягчения большинства термообработанных (700°C, 1 ч) образцов повышается до 760—770°C, что, вероятно, можно объяснить изменением состава капель и матрицы ликвирующего стекла (повышение ее тугоплавкости) в процессе развития ликвации при термообработке, так как стекло остается рентгеноаморфным. Это дает основание предположить, что при 700°C происходят существенные структурные перестройки, связанные с изменением состава ликвационных капель и матрицы стекла.

Химическая устойчивость стекол по отношению к 6 н.  $\text{HCl}$  и 2 н.  $\text{NaOH}$  повышается при введении  $\text{ZnO}$  взамен  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  и достигает максимальных значений при содержании  $\text{ZnO}$  6—10 мол.% и одновременном присутствии трех окислов  $\text{RO}$ . Введение  $\text{ZnO}$  взамен  $\text{CaO}$  (V серия) и взамен  $\text{MgO}$  (VI серия) от 0 до 8 мол.% приводит к повышению кислотоустойчивости от 99,2% до 99,6—99,8%, а щелочустойчивости — от 98,40 до 99,2—99,4% соответственно.

Повышение концентрации  $\text{ZnO}$  свыше 10 мол.% в стеклах V и VI серий сопровождается уменьшением химической устойчивости стекол, особенно резко снижается их кислотоустойчивость. Последнее можно объяснить интенсификацией процесса ликвации и увеличением степени

связанности ликвационных областей (ликвация приобретает спинодальный характер), неустойчивых к воздействию 6 н. HCl и, по-видимому, обедненных  $\text{SiO}_2$ . Не исключено также, что при введении 4—8 мол. %  $\text{ZnO}$  повышение химической устойчивости достигается изменением координации цинка в стекле, что отмечено, например, в системе  $\text{R}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{SiO}_2$  [166].

В активно ликвирующих стеклах (III и IV серии) кислотоустойчивость в большей степени зависит от характера ликвации, который существенно меняется в зависимости от условий охлаждения стекол одного и того же состава. В составах III и IV серий часто наблюдались случаи распада стекол (потери в весе до 10%), обусловленные, по-видимому, растворением малоустойчивой к кислоте фазы, обедненной  $\text{SiO}_2$  и заключенной в сообщающихся ликвационных областях. Химическая устойчивость цинксодержащих стекол находится в сложной зависимости от состава и характера ликвации стекла.

ИК-спектры поглощения стекол V и VI серий в интервале  $400-1200 \text{ см}^{-1}$  характеризуются наличием двух широких полос поглощения с максимумами при 470 и  $1040-1090 \text{ см}^{-1}$ , характерных для колебаний  $\text{Me}_x\text{O}_y - \text{SiO}_4$  и  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  соответственно. Введение  $\text{ZnO}$  взамен  $\text{CaO}$  (от 0 до полной замены, 15 мол. %, V серия) и взамен  $\text{MgO}$  (от 0 до полной замены, 20 мол. %, VI серия) не сопровождается существенным изменением спектров поглощения, что, вероятно, свидетельствует о близкой деполимеризующей роли катионов  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в исследуемых стеклах.

Большинство ионов цинка находится в шестерной координации по кислороду. Особенности строения иона цинка (18 электронов на внешней оболочке, высокая поляризующая способность) приводят к образованию в стекле гибких, но прочных цинккислородных групп, существенно влияющих на все свойства стекла. Эти свойства в значительной степени зависят также от координационного состояния цинка и характера ликвации стекла.

### Выбор вида и количества стимулятора кристаллизации

Стимулятор кристаллизации выбирался на основании систематической апробации большинства известных стимуляторов. Для стекол выбранных составов 6 и 4 апроби-

ровали фториды (2—6%), фосфаты (0,5—0,6, 0%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,5—3,0%),  $\text{SnO}_2$  (2—5%). Апробировались также комбинации  $\text{TiO}_2$  с фторидами и фосфатами (4 и 5%  $\text{TiO}_2$  с 1, 2, 3% фтора, 4 и 5%  $\text{TiO}_2$  с 1, 2, 3% фосфора), отдельно  $\text{TiO}_2$  (от 2 до 12%). Все перечисленные стимуляторы в процессе термообработки не вызывали объемной кристаллизации стекла с образованием тонкокристаллической структуры.

Учитывая, что  $\text{TiO}_2$  оказывает стимулирующее действие в присутствии достаточного количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [174], в выбранные составы вводили  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве 8—10 вес.%. Установлено, что  $\text{TiO}_2$  в количестве 6—8 вес.% является стимулятором кристаллизации цинксодержащих стекол пироксенового состава только при наличии в их составе 8—9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Повышение содержания  $\text{ZnO}$  от 4 до 6 мол.% в стекле способствует снижению количества  $\text{TiO}_2$  (с 8 до 6%), необходимого для кристаллизации. Такое влияние  $\text{ZnO}$  на процесс кристаллизации вызвано, по-видимому, способностью цинка интенсифицировать ликвацию и при определенных условиях сдвигать ее в область спинодальной, которая [175] является важным условием при кристаллизации стекла.

В результате получен оптимальный состав стекла П-68, характеризующийся широким интервалом объемной кристаллизации (900—1170°C), отсутствием деформации в интервале температур 600—1050°C, а также плотной и однородной мелкокристаллической структурой. В продуктах кристаллизации выделяется мономинеральная кристаллическая фаза — цинксодержащий пироксен.

### 3. Разработка режима кристаллизации стекла П-68

Изучение структурных превращений стекла П-68 в процессе термообработки при 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, и 1150°C в течение 2 ч показало, что при 700—750°C развивается спинодальная ликвация в стекле (исходное стекло характеризуется слабовыраженной ликвационной структурой). При 800°C начинается кристаллизация стекла. Активная кристаллизация с выделением мономинеральной пироксеновой фазы и образованием плотной, однородной структуры (размер кристаллов 0,2—0,5 мкм) протекает при 850, 900, 950°C. Повышение температуры термообработки до 1000, 1050 и 1150°C приводит к распаду пироксеновых твердых растворов, в результа-



те которого выделяются рутил и кристаллическая фаза, подобная энстатиту. Повышение температуры свыше  $1000^{\circ}\text{C}$  также сопровождается ростом кристаллов до  $1\text{ мкм}$  и более.

Плотность и КТР стекла весьма чувствительны к изменению его структуры. В интервале температур  $700\text{—}750^{\circ}\text{C}$  эти свойства стекла практически не изменяются:  $2,78\text{ г/см}^3$  и  $59,1 \cdot 10^{-7}\text{ л/град}$  соответственно. Активное повышение плотности и КТР отмечено при  $800\text{—}950^{\circ}\text{C}$  (при  $950^{\circ}\text{C}$  плотность  $2,99\text{ г/см}^3$  и КТР  $76,3 \cdot 10^{-7}\text{ л/град}$  в связи с выделением пироксеновой кристаллической фазы, отличающейся большими, чем у исходного стекла значениями этих свойств. Плотность и КТР незначительно изменяются в интервале температур  $950\text{—}1050^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о высокой степени закристаллизованности стекла при этих температурах и почти полной завершенности процесса кристаллизации.

Механизм коррозии стекла П-68 в процессе его термообработки исследовали путем определения химической устойчивости по отношению к  $20, 24\%$ -ной  $\text{HCl}$  и  $2\text{ н. NaOH}$ , а также содержания ионов, перешедших в фильтрат при обработке образцов в реагенте. Исследуемые стекла обрабатывались при  $750, 850, 900, 950, 1000$  и  $1050^{\circ}\text{C}$  в течение  $2\text{ ч}$ .

Химическая устойчивость стекол по отношению к  $2\text{ н. NaOH}$  равномерно возрастает по мере повышения температуры термообработки от  $750$  до  $950^{\circ}\text{C}$ . Потери в весе снижаются с  $1,15$  (исходное стекло) до  $0,82\%$  (при  $950^{\circ}\text{C}$ ), что свидетельствует о положительном воздействии процесса кристаллизации с выделением пироксеновой фазы на щелочестойкость образцов. Содержание ионов  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , переходящих в фильтрат при обработке в  $2\text{ н. NaOH}$ , изменяется почти аналогично потерям веса образцов. Однако возрастание температуры термообработки до  $1050^{\circ}\text{C}$  сопровождается уменьшением щелочестойкости (потери в весе при  $1050^{\circ}\text{C}$   $1,08\%$ ) и повышением содержания ионов  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в фильтрате, что связано, по-видимому, с распадом пироксеновых твердых растворов, и появлением вторичной стекловидной фазы (при оплавлении), понижающих щелочестойкость образцов.

Изменение химической устойчивости по отношению к  $20, 24\%$ -ной  $\text{HCl}$  и состава фильтрата по мере повышения температуры термообработки стекла П-68 свидетель-

ствуется о сложности протекающих процессов. Термообработка при  $750^{\circ}\text{C}$  (стекло рентгеноаморфно, структура характерна для спинодальной ликвации) приводит к убыванию кислотоустойчивости. Потери в весе исходного стекла составляют  $0,51\%$ , термообработанного при  $750^{\circ}\text{C}$ — $1,34\%$ , при этом наблюдается увеличение содержания всех ионов, переходящих в фильтрат, особенно резко возрастает экстрагирование ионов  $\text{Ti}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Такое изменение кислотоустойчивости, вероятно, вызвано процессом расслаивания стекла на две фазы, одна из которых обогащена соединениями титана и алюминия, что согласуется с работами [174, 176, 177].

С повышением температуры до  $850^{\circ}\text{C}$  кислотоустойчивость значительно возрастает (потери в весе  $0,45\%$ ) благодаря кристаллизации с выделением пироксеновой фазы, практически нерастворимой в соляной кислоте. Максимальная устойчивость к  $20, 24\%$ -ной  $\text{HCl}$  достигается термообработкой при  $950^{\circ}\text{C}$  (потери в весе  $0,11\%$ ) и свидетельствует о высокой степени закристаллизованности образцов при этой температуре. В фильтрате ионы  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  не обнаружены, что, по-видимому, связано с их вхождением в решетку практически нерастворимой в кислоте пироксеновой фазы. При  $950^{\circ}\text{C}$  в фильтрате содержатся ионы  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ . На основании этого можно предположить, что остаточная стеклофаза, ответственная за кислотоустойчивость стеклокристаллического материала, обогащена окислами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{MgO}$ .

Термообработка при  $1050^{\circ}\text{C}$  сопровождается незначительным снижением устойчивости к  $\text{HCl}$  (потери в весе  $0,18\%$ ), возрастанием в фильтрате концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и исчезновением ионов  $\text{Mg}^{2+}$ . Это, вероятно, вызвано распадом пироксеновых твердых растворов с преимущественным выделением энстатита, а также появлением вторичной стеклофазы иного состава.

Результаты исследования механизма коррозии стекла П-68 в процессе его термообработки, а также структурных превращений, плотности и КТР использованы для разработки рационального режима его кристаллизации.

Учитывая факторы выделения мономинеральной пироксеновой фазы, максимальную степень закристаллизованности стекла, однородности структуры, а также самую высокую химическую устойчивость образцов, оптимальной температурой обработки можно считать  $950^{\circ}\text{C}$ .

Образцы при  $950^{\circ}\text{C}$  выдерживались в течение 1, 2, 3, 4 ч. Изменение плотности и КТР показало, что при выдержке в течение 1 ч процесс кристаллизации не успел завершиться. При выдержке в течение 2, 3 и 4 ч существенных изменений плотности и КТР не наблюдалось. Поэтому оптимальное время термообработки принято 2 ч.

При передаче «горячих» (отформованных и неостывших) образцов на первую ступень термообработки при  $800^{\circ}\text{C}$  мелкокристаллическая структура не формируется, так как стекло миновало температурный интервал максимальной скорости образования центров кристаллизации. При передаче на первую ступень термообработки при  $750^{\circ}\text{C}$  формируется тонкокристаллическая структура, однако при этом происходит деформация изделий. При передаче на термообработку при  $700^{\circ}\text{C}$  (выдержка 2 ч) деформации изделий не наблюдалось, структура мелкокристаллическая. Это дает основание полагать, что максимальная скорость образования центров кристаллизации лежит вблизи  $750^{\circ}\text{C}$ , однако остывание изделий до  $700^{\circ}\text{C}$  является необходимым условием для образования максимального количества центров кристаллизации, закрепления и сохранения формы изделий. Определенная (около  $120^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ) скорость подъема температуры до  $950^{\circ}\text{C}$  также способствует сохранению формы изделий.

Таким образом, рациональный режим термообработки стекла П-68 следующий: «горячие» образцы передаются на термообработку при  $700^{\circ}\text{C}$ , выдержка 2 ч; подъем температуры до  $950^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $120^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ , выдержка 2 ч, охлаждение  $100^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ . Предлагаемый режим обеспечивает выделение мономинеральной пироксеновой фазы, мелкокристаллическую структуру материала, сохранение формы изделий, а также требует минимальной затраты времени и тепла для превращения стекла в ситалл.

Ситалл П-68 характеризуется повышенными термохимическими и механическими свойствами и может быть использован для изготовления деталей, применяемых в химическом машиностроении.

#### 4. Опытнo-промышленная апробация состава П-68

Для проверки технологических свойств и технических характеристик в условиях эксплуатации была изготовлена опытная партия изделий из ситалла П-68.

Цинксодержащий пироксеновый ситалл синтезирован

на основе дешевого сырья (песок, доломит, магнезит, отходы производства гидросульфата натрия, рутиловый концентрат, технический глинозем). Стоимость сырья на 1 т стекломассы 42,9 руб. Варка стекла производилась в 170-литровом шамотном горшке в газовой печи по режиму варки промышленных стекол. При 1480—1500°C стекло быстро проваривается и осветляется (интервал выработочной вязкости 1400—1250°C), не агрессивно к огнеупору.

Кристаллизация изделий (переливные патрубки высотой 250 и диаметром 12 мм, замасливающие шайбы диаметром 150, высотой 50 мм, ролики и др.) проводилась при 950°C и выдержке 2 ч, отформованные изделия передаются на кристаллизацию при 700°C и выдерживаются 2 ч. В процессе термообработки изделия не деформируются.

В цехе опытных установок Могилевского комбината синтетического волокна на перемоточной машине прошли промышленные испытания ролики для замасливателя (длина 50, диаметр 8 мм), изготовленные из ситалла П-68 и установленные взамен аналогичных импортных деталей. Результаты испытания опытной партии роликов на протяжении пяти месяцев показали, что ролики из ситалла П-68 характеризуются более высокой механической прочностью, чем аналогичные импортные детали, устойчивы к воздействию коррозии и истиранию лавсановой нитью.

Ситалл П-68 характеризуется следующими термохимическими и механическими свойствами: коэффициент линейного термического расширения  $76,8 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>; термостойкость 300°C; плотность 3 г/см<sup>3</sup>; предел прочности при изгибе 11 кг/мм<sup>2</sup>; микротвердость 800 кг/мм<sup>2</sup>; истираемость 0,020 г/см<sup>2</sup>. Потери в весе (%) при одночасовом кипячении в 2 н. NaOH 0,80, 6 н. HCl 0,1.

## Глава XI

### ПИРОКСЕНОВЫЙ ШЛАКОСИТАЛЛ

Доменные, сталеплавильные шлаки и шлаки цветной металлургии — ценное комплексное сырье для производства шлакоситаллов, стекол, различных строительных материалов. Большие запасы и дешевизна шлаков (стоимость 1 т гранулированных основных доменных шлаков 1,25—1,85, огненно-жидких 0,5—0,75 руб.) обуславлива-

ют экономическую эффективность их применения [178—185]. Новым и чрезвычайно перспективным путем утилизации доменных шлаков является производство на их основе шлакоситаллов. Благодаря сочетанию повышенных значений физико-механических и химических свойств, а также невысокой себестоимости шлакоситаллы находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности как конструкционные и строительные материалы.

### 1. Разработка составов шлакосодержащих стекол для получения шлакоситалла

Исследования пироксеновых стеклокристаллических материалов показали, что в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Fe}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO—Na}_2\text{O}$  удовлетворительными свойствами отличаются составы со следующими пределами окислов: 50—65  $\text{SiO}_2$ , 10—15  $\text{CaO}$ , 10—15  $\text{MgO}$ , 6—7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2—5  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 5—7 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

При разработке экспериментальных стекол пироксеновых составов (табл. 8) определяющим фактором принято содержание шлака от 25 до 60 вес. ч. Для подшхитовки применялись кварцевый песок, сульфат натрия технический, жженая магнезия, технический глинозем и др.

Таблица 8

Составы шлакосодержащих стекол

Номер состава стекла	Содержание окислов, вес. %									Содер- жание шлака, вес. ч.
	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{FeO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{MnO}$	$\text{S}^{+2}$	$\text{Na}_2\text{O}$	
1	62,34	7,27	11,46	12,47	0,05	0,06	0,18	0,45	5,71	25
2	60,89	7,10	13,39	12,17	0,06	0,07	0,21	0,52	5,58	30
3	59,46	6,94	15,29	11,89	0,07	0,08	0,24	0,59	5,45	35
4	58,14	6,78	17,06	11,63	0,07	0,08	0,26	0,66	5,32	40
5	56,82	6,63	18,79	11,36	0,08	0,09	0,29	0,73	5,21	45
6	55,57	6,49	20,40	11,12	0,09	0,10	0,31	0,79	5,10	50
7	54,42	6,35	21,98	10,88	0,10	0,11	0,34	0,85	4,98	55
8	53,82	6,22	23,46	10,66	0,11	0,12	0,36	0,91	4,88	60

Стекла хорошо проваривались и осветлялись при 1430—1450°C в течение 1 ч, цвет их менялся от бесцветного (1-й состав) до светло-коричневого (8-й состав) по мере увеличения содержания шлака и соответственно окрашивающих примесей ( $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$  и др.).

Результаты градиентной кристаллизации показали

возможность получения плотной однородной структуры на основе стекол, содержащих 45—50 вес. ч. шлака в шихте, у которых без введения стимулятора наибольший интервал объемной кристаллизации (300—350°C) и минимальная температура ее нижнего предела (900—930°C).

С целью подбора оптимального стимулятора кристаллизации апробированы различные добавки (табл. 9), большинство из них содержится в различных видах шлаков, которые можно вводить вместе с доменными. Формирование наиболее однородной, плотной, мелкокристаллической структуры стекла 1—6 (см. табл. 8) происходит при одновременном введении  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$  в количествах 2+(0,9—1,5) вес. % соответственно. Целесообразность применения этих окислов в качестве стимулирующих добавок подтверждена тем, что  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  можно вводить хромитовой рудой и хромсодержащими шлаками,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в достаточном количестве содержится в ряде шлаков, минералов, горных породах и в некоторых отходах производств.

Таблица 9.

Вид и концентрация стимулирующих добавок

Вид стимулятора	Количество стимулятора, вес. % (сверх 100%)
Составы 1—8	
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	2,0
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	1,0
$\text{TiO}_2$	8,0
$\text{MoO}_3$	5,0
$\text{V}_2\text{O}_5$	5,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	2,0 + 1,0
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ (при $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 2,0%)	0,5; 0,6; 0,7; 0,8; 0,9; 1,0; 1,1; 1,2; 1,3; 1,4; 1,5.
Состав 5	
$\text{MgO}$	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 1,0—5,0
$\text{SnO}_2$	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 1,0—5,0
$\text{V}_2\text{O}_5$	1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 1,0—5,0
$\text{TiO}_2$	8,0; 9,0; 10,0; 8,0—10,0

## 2. Расчет уточненных составов стекол для кристаллизации

Оптимизация узкой области составов стекол выбранных пределов окислов производилась на ЭЦВМ «Минск-22» по следующим четырем условиям (табл. 10).

Определяющим условием расчета является выражение кислородного числа  $R$ . Исходя из работ [186—189], была учтена двоякая роль алюминия в пироксенах — возможность существования его в катионной и анионной формах, и при составлении задания для ЭЦВМ «Минск-22» выражение  $R$  (условие IV) принято в следующем ви-

Таблица 10

## Условия расчета оптимального состава стекла

I Компоненты и их содержание, гес. %	SiO <sub>2</sub> 50—60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5—10	CaO 16—25	MgO 12—20	Na <sub>2</sub> O 0—6	MnO 0,8— —2,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0—4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,9
II Шаг варьирования, h	1,0	0,5	1,0	1,0	0,5	0,2	0,5	const
III Сумма окислов	SiO <sub>2</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CaO + MgO + Na <sub>2</sub> O + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MnO + Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100 вес. %							
IV Кислородное число	$R = \frac{O}{Si + 0,25Al} = \left[ \frac{CaO}{56,1} + \frac{2SiO_2}{60,1} + \frac{3Cr_2O_3}{152} + \right. \\ \left. + \frac{3Al_2O_3}{101,96} + \frac{MnO}{71} + \frac{MgO}{40,3} + \frac{Na_2O}{61,98} + \frac{3Fe_2O_3}{159,69} \right] : \\ : \left[ \frac{SiO_2}{60,1} + \frac{2 \cdot 0,25Al_2O_3}{101,96} \right] = 3,0$							

де:  $R = O / (Si + 0,25 Al) = 3,0$ . Значение  $R = 3,0$  определяет цепочечный характер структуры проектируемой пироксеновой фазы (расчет проводился на диоксид).

Дополнительным условием являлось молярное соотношение основных компонентов, составляющих пироксеновую фазу:  $CaO:MgO:SiO_2 = 1:1:2$ ;  $MgO:CaO = 1$  (весовое соотношение  $MgO:CaO = 0,72$ ).

В сочетании с экспериментальной проверкой расчет по приведенным четырем условиям значительно сократил объем обычных расчетных и экспериментальных работ и позволил получить надежные данные для прогнозирования составов стеклокристаллических материалов с заданным пироксеновым фазовым составом.

При соблюдении дополнительного условия получено 37 возможных весовых соотношений  $CaO:MgO$  (названных группами), соответствующих молярному соотношению, равному единице. Для каждой из этих групп просчитана область составов, удовлетворяющих остальным условиям. По результатам расчета определена узкая область составов стекол с молярным соотношением  $RO:SiO_2 = 0,64—1,0$ , принятых для дальнейшего экспериментального исследования.

Экспериментальная проверка показала, что при кристаллизации большинства стекол по одностадийному ре-

жиму с максимальной температурой 900°C и выдержкой 1 ч при скорости подъема температуры 4 град/мин формируется плотная объемная мелкокристаллическая структура (кристаллы 0,5—3 мкм). Данные рентгенофазового анализа подтвердили, что в процессе кристаллизации стекол в области составов, оптимизированных на ЭЦВМ «Минск-22», выделяется мономинеральная пироксеновая фаза — твердые растворы на основе диопсида (1,67; 2,03; 2,51; 2,90; 2,99; 3,34 Å).

Установлено, что лучшая структура образуется при кристаллизации стекол с молярным соотношением  $RO:SiO_2=0,6-0,7$ ;  $CaO:MgO=1$ ;  $R=3$ . По результатам расчетов и экспериментальных данных для дальнейшего исследования принят состав 75/2.

### 3. Влияние условий синтеза и термообработки на структуру и свойства закристаллизованного стекла

Выявление взаимосвязи между структурой, фазовым составом и свойствами закристаллизованного стекла позволяет глубже изучить механизм кристаллизационного процесса, а также правильно и научно обоснованно подойти к выбору оптимальных параметров синтеза стекла и его кристаллизации.

Шлакообразующие стекла в отличие от синтетических содержат значительное количество окислов переменной валентности, а также сульфидную серу, состояние и содержание которых зависит от температурно-временных и окислительно-восстановительных условий синтеза.

В процессе изменения координации элементов переменной валентности и окисления сульфидной серы, несмотря на небольшую концентрацию  $S^{2-}$  (0,45%), существенно изменяются предкристаллизационное состояние системы, образование и развитие центров кристаллизации и рост кристаллов. Поэтому было подробно исследовано влияние окислительно-восстановительных условий синтеза стекла 75/2 на фазовый состав, структуру и свойства продуктов его кристаллизации. Исследования выполнялись параллельно на образцах, полученных в нейтральных и окислительных (с барботажем) условиях синтеза стекла 75/2 (табл. 11)\*.

\* Состав 75/2, синтезированный в нейтральных условиях, будет именоваться в дальнейшем 75/2-л, в окислительных — 75/2-м.



При варке шлакосодержащего стекла 75/2-м в модельной установке, обеспечивающей окислительные условия, достигнуто более полное выгорание сульфидной серы, чем при синтезе стекла 75/2-л, полученного в нейтральных условиях (см. табл. 11). Одновременно в процессе барботажа осуществляется более

Таблица 11

Содержание сульфидной серы в стеклах 75/2, синтезированных в нейтральных и окислительных условиях с барботажем, вес. %

Нейтральные		Окислительные с барботажем	
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{S}^{-2}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{S}^{-2}$
0,9	0,15	0,9	0,071
1,2	0,14	1,2	0,059
1,4	0,12	1,4	0,048

равномерное распределение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в расплаве стекла, а также повышается его однородность.

В окислительных условиях содержание сульфидной серы в стекле в два-три раза меньше, чем в условиях синтеза стекла в нейтральной среде. Увеличение содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , по-видимому, также способствует более интенсивному окислению  $\text{S}^{2-}$ .

Исследование кристаллизационной способности стекол 75/2-л и 75/2-м методом ДТА позволило выбрать оптимальным количеством  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,9%.

Установлено, что кристаллизационный процесс и характер структуры закристаллизованных шлакосодержащих стекол в значительной степени определяются условиями синтеза. Образцы стекла 75/2-м, синтезированного в условиях окислительного барботажа, благодаря повышенной гомогенизации расплава, интенсивному окислению  $\text{S}^{2-}$  и устранению тем самым ее тормозящего влияния на выделение шпинелидов, начинают кристаллизоваться при более низкой температуре ( $800^\circ\text{C}$ ), чем образцы стекла 75/2-л, полученного в нейтральных условиях ( $850^\circ\text{C}$ ) и содержащего большее количество сульфидной серы. Процесс пироксенообразования протекает с большей интенсивностью, активнее во времени и завершается в основном при более низкой температуре у стекла 75/2-м ( $900^\circ\text{C}$ ), чем у стекла 75/2-л ( $950^\circ\text{C}$ ).

Это подтверждается характером изменения свойств стекол и продуктов их кристаллизации, которые определялись параллельно для образцов, синтезированных в окислительных и нейтральных условиях. Условия термообработки для всех образцов оставались постоянными

(температура 825, 850, 875, 900, 925 и 950°C, длительность выдержки 1—3 ч). Показатели свойств достигают стабильных значений по мере завершения кристаллизации основной фазы в процессе термообработки.

Электронномикроскопическое и петрографическое исследование структуры закристаллизованных стекол обоих видов, полученных при 700—1050°C, показало, что окислительные условия синтеза стекла 75/2-м обеспечивают интенсивное роеобразное выделение хромжелезистых шпинелидов (800°C), приводящее к активному формированию пироксеновой кристаллической фазы при 900°C. В стекле 75/2-л в процессе термической обработки выделяются относительно крупные (0,5—0,7 мкм) обособленные шпинелидные образования при 850°C, обуславливающие формирование крупнокристаллической неплотной структуры пироксеновой фазы при 950°C.

Увеличение длительности термообработки от 1 до 3 ч почти не влияет на процесс кристаллизации и, следовательно, свойства стекол 75/2.

Таким образом, для стекла 75/2-м предложен одностадийный режим термической обработки: подъем температуры до 900°C со скоростью 240 град/ч и выдержка при 900°C 1 ч. Скорость 240 град/ч принята на основании данных определения комплекса свойств и структурных превращений.

При синтезе шлакосодержащего стекла 75/2-м необходимо соблюдать окислительные условия. Окислительный режим варки стекла обеспечивает максимальное удаление сульфидной серы из расплава, что способствует активному участию железа в формировании хромжелезистых шпинелидов. При этом соблюдается необходимое для шпинелидообразования соотношение  $\text{FeO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Кроме того, окислительный барботаж способствует гомогенизации стекольного расплава, равномерному распределению и диспергированию стимуляторов кристаллизации в стекле. В результате на первом этапе термообработки в стекле, полученном в окислительных условиях, активно выделяются железистые хромшпинелиды, стимулирующие интенсивную кристаллизацию основной пироксеновой фазы.

В процессе получения стекла и ситалла большое значение имеет масштабный фактор. Проведенная нами предварительная полупромышленная апробация состава 75/2-м показала, что изделия крупные или сложной конфигурации (переливные патрубки, парораспределитель-

ные колпачки для ректификационных колонн и др.) деформируются в процессе термообработки по режиму, разработанному для малогабаритных лабораторных образцов.

Определение низкотемпературной вязкости стекла 75/2-м показало, что минимум  $\lg \eta$  при кристаллизации в интервале температуры 700—900°C составляет 7,5 и соответствует температуре 850°C. В интервале 950—900°C вязкость резко возрастает, что свидетельствует о формировании основной кристаллической фазы. По-видимому, количества хромжелезистой шпинелидной фазы, обнаруженной кристаллооптически, выделяющейся при 700—800°C и стимулирующей процесс кристаллизации пироксена, недостаточно для упрочнения структурного каркаса кристаллизующегося стекла.

Состав 75/2-м необходимо было скорректировать в направлении снижения температуры начала объемной кристаллизации, сокращения интервала между температурой эндотермического эффекта (700°C), при котором происходят предкристаллизационные перестройки в структуре стекла, и экзотермического (925°C), характеризующего ход кристаллизационного процесса стекла. На основании литературных данных, активное шпинелидообразование в стеклах с повышенным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7—10%) происходит при более низких температурах, чем в маложелезистых (2—4%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), что может устранить деформацию стекла в процессе кристаллизации.

С этой целью в состав стекла 75/2-м дополнительно вводилась  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 3 до 10 вес. % при постоянном содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (0,9%), которая образует вместе с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  хромжелезистые шпинелиды сложного состава типа  $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) (\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+})_2\text{O}_4$ , активно стимулирующие формирование пироксеновой фазы.

Увеличение содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 2 до 8,5% расширяет температурный интервал объемной кристаллизации стекла от 240 до 450°C. При этом температура нижнего предела кристаллизации снижается с 850—870°C (состав 75/2-м) до 760—770°C (состав 75/8,5-м). Дальнейшее увеличение количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 8,5 до 10 вес. % не вносит значительных изменений в характер кристаллизации стекла.

Результаты дифференциально-термического анализа показали, что по мере увеличения количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  от 2 до 8,5 вес. % возрастает интенсивность экзотермического

пика и снижается температура его максимума с 925 до 890°C, сокращается интервал между максимумами эндо- и экзоэффектов с 225 до 150°C. При введении  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в количестве 10 вес. % форма пика экзотермического эффекта становится более пологой, температура его максимума составляет 930°C, интервал между максимумами термоэффектов увеличивается до 215°C. По-видимому, это связано с тем, что железо до определенного предела может встраиваться в кристаллическую решетку пироксена. Выше этого предела происходит относительное обогащение стеклофазы железом, что и вызывает некоторое снижение кристаллизационной способности стекла.

С данными ДТА полностью согласуются результаты определения низкотемпературной вязкости железосодержащих стекол в процессе кристаллизации. Максимальное значение  $\lg \eta = 8,0$  при кристаллизации обеспечивает введение 8,5 вес. %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Изучено также влияние длительности выдержки стекла на I предкристаллизационной стадии (690°C) на склонность стекол, содержащих разные количества  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , к деформации в процессе кристаллизации. Стекла 75/5,5-м, 75/7-м, 75/8,5-м сварены в строго окислительных условиях; из них отлиты плиты  $125 \times 25 \times 10$  мм, часть из которых проходила термообработку после выработки при 690°C (I стадия), другая — отжигалась при 650°C. Образцы помещали в печь на опоры, расстояние между которыми 90 мм. На основании предварительных исследований приняты следующие варианты термообработки стекол: I стадия — 690°C, выдержка 1, 2, 3 и 4 ч; II стадия — 900°C, выдержка 1 ч. Скорость подъема температуры в интервале 690—900°C 240 град/ч. Для образцов, прошедших отжиг (650°C, 1 ч) и помещенных на термообработку в «холодную» печь, скорость подъема температуры до 690°C принималась 200 град/ч. Минимальная степень деформируемости образцов обоих типов отмечена у состава 75/8,5-м при выдержке на I стадии (690°C) в течение 2 ч.

Учитывая, что темп нагревания играет существенную роль в процессе кристаллизации, для стекол 75/8,5-м, 75/7,0-м, 75/5,5-м провели термическую обработку по указанному режиму с различными скоростями подъема температуры от I до II стадии: 1,5; 2,0; 3,0 и 4,0 град/мин. Образцы кристаллизовались непосредственно после выработки и после отжига. Минимальная склонность к деформации образцов, полученных непосредственно после вы-

работки и отжига, отмечена при темпе нагревания 120 град/ч от I до II стадии термообработки (690 и 900°C соответственно).

Таким образом, на основе анализа и обобщения результатов экспериментального исследования оптимальным количеством  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  принято 8,5% при содержании  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,9%. По полученным данным, параметры термообработки стекла состава 75/8,5-м предварительно приняты следующие: I стадия — 690°C, выдержка 2 ч; II стадия — 900°C, выдержка 1 ч; скорость подъема температуры в интервале 690—900°C 120 град/ч. При соблюдении указанных параметров при термообработке исключается возможность деформации стекла 75/8,5-м (ПШ-75), достигается образование однородной мелкокристаллической плотной структуры и выделение мономинеральной пироксеновой фазы.

#### 4. Исследование механизма процесса кристаллизации и разработка оптимального режима термообработки стекла ПШ-75

Изучение структурных и фазовых превращений, происходящих в процессе многопозиционной последовательной термообработки стекла, в сочетании с изменением некоторых структурно-чувствительных свойств необходимо для разработки оптимального режима кристаллизации.

Постановка экспериментов в таком плане вызвана необходимостью точного определения температуры образования промежуточной железосодержащей хромшпинелидной фазы, активно стимулирующей кристаллизацию пироксена.

По температуре образования максимального количества железосодержащих хромшпинелидов может быть уточнена I стадия термообработки, а по температуре, соответствующей активному формированию основной пироксеновой фазы, можно подтвердить правильность выбора температуры II стадии термообработки для состава ПШ-75.

Образцы стекла ПШ-75 термообрабатывались по многостадийному режиму в интервале температур 500—1100°C. Через каждые 2 ч выдержки часть образцов извлекалась и охлаждалась, а температура в печи поднималась.

лась со скоростью 3 град/мин на 30°C выше по сравнению с предыдущей экспозицией. Таким образом, получена серия образцов, обработанных последовательно при 21 температурной позиции. Изучены их структура, свойства (плотность, микротвердость, химическая устойчивость в 20, 24 %-ной HCl, температура размягчения) и фазовый состав. Это позволило через короткие температурные интервалы (30°C) проследить за структурными превращениями, изменением фазового состава и свойств кристаллизующего стекла ПШ-75.

С помощью оптического микроскопа уже в исходном стекле обнаружены единичные новообразования хром-железистых шпинелидов, вокруг которых при низкотемпературной термообработке (500—650°C) начинается концентрация зачаточной протопироксеновой фазы, приближающейся по оптическим характеристикам к пироксену, но еще не полностью структурно оформленной. Поскольку, по данным рентгенофазового анализа, при этих температурах отсутствуют признаки каких-либо кристаллических фаз и структурно-чувствительные свойства почти не изменяются, можно полагать, что количество железистой хромшпинелидной фазы невелико.

При 650—710°C на хромшпинелидных индивидах начинается формирование кристаллов пироксена в небольшом количестве. Интенсивность пироксенообразования в интервале 640—980°C увеличивается по мере роста температуры, причем максимальная интенсивность пироксенообразования отмечена в интервале 860—950°C. При более высоких температурах (980—1100°C) начинается распад твердых растворов пироксенов. Структурные и фазовые превращения согласуются с соответствующими изменениями химической устойчивости, плотности и микротвердости.

Таким образом, комплексное исследование фазовых превращений, структуры и свойств продуктов кристаллизации стекла ПШ-75 в процессе его многопозиционной термообработки позволило рекомендовать температуру первой стадии термообработки 690°C, второй — 900—950°C, длительность выдержки на первой стадии термообработки 2, второй — 1 ч.

Для подтверждения правильности разработанного режима кристаллизации стекла ПШ-75 исследованы структурные, фазовые превращения и изменение некоторых свойств образцов на различных этапах термообработки

по указанному режиму. Изучались образцы, полученные на следующих этапах оптимального режима кристаллизации: 690°C, два часа; 750, 800, 850, 900°C — без выдержки и 920°C с выдержкой один час.

Процесс формирования ситалла при термообработке стекла ПШ-75 можно описать следующим образом. По мере нагревания стекла происходит непрерывное изменение плотности, микротвердости, температуры начала размягчения и химической устойчивости. Термообработка при 690°C в течение 2 ч (I стадия) вызывает некоторое снижение значений изучаемых свойств, которое, вероятно, связано с ликвационными процессами в стекле, продолжающимися до 750°C, отчетливо прослеживаемыми на электронных микрофотографиях. При 750°C ликвационные капли объединяются в относительно крупные области, по-видимому, близкие по составу к хромшпинелидной фазе, выделяющейся при 750°C. Некоторые из них имеют четкую поверхность раздела и наметившиеся грани. В интервале 750—800°C происходит резкое изменение свойств и структуры, связанное с началом кристаллизации основной пироксеновой фазы.

Изменение свойств происходит до прохождения полного режима термообработки и завершения кристаллизационного процесса стекла ПШ-75, при этом показатели свойств достигают максимальных значений.

Дифференциально-термический анализ подтвердил полученные данные и показал, что исходное стекло и продукты его кристаллизации, полученные на промежуточных этапах, имеют экзоэффекты при 860—870°C высокой степени интенсивности, при дальнейшей термообработке интенсивность их резко падает. При обработке по полному режиму экзоэффект практически отсутствует, что свидетельствует о завершении кристаллизации основной фазы — пироксена и подтверждается данными ИК-спектроскопического исследования и рентгенофазового анализа.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что предкристаллизационная обработка в течение 2 ч при 690°C приводит к некоторой перестройке структуры стекла, проявляющейся в исчезновении полосы поглощения при 890 см<sup>-1</sup>, сглаживании полос при 970 см<sup>-1</sup> и усилении интенсивности поглощения в области 400—700 см<sup>-1</sup>. Так как рентгенофазовым анализом не установлено выпадения при термообработке на I позиции каких-либо кри-

таллических фаз, можно предположить, что процесс перестройки, максимально подготавливающий стекло к кристаллизации, имеет ликвационную природу, что подтверждается данными электронномикроскопического исследования. Одновременно протекает активное формирование хромжелезистых шпинелидов.

Начало формирования пироксеновой фазы сопровождается резким изменением спектра — возникновением трех глубоких полос поглощения при 880, 970 и 1060  $\text{см}^{-1}$ , характерных для цепочечных структур и, в частности, эталонного диопсида. Дифференциация структурных комплексов происходит за счет перегруппировки структурных элементов, присутствующих в стекле.

Сравнение ИК-спектров исходного стекла и ситалла ПШ-75 показало, что исходному стеклу присуще наличие структурных комплексов, которые содержатся в основной кристаллической фазе, именно: группировок, соответствующих полосам поглощения 470, 508, 639, 674, 693, 970  $\text{см}^{-1}$ . Едва намеченные в исходном стекле, эти полосы постепенно усиливаются и максимально проявляются в спектре ситалла. Эти данные согласуются с представлениями о преемственности структурных мотивов стекла и продуктов его кристаллизации. Начиная с 800°C, по данным рентгенофазового анализа, происходит формирование пироксеновой фазы, и при указанной температуре ИК-спектр поглощения уже не имеет существенного отличия от спектра ситалла. Рост интенсивности полос поглощения на данном этапе связан, по-видимому, с увеличением количества пироксеновой кристаллической фазы.

Сопоставление ИК-спектров продуктов термообработки стекла ПШ-75 на различных стадиях оптимального режима со спектром синтезированного нами эталонного диопсида (полосы поглощения 480, 515, 640, 675, 875, 1085  $\text{см}^{-1}$ ) свидетельствует о том, что в процессе термообработки происходит образование пироксена (на основе диопсида), что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Спектр ситалла ПШ-75 наиболее полно соответствует спектру синтезированного нами эталонного диопсида.

Таким образом, наиболее полно структурно оформленная пироксеновая фаза, обуславливающая высокую степень кристалличности, формирование однородной мелко-



кристаллической структуры и максимальные показатели свойств, выделяется в процессе термической обработки стекла ПШ-75 по двухстадийному режиму  $690^{\circ}\text{C} - 2 \text{ ч}$ ,  $920^{\circ}\text{C} - 1 \text{ ч}$  при скорости нагревания  $120 \text{ град/ч}$ , охлаждения  $100 \text{ град/ч}$ . Указанный режим кристаллизации принят как оптимальный для стекла ПШ-75.

## 5. Полупромышленная апробация состава ПШ-75

Для варки стекла применялся доменный шлак состава:  $\text{SiO}_2$  36,10;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,36;  $\text{CaO}$  41,17;  $\text{MgO}$  6,27;  $\text{FeO}$  0,15;  $\text{TiO}_2$  0,20;  $\text{MnO}$  0,38;  $\text{S}^{-2}$  1,73;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,0 вес.%; песок, жженая магнезия, технические сульфат натрия и глинозем, крокус и окись хрома.

Стекло ПШ-75 варилось в кварцевых горшках емкостью 100 л при температуре  $1460 \pm 10^{\circ}\text{C}$  в контролируемых окислительных условиях с многократным воздушным бурлением. Стекло ПШ-75 полностью проваривалось, осветлялось и гомогенизировалось. Стекло ПШ-75 вырабатывалось методами прессования, прокатки, литья. Из стекла ПШ-75 были отпрессованы насадки к гидромониторам, распределительные колпачки для ректификационных колонн, защитные втулки к валам насосов, а также плиты размером  $250 \times 150 \times 15$ ,  $150 \times 150 \times 15 \text{ мм}$ . Стекло удовлетворительно формируется всеми указанными методами. Кристаллизация образцов производилась непосредственно после формовки, минуя отжиг, а также после отжига ( $650^{\circ}\text{C}$ , 1 ч).

Изделия обоих типов обрабатывались в электрических печах в соответствии с разработанным режимом (выдержка при  $690^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч, подъем температуры в интервале  $690 - 920^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $120 \text{ град/ч}$ , выдержка при  $920^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч). Структура изделий после кристаллизации плотная, однородная, мелкокристаллическая, излом матовый, что свидетельствует о высокой степени закристаллизованности материала. Цвет материала зеленовато-салатовый.

По результатам апробации установлено, что пироксенный шлакоситалл обладает хорошими технологическими свойствами в сочетании с высокими показателями физико-механических, химических и термических свойств. Так, коэффициент линейного термического расширения

80—82·10<sup>-7</sup> град<sup>-1</sup>, термостойкость 350°C, микротвердость 635—650 кг/мм<sup>2</sup>, прочность при сжатии 870 кг/см<sup>2</sup>. Потери в весе (%) при обработке 1н.НCl 0,29, 1н. NaOH 0,18, 1н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,27. Состав ПШ-75 рекомендован для промышленного испытания и изготовления изделий для эксплуатации их в условиях абразивного износа, повышенных температур и агрессивных сред.

С целью выяснения возможности комплексного использования шлаков различных производств для получения пироксенового шлакоситалла на примере доменного шлака и железосодержащего (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%) шлака от выплавки никеля и кобальта синтезировалось стекло, соответствующее составу ПШ-75.

Стекло удовлетворительно проварилось при 1420—1430°C в течение 1 ч. Условия варки окислительные. После термообработки по режиму, разработанному для шлакосодержащего состава ПШ-75, установлена принципиальная возможность синтеза пироксенового шлакоситалла с общим содержанием шлаков в шихте до 70—75% на основе комплексного применения двух видов шлаков — доменного и от выплавки никеля и кобальта. Комплексное использование различных видов шлаков позволит значительно удешевить стоимость шихты, а следовательно, и шлакоситалла.

## Глава XII

### ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПИРОКСЕНОВЫЙ СИТАЛЛ

Для получения щелочеустойчивого цирконийсодержащего пироксенового ситалла использованы пять составов с различным соотношением CaO : MgO : SiO<sub>2</sub>, расположенных в области ликвации системы SiO<sub>2</sub>—CaO—MgO и обладающих склонностью к объемной кристаллизации. Область исследуемых составов ограничена содержанием окислов (вес. %) : SiO<sub>2</sub> 65—70; CaO 10—20; MgO 10—25 [157].

Исследование растворимости двуокиси циркония в составах оптимальной области указанной системы и ее влияния на изменение свойств стекол велось по направлению последовательного эквимолекулярного замещения SiO<sub>2</sub> (I серия), CaO (II серия) и MgO (III серия) на ZrO<sub>2</sub> в количествах 1, 3, 5, 7 и 10 мол. %.

$ZrO_2$  является труднорастворимым в силикатных расплавах окислом и придает стеклу тугоплавкость. Получению прозрачных стекол повышенной стабильности способствуют  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $BaO$ ,  $SrO$  [190].

Растворимость двуокиси циркония в выбранных исходных составах изучалась в условиях постоянного содержания щелочного окисла ( $Na_2O$  5 вес. %). Результаты варки стекол всех трех серий при температуре  $1500^\circ C$  в течение 4 ч показали, что стекла остаются прозрачными до содержания в них 5 мол. %  $ZrO_2$ . При дальнейшем увеличении концентрации  $ZrO_2$  расплав становится пресыщенным  $ZrO_2$  и она остается в стекле в виде хлопьевидных кристаллических включений, которые идентифицированы как бадделит, что согласуется с работами других исследователей [191].

Прозрачные стекла и стекла с хлопьевидными включениями подвергались принудительной кристаллизации в градиентной печи с распределением температуры от центра к периферии от  $600$  до  $1200^\circ C$  с выдержкой 4 ч, после чего определялись характер и температурные границы кристаллизации.

В стеклах исследованных систем после термообработки наблюдается тенденция к снижению кристаллизационных свойств под воздействием  $ZrO_2$ . Нижний предел кристаллизации стекол для серий I, II, и III лежит в пределах температур  $840-990$ ,  $670-950$ ,  $770-900^\circ C$  соответственно. Образцы кристаллизуются с поверхности с образованием крупнокристаллической структуры и сильно деформируются по мере кристаллизации. Наименьшей деформацией и наиболее плотной структурой обладает состав 67 II серии. Температура сплошной кристаллизации стекол всех серий расположена в области  $900-1150^\circ C$ .

При содержании  $ZrO_2$  5 мол. % в составах 65, 66, 67 I серии и составе 67 II серии наблюдается снижение температуры сплошной кристаллизации. При этом у этих образцов уплотняется структура, уменьшается деформация, особенно у состава 67 II серии с 5 мол. %  $ZrO_2$ , где образец начинает кристаллизоваться как с поверхности, так и по всему объему одновременно.

Данные дифференциально-термического анализа стекол состава 67 с содержанием  $ZrO_2$  от 0 до 10 мол. % показывают (рис. 60, а-е), что при увеличении концентрации  $ZrO_2$  высота пиков экзотермических эффектов умень-

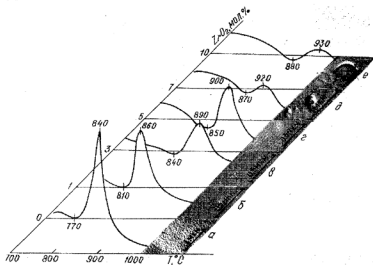


Рис. 60. Термограммы и электронномикроскопические снимки стекла 67 (11 серия) с содержанием  $ZrO_2$  от 0 до 10 мол.%

шается. Температура эндо- и экзопиков сдвигаются в область более высоких температур от  $840^\circ C$  (для безциркониевого состава) до  $930^\circ C$  (при содержании  $ZrO_2$  10 мол. %). Смещение пиков экзотермических эффектов в область повышенных температур указывает на то, что в данной системе двуокись циркония не оказывает нуклеирующего действия [191] на кристаллизацию стекла.

Увеличение высоты экзопика при содержании в стекле 5 мол. % свидетельствует об интенсификации процесса кристаллизации в этом стекле, что подтверждается более плотной структурой образца и меньшей деформацией продуктов кристаллизации. Электронномикроскопическое исследование этого же состава с постоянным возрастом в нем  $ZrO_2$ , вводимого вместо  $CaO$ , показало, что исходное бесциркониевое стекло, обладающее неоднородной структурой (рис. 60 а), уже при первой порции  $ZrO_2$  (1 мол. %) становится в поле зрения микроскопа однородным (рис. 60, б, в). Двуокись циркония способствует гомогенизации стекол, однако при содержании  $ZrO_2$  7 мол. % видны включения непровара (рис. 60, д, е).

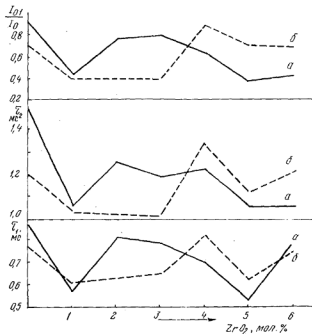


Рис. 61. Влияние концентрации  $ZrO_2$  в стеклах серии  $CaO(ZrO_2) - MgO - SiO_2 - Na_2O + 0,5\% Dy_2O_3$  на длительность возбужденного состояния  $\tau_1$  и  $\tau_2$  ионов диспрозия и относительную интенсивность ( $I_{01}/I_0$ ) излучения центров I:

a —  $1500^\circ C$ , выдержка 1 ч; б —  $1500^\circ C$ , выдержка 3 ч

Степень растворимости  $ZrO_2$  в стекле изучена с помощью спектров люминесценции, снятых в стеклах, активизированных трехвалентным диспрозием ( $Dy_2O_3$ ), вводимым в количестве 0,5 вес. % сверх 100%\*. Методика регистрации спектров, с помощью которой может быть дана относительная оценка степени однородности и структуры стекла, а следовательно, подтверждена величина концентрации растворенной  $ZrO_2$  в стекле, изложена в [192]. По данным люминесцентной спектроскопии (рис. 61), в образцах, содержащих от 1 до 6 мол. %  $ZrO_2$ , область 400—650 нм характеризуется наличием двух широких полос с максимумами 480 и 576 нм, причем интенсивность

\* Спектры снимались М. Б. Ржевским.

длинноволновой полосы в пять раз выше интенсивности коротковолновой.

При увеличении содержания  $ZrO_2$  до 5 мол. % наблюдается смещение максимума длинноволновой полосы в спектре люминесценции в сторону коротких длин волн на  $90\text{ см}^{-1}$ , уменьшение полуширины полосы от 514 до  $370\text{ см}^{-1}$  и некоторые перераспределения энергии по спектру люминесценции. Причем отношение интенсивности коротковолновой полосы при 480 нм к интенсивности длинноволновой при 576 нм имеет минимальное значение при 1 и 5 мол. %  $ZrO_2$ .

Приведенные данные свидетельствуют о значительном ослаблении связи  $Dy-O$  и большем упорядочении структуры ближайшего окружения иона-активатора в стеклах, содержащих 1 и 5 мол. %  $ZrO_2$ , что является следствием большей степени упрочнения и упорядочения их структуры, чем у других составов стекол.

Исследование зависимости длительности возбуждения состояния ионов активатора от количества вводимой в стекло  $ZrO_2$  (рис. 61), показало, что для всех стекол характерно наличие двух свечений (центры I и II) разной длительности, что указывает на неоднородность структуры всех исследуемых стекол. Для стекол, которые выдерживались при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 1 ч (рис. 61, а),  $\tau$  центров I ( $\tau_1$ ) и II ( $\tau_2$ ), относительная интенсивность  $\frac{I_{01}}{I_{02}}$  (где  $I_0 = I_{01} + I_{02}$ ;  $I_{01}$ ,  $I_{02}$  — интенсивность излучения центров I и II в момент времени  $\tau = 0$ ) излучения центров I испытывает резкое уменьшение при введении в стекло 1 и 5 мол. %  $ZrO_2$ .

При исследовании зависимости длительности возбужденного состояния ионов диспрозия от типа модифицирующего окисла в стеклах состава  $R_2O \cdot 3SiO_2$  с 0,5%  $Dy_2O_3$ , где  $R$  — Li, K, Na, показано, что переход от более рыхлых калиевых стекол к более плотным литиевым сопровождается резким уменьшением  $\tau$  [193]. На основании этого можно предположить, что для исследуемых стекол уменьшение  $\tau$  в составах с содержанием  $ZrO_2$  1 и 5 мол. % связано с увеличением прочности структуры стекла (рис. 61, а).

Длительность варки существенно влияет на степень растворимости  $ZrO_2$  в стекле. При концентрации  $ZrO_2$  1 мол. % экстремальная точка, показывающая рост проч-

ности структуры стекла, свидетельствует о полной растворимости  $ZrO_2$  в стекле как малой добавки [194—196]. Увеличение длительности варки до 3 ч приводит к ассимиляции  $ZrO_2$  до 3 мол.%, что подтверждается поведением кривых на участке 1—3 мол.% двуокиси циркония (рис. 61, б), характеризующих изменение величин  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Затем при данных условиях варки растворимость  $ZrO_2$  (4 мол.%) несколько ограничивается. Вторая экстремальная точка при 5 мол.%  $ZrO_2$ , вероятно, связана с изменением координации циркония — переходом  $[ZrO_6]$  в  $[ZrO_8]$ .

На основании результатов дифференциально-термического, электронномикроскопического анализов и данных люминесцентной спектроскопии можно считать предельно растворимой концентрацией  $ZrO_2$  в исследуемых стеклах 5 мол.%. Введение  $ZrO_2$  до этой концентрации подавляет ликвационные процессы, увеличивает однородность стекла и, следовательно, упрочняет структуру стекол.

Изучение микротвердости серийных стекол, а также плотности, температуры размягчения и показателя преломления на примере состава 67 показало, что значения этих свойств до концентрации  $ZrO_2$  5 мол.% возрастают и достигают своего максимума. Причем на свойства влияет в основном первая порция двуокиси циркония.

На концентрационных зависимостях свойств при содержании 5, иногда 7 мол.%  $ZrO_2$  отмечаются перегибы кривых. Этот аномальный ход линий, по нашему мнению, происходит в результате перехода иона  $Zr^{4+}$  в высшую координацию и выделения из расплава  $ZrO_2$  [197], так как в стеклах уже содержится  $ZrO_2$  сверх допустимой концентрации. При этом происходит перераспределение отдельных структурных элементов стекла, в результате в последнем образуются многочисленные участки [198] с ослабленными или разорванными связями, нарушается равновесное состояние в структуре стекла, что приводит к ослаблению его прочности [199]. Это, по-видимому, и является причиной снижения значений исследуемых свойств при содержании в стеклах более 5 мол.%  $ZrO_2$ .

В исследуемых системах можно получить прозрачные стекла с содержанием предельной концентрации  $ZrO_2$  до 5 мол.% при неизменном количестве  $Na_2O$  (5%). В составах до предельно растворимой концентрации цирконий выступает в качестве стеклообразователя в анионной

части структуры в виде октаэдров  $[ZrO_6]$ , связывая ионы-модификаторы для компенсации электростатических зарядов. При этом структура стекла упрочняется в результате полимеризации кремнекислородных структурных групп и гомогенизации стекла. [200].

Наличие циркониевой составляющей сверх максимально растворимых количеств ( $>5$  мол.%) приводит, очевидно, к изменению координации циркония — переходу анионных групп  $[ZrO_6]$  в группы  $[ZrO_8]$ . Вхождение крупных циркониевых групп в катионную часть стекла разрыхляет его структуру, что приводит к уменьшению показателей свойств и стимулирует выделение избыточной  $ZrO_2$  в процессе охлаждения.

Влияние  $ZrO_2$  на кристаллизационные свойства проявляется в снижении температуры сплошной кристаллизации до предельно растворимых количеств  $ZrO_2$  и некоторой интенсификации кристаллизации стекла 67 (II серии) с 5 мол.%  $ZrO_2$ . Введение в стекла максимально растворимых количеств  $ZrO_2$  приводит к увеличению значений микротвердости, плотности, температуры размягчения и показателя преломления исследуемых стекол.

Для разработки ситалла был выбран состав 67 (II серии), именуемый в дальнейшем ПЦ-10, где  $CaO$  эквивалентно замещалась на  $ZrO_2$ . Образцы этого состава давали объемную кристаллическую структуру и почти не деформировались в температурном интервале кристаллизации.

Эффективным стимулятором кристаллизации для данного состава стекла является  $TiO_2$  в концентрации 5—8%. Совместное присутствие  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  дает возможность получить ситаллы с различной степенью кристаллизации. В составе ПЦ-10 5—8 вес.%  $TiO_2$  обеспечивает тонкодисперсную кристаллическую структуру. Избыток двуокиси титана (10—15 вес.%) приводит к выделению  $TiO_2$  и вызывает кристаллизацию стекла в процессе его охлаждения. Недостаток  $TiO_2$  (3 вес.%) приводит к неполной кристаллизации стекла в процессе термообработки.

## 1. Разработка режима кристаллизации стекла ПЦ-10

Для исследования механизма кристаллизации образцы стекла состава ПЦ-10 нагревались в муфельной печи с постоянной скоростью подъема температур (120 град/ч)



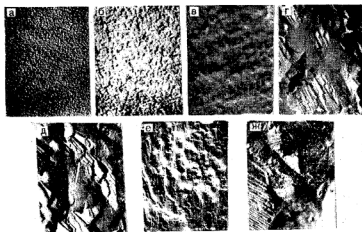


Рис. 62. Электронномикроскопические снимки стекла ПЦ-10 по мере его термообработки:

*a* — исходное; закаленное при: *б* — 750°C; *в* — 850; *г* — 950; *д* — 1000; *е* — 1100 и *ж* — 1200°C

до 750, 850, 950, 1000, 1100 и 1200°C, при которых выдерживались в течение 4 ч.

По электронномикроскопическим снимкам стекол, обработанных при разных температурах, видно, что исходное (закаленное на воздухе) стекло имеет неоднородности размером 0,08—0,09 мкм (рис. 62, *a*). В стеклах, обработанных при температуре 750°C, размер и количество неоднородностей увеличивается до 0,1 мкм (рис. 62, *б*), рентгенофазовый анализ не фиксирует при 750°C наличие кристаллической фазы, что дает основание полагать о ликвационной природе неоднородностей. Петрографическое исследование ( $\times 320$ ) свидетельствует, что при 750°C показатель преломления образцов  $n_D = 1,59$ .

Выдержка стекол при 850°C приводит к появлению ярко выраженных кристаллических образований (рис. 62, *в*) с линиями рентгеновского спектра, близко соответствующими диопсиду (линии 3,00; 2,89; 2,54; 2,51). Петрографическое исследование образцов, термообработанных при 850°C, показывает, что в стекле отчетливо видны два основных структурных элемента: стекло с  $n_D = 1,598$  и сферолиты, имеющие  $n_D = 1,630$  (рис. 63, *a*). В стеклах, об-

работанных при 950—1000°C, отмечается наиболее полнокристаллическая структура (рис. 62, *г, д*). Линии рентгеновского спектра приобретают наибольшую интенсивность при температуре обработки 950°C. Характер спектра не меняется. Кристаллическая фаза имеет сложный состав пироксенового твердого раствора со структурой, близкой к диопсиду (3,20; 2,99; 2,93; 2,52; 2,13; 1,61). Петрографический анализ стекол, термообработанных при 950—1000°C, фиксирует однородную массу тонкокристаллического строения, в которой не обнаруживается оптически изотропного вещества. Вся масса почти непрозрачна. Показатель преломления  $n_D = 1,654$  (рис. 63, *б*).

Нагрев стекол от 1000 до 1200°C приводит, по данным петрографического анализа, к выделению явно кристаллической пироксеновой фазы в виде призм длиной 5—7 мкм (рис. 63, *в*). Призмы окружены стеклом с показателем преломления, меньшим, чем у стекла, обработанного при 750°C (1,588 и 1,598 соответственно). Понижение показателя преломления у остаточного стекла после выделения пироксеновой фазы при 1200°C свидетельствует о встраивании в кристаллическую фазу Zr, Mg, Ti.

При 1100—1200°C на электронных микрофотографиях (рис. 62, *е, ж*) прослеживается разрушение крупных кристаллических индивидов и появление стеклофазы. Линии рентгеновского спектра при 1100°C обнаруживают распад сложного твердого раствора на ряд самостоятельных

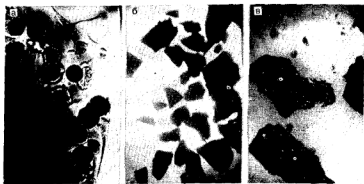


Рис. 63. Микрофотографии стекла ПЦ-10 по мере термообработки:  
а — 850°C; б — 950—1000; в — 1200°C

фаз: энстатит (3,14; 2,88), циркон (3,31; 1,71), диопсид (3,60; 2,95; 2,52). По данным петрографических наблюдений, в образцах, обработанных при 1100—1200°C, происходит увеличение размеров кристаллов и их обособление от стекла. Заметны короткие призмы пироксеновой фазы (рис. 63, в), погруженной в небольшое количество оптически изотропного стекла с показателем преломления  $n_D = 1,576$ . Других фаз, кроме пироксеновой, обнаружить не удалось.

## 2. Химическая коррозия стекла ПЦ-10 и продуктов его термообработки

Образцы стекла ПЦ-10 обрабатывались в электрической печи с программным устройством при температурах 750, 850, 950, 1050 и 1100°C с 4-часовой выдержкой. Скорость подъема до заданных температур—120 град/ч. Кислотоустойчивость стекла и продуктов его кристаллизации изучалась порошковым методом в HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH (рис. 64, 1—5). Изменение кислотоустойчивости образцов по мере термообработки свидетельствует о сложности процессов кислотной коррозии, что вызвано сложными структурными превращениями, сопровождающимися непрерывным взаимодействием минеральных фаз, формирующихся в процессе кристаллизации стекла, и остаточной стеклофазы.

Кислотоустойчивость образцов, обработанных при 750°C, по отношению к разным видам кислот, почти не изменяется по сравнению с исходным закаленным стеклом (рис. 64). При 750°C стекло остается рентгеноаморфным, но изменяется характер его структуры: области неоднородностей несколько укрупняются по сравнению с исходным стеклом (рис. 62, б). Близкие значения потерь веса исходного стекла и обработанного при 750°C можно объяснить, по-видимому, тем, что внутри устойчивой кремнеземной матрицы неустойчивая фаза в каплях (рис. 62, б) образует замкнутые включения и, таким образом, растворимость стекла в данном случае, определяется более устойчивой фазой матрицы. Вероятно, при 750°C капли содержат в себе компоненты, неустойчивые против действия кислот.

Это подтверждается данными по экстрагированию отдельных окислов из продуктов термообработки стекла в 20%-ной HCl. В исходном стекле и образце, прошедшем

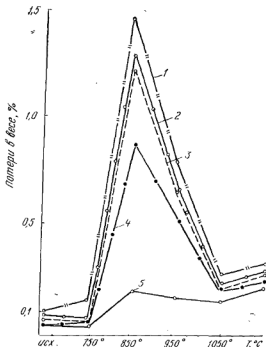


Рис. 64. Изменение устойчивости цирконийсодержащего пироксенового стекла ПЦ-10 и продуктов его термообработки в концентрированных кислотах:

1—H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2—HCl; 3—HNO<sub>3</sub>; 4—H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 5—CH<sub>3</sub>COOH

термообработку при 750°C, наблюдаются очень низкие концентрации в фильтрате MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (от 0,008 до 0,020%), TiO<sub>2</sub> обнаружены только следы, а CaO не обнаружен. Можно предположить, что в предкристаллизационном периоде (750°C) происходит подготовка к формированию относительно устойчивых к 20, 24%-ной HCl структурных группировок, обогащенных MgO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Термообработка стекла при 850°C приводит к резкому возрастанию потерь в весе образцов во всех исследуемых кислотах (см. рис. 64). Рентгенофазовый анализ продуктов термообработки стекла ПЦ-10 показал, что при 850°C кристаллизационный процесс протекает с достаточной активностью. На электронной микрофотографии при 850°C видны неоднородности удлиненной полусферической кон-

фигурации, а также кристаллические индивиды с правильно очерченными контурами. Это дает основание полагать, что при  $850^{\circ}\text{C}$  происходит одновременно процесс кристаллизации, а также продолжается процесс ликвации, поскольку исходное стекло и продукты его термобработки при  $750^{\circ}\text{C}$  активно ликвируют, а характер микро неоднородностей при  $850^{\circ}\text{C}$  может быть отнесен к ликвационным образованиям спинодального типа.

Вероятно, при  $850^{\circ}\text{C}$  в решетку кристаллической пироксеновой фазы входят кроме  $\text{ZrO}_2$  и другие компоненты, способные повышать кислотоустойчивость (Si, Ti), а остаточная стеклофаза объединяется последними, что и приводит к резкому падению кислотоустойчивости при данной температуре. Однако возможна и другая схема кислотной коррозии. Характер структуры стекла, обработанного при  $850^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 64), дает основание полагать, что при этих условиях продолжают также структурные перестройки, сопровождающиеся ликвацией остаточной стеклофазы. В результате ликвационных процессов возможно образование сообщающихся областей, обогащенных избыточным содержанием  $\text{MgO}$  (19 вес. %), придающего образцам пониженную кислотоустойчивость.

Возможно, оба механизма кислотной коррозии протекают одновременно. Однако, учитывая сложность кристаллизационной и ликвационной структуры образца, обработанного при  $850^{\circ}\text{C}$ , однозначное заключение о характере растворимости в кислотах дать затруднительно.

При  $950^{\circ}\text{C}$  потери в весе несколько уменьшаются (см. рис. 64), что связано с усилением кристаллизационного процесса стекла, активным выделением кислотоустойчивой пироксеновой фазы. Повышение температуры до  $1000^{\circ}\text{C}$  приводит к резкому снижению потерь в весе при обработке во всех кислотах (см. рис. 64), что, очевидно, связано с активной кристаллизацией кислотоустойчивой пироксеновой фазы и образованием плотной стеклокристаллической структуры, в которой отдельные кристаллические образования плотно сцементированы друг с другом остаточной стеклофазой, содержащейся в небольшом количестве.

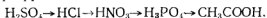
Можно полагать, что остаточная стеклофаза больше обогащена кислотоустойчивыми составляющими при  $950\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  по сравнению со стеклофазой, обедненной кислотоустойчивыми составляющими при  $850\text{--}950^{\circ}\text{C}$ .

При  $1100^{\circ}\text{C}$  кислотоустойчивость образцов несколько

уменьшается (см. рис. 64), что связано, по-видимому, с появлением вторичной стеклофазы, процессом перекристаллизации и ослаблением кристаллизационного процесса пироксенового твердого раствора сложного состава, а также значительным ростом кристаллических индивидов.

Стекло ПЦ-10 оказалось более кислотоустойчивым, чем продукты его кристаллизации, полученные в интервале температур 750—1100°C. Это позволяет предположить, что в пироксеновую кристаллическую фазу входят  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ , повышающие кислотоустойчивость. В результате остаточная стеклофаза обедняется кислотоустойчивыми составляющими, что приводит к некоторому росту потерь веса при 1050—1100°C.

Повышение температуры термообработки стекла ПЦ-10 до 950—1000°C увеличивает их кислотоустойчивость в результате активного процесса кристаллизации кислотоустойчивой пироксеновой фазы и высокой степени закристаллизованности образцов. Исследуемые кислоты можно расположить в следующий ряд по мере уменьшения их разрушающего действия:



Действие  $HCl$  и  $HNO_3$  почти аналогично. Это, по-видимому, обусловлено особенностью анионов указанных кислот ( $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $CH_3COO^-$ ), от концентрации которых существенно зависит степень кислотной коррозии. Можно полагать, что анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  обладают большей скоростью диффузии, чем комплексные анионы  $H_2PO_4^-$  и  $CH_3COO^-$ , что также влияет на ход коррозионного процесса продуктов термообработки исследуемого стекла.

Комплексное исследование механизма кислотной коррозии цирконийсодержащего стекла пироксенового состава ПЦ-10 и продуктов его кристаллизации, термообработанных в интервале температур 750—1100°C в течение 4 ч, показало, что процесс этот зависит от характера структуры образцов, количества, размеров и распределения кристаллических образований пироксеновой фазы, обогащения или обеднения остаточной стеклофазы кислотоустойчивыми составляющими, характера и вида аниона кислоты и других факторов. Изучение механизма кислотной коррозии позволило разработать уточненный режим кристаллизации стекла.

### 3. Изменение свойств стекла ПЦ-10 в зависимости от условий его термообработки

Выдержка образцов стекла ПЦ-10 в интервале температур 850—1000°C приводит к резкому увеличению их плотности и микротвердости (рис. 65) в результате активной кристаллизации стекол в указанных пределах температур, что подтверждается рентгенофазовым анализом, петрографическими исследованиями. Понижение показателей механических свойств продуктов термообработки при 1000—1050°C объясняется, по-видимому, изменением структуры, сопровождающимся ростом крупных кристаллических индивидов и образованием значительного количества стеклофазы.

Исследование структурных превращений, происходящих в процессе термообработки цирконийсодержащего стекла пироксенового состава ПЦ-10, процесса химической коррозии, а также плотности и микротвердости позволило выбрать оптимальный температурный интервал (950—1000°C), при котором образуется сплошная, мелкая, однородная структура продуктов кристаллизации. Такому структурному состоянию соответствуют наиболее высокие значения всех указанных свойств (рис. 65).

Изучение данных дифференциально-термического анализа образцов стекла ПЦ-10, термообработанного при 750, 850, 950 и 1050°C в течение 4 ч, подтвердило правильность определения значений указанного температурного интервала. По данным ДТА, высота пика экзотермического эффекта стекла, прошедшего термообработку при 750°C, идентична высоте экзопика исходного (закаленного) стекла. Это указывает на то, что при данных условиях не происходит кристаллизации. При 850°C пик резко уменьшается, причем форма его приобретает размытый характер, что свидетельствует о наличии в стекле кристаллической фазы сложного состава. При 950°C пик исчезает. Это говорит о завершенности процесса кристаллизации.

Температура первой стадии термообработки выбрана в районе эндотермического пика на кривой ДТА и соответствует 750°C. Продолжительность выдержки при температуре 750°C определялась по изменению плотности и микротвердости в процессе нагревания стекла. Длительность выдержки образцов при температуре предкристаллизационной термообработки принималась равной 0,5;

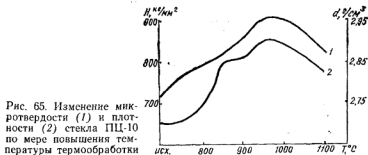


Рис. 65. Изменение микротвердости (1) и плотности (2) стекла ПЦ-10 по мере повышения температуры термообработки

1; 1,5; 2,0; 2,5; 3; 3,5 и 4 ч. Исследование показало, что наибольшие значения плотности и микротвердости соответствуют 3 ч выдержки при температуре 750°C. Дальнейшее увеличение времени не изменяет значений этих свойств. Оптимальной температурой II стадии термообработки выбрана 970°C. Длительность выдержки при этой температуре 2 ч.

С целью проверки технологических свойств и отработки режима кристаллизации разработанный состав ПЦ-10 прошел полупромышленную апробацию. Для варки стекла использовались природные материалы: доломит, жженая магнезия, песок, циркониевый концентрат, глинозем и сода.

Стекло проваривалось в окислительных условиях в 170-литровом шамотном горшке в газовой печи по режиму, принятому для варки обычных промышленных стекол. Максимальная температура варки 1550°C. Стекло хорошо проваривалось и осветлялось, цвет стекла золотисто-желтый. Стекло не агрессивно к огнеупору. Выработка изделий проводилась методами отливки и прессования. Прессованием изготавливались кольца Рашига, переливные патрубки, плиты различных размеров. Стекло хорошо заполняет форму и хорошо прессуется.

Кристаллизация изделий производилась в силитовых электропечах типа ОКБ-210. Изделия обрабатывались по режиму, разработанному ранее. Деформации образцов в процессе кристаллизации обнаружено не было. Ситалловые изделия сплошь закристаллизованы и имеют высокую степень белизны. Электронномикроскопическое и рентгенофазовое исследование образцов, полученных в заводских условиях, показало, что структура, а



также природа кристаллической фазы идентичны с лабораторными образцами.

Полученный ситалл обладает следующими свойствами: коэффициент линейного термического расширения  $61 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ , термостойкость 280°C, микротвердость 865 кг/мм $^2$ , предел прочности при сжатии 14 900 кг/см $^2$ , истираемость 0,002 г/см $^2$ . Потери в весе (%) при однократном кипячении порошка ситалла в воде 0,025, 1 н. HCl 0,42, 1н. NaOH 0,62.

Система CaO — MgO — SiO $_2$  является весьма перспективной для получения на ее основе пироксеновых ситаллов, обладающих мономинеральной кристаллической фазой и широким диапазоном свойств.

Для детальной характеристики процесса кристаллизации необходимо проводить исследование в ряду шихта → расплав → стекло → кристалл → расплав.

Кристаллизационные процессы в стекле протекают ускоренно в том случае, если соблюдена предварительная выдержка шихты для протекания процесса пироксенообразования. В результате предварительной термообработки шихты и обогащения пироксеновыми структурными группировками расплава и стекла, интенсифицируется кристаллизационный процесс стекол пироксеновых составов. При этом происходит активное нарастание значений свойств в продуктах кристаллизации стекла, структура стеклокристаллического материала отличается однородностью, мелкокристаллическостью и высокой степенью закристаллизованности. В образцах, не прошедших предварительной термообработки шихты, кристаллизационные процессы протекают замедленно, а значения свойств продуктов кристаллизации занижены.

В расплаве сохраняются структурные группировки, характерные для диоксида, образовавшиеся в продуктах взаимодействия компонентов шихты. Возможно формирование в расплаве новых диоксидоподобных группировок в результате стремления однотипных по составу, энергетическим и кристаллохимическим характеристикам элементов диоксида к объединению в комплексные структурные группы. Во всех составах в широком интервале температур формируется диоксидоподобная (пироксеновая) фаза, непрерывно изменяющаяся под влиянием температурно-временных факторов.

Процессу кристаллизации обычно предшествует активная ликвация. В составах стекол, стимулированных фторидами, интенсифицирующим ликвационный процесс, кристаллизация начинается с внутренней поверхности раздела фаз и распространяется внутрь к центру капли с последующим образованием сферолитового индивида. На внутренней поверхности капель, образовавшихся в результате объединения однотипных по составу и структуре группировок, обогащенных диоксидовой составляющей (последние обнаружены нами в расплаве и стекле), происходит активное развитие кристаллизационного процесса диоксидоподобной фазы. Подобный механизм ликвационного и кристаллизационного процесса показывает, что действие фторидов в пироксеновых составах стекол сводится к интенсифицированию ликвационных явлений, а не к созданию в стекле эпитаксиальных центров для кристаллизации основной фазы.

Кристаллизация составов стекол, стимулированных хромом, протекает через метастабильную шпинелидную фазу, выделяющуюся первой в результате благоприятного сочетания энергетических и кристаллохимических особенностей катионов и структурных элементов, участвующих в ее формировании, а также благодаря высокой симметрии, простоте и прочности кристаллической решетки шпинелида.

На основе шпинелидных образований происходит интенсивное выделение основной фазы — пироксена, формирующегося в виде сферолитовых индивидов. По мере повышения температуры шпинелиды растворяются в пироксене благодаря широкому изоморфизму, характерному для обеих фаз, а не являются эпитаксиальными центрами для кристаллизации пироксеновой фазы.

Предликвационные, ликвационные и предкристаллизационные процессы, протекающие в кристаллизующихся стеклах пироксеновых составов, сопровождаются незначительным монотонным изменением свойств. Резкие перегибы на кривых изменения свойств и максимальные показатели значений свойств соответствуют такому структурному состоянию, при котором начинается «кристаллохимическая разборка», сопровождающаяся дисперсионным распадом твердофазовых пироксеновых образований.

Изделия из пироксеновых ситаллов в условиях эксплуатации показали высокую износостойкость, химическую устойчивость, механическую прочность и удовлетво-

рительные диэлектрические свойства. Экономическая эффективность внедрения в производство пироксеновых ситаллов, синтезированных на основе недефицитного сырья, с применением рациональной технологии производства, очевидна. Благодаря возможности использования нерудных ископаемых, некондиционного сырья и отходов производства для синтеза пироксеновых ситаллов, рациональности технологии производства, получению высоких технических характеристик материала пироксеновые ситаллы являются чрезвычайно перспективным классом стеклокристаллических материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков А. И. Труды института геологических наук, петрограф. сер., вып. 138, № 41, 1951.
2. Дир У. А., Зусман Дж., Хаун Р. А. Породообразующие минералы, т. 2. М., «Мир», 1966.
3. Бетехтин А. Г. Курс минералогии. М., Гостеолиздат, 1951.
4. Wagerl B. E., Bragg W. Z. Z. Kristal, 69, 1928, s. 168.
5. Bragg W. Z. Atomic structure of minerals, Cornell. Univ. Press, 1937.
6. Jong W. F. General crystallography Freeman and Co, 1959.
7. Marimoto N., Appelman D. E., Evans H. T. Cornege inst. Washington. Am Cer. and Geophys. Lab, 1959, p. 193.
8. Whittaker E. J. Acta Crystal. 13, 1960, p. 741.
9. Белов Н. В. «Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева», 1958, № 1—3, 46.
10. Белов Н. В. Труды 6-го совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. М., Изд-во АН СССР, 1962, 7.
11. Адейников Ф. К., Паулавичус Р. Б., Слижис В. А. Труды АН Лит. ССР, сер. Б, № 2, 1962, 29.
12. Асланова М. С. «Стекло и керамика», 1967, № 4.
13. Козловская Е. И. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, 367.
14. Молчанов В. С., Приходько Н. К. «Изв. АН СССР», 1958, № 8, 918.
15. Мазурин О. В. Электрические свойства стекла, вып. 62. Л., 1962.
16. Никандров В. С. «Физика твердого тела», 1962, 4, № 11, 3342.
17. Bergmann H. Am. Mineral., 22, 1937, p. 342.
18. Hess H. H. Am. Mineral., 34, 1949, p. 621.
19. Белов Н. В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., Изд-во АН СССР, 1961.
20. Белов Н. В. Кристаллография. М., Изд-во АН СССР, 1960.
21. Павлушкин Н. М. Основы технологии ситаллов. М., Промстройиздат, 1970.
22. Шлакоситаллы. Каталог. Киев, «Реклама», 1969.
23. Сулейменов С. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана. Алма-Ата, «Наука», 1969.
24. Бондарев К. Т. Стекло в строительстве. Киев, «Будівельник», 1969.
25. Проблемы каменного литья. Киев, Изд-во АН УССР, 1963.

26. Проблемы каменного литья, вып. 2. Киев, Изд-во АН УССР, 1968.
27. Теория и практика производства камнелитейных труб. Алма-Ата, Изд-во МВЦССО, 1972.
28. Вагн В. В., Пирогов Б. И. Каменное литье. М., Машиниздат, 1962.
29. Хан Б. Х. и др. Затвердевание и кристаллизация каменного литья. Киев, «Наукова думка», 1969.
30. Добрецов Н. Л., Кочкин Ю. Н., Кравенко А. П., Кутолли В. А. Породообразующие пироксены. М., «Наука», 1971.
31. Поваренных А. С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
32. Кристаллизация окисных расплавов и свойства литых изделий. Инст. проблем литья АН УССР, Киев, 1972.
33. Довгопол В. И. Использование шлаков черной металлургии. М., «Металлургия», 1969.
34. Научно-технический прогноз по направлению «Перспективы создания и применения неорганических материалов типа шлакосталлов». М., 1970.
35. Строительные материалы и изделия из металлургических шлаков. М., Стройиздат, 1966, 12.
36. Химические и металлургические шлаки. Челябинск, 1968.
37. Использование в стекольном производстве недефицитных материалов, ВНИИЭСМ, М., 1971.
38. Свойства и строение шлаковых расплавов. М., «Наука», 1970.
39. Шлакосталлы. М., Стройиздат, 1970.
40. Исследование и использование глин. Львов, 1958.
41. Верзал А. И., Авксентьев А. Н., Зуев Н. И. Глинистые породы Белоруссии. Минск, Изд-во АН БССР, 1959.
42. Эйтель. В. Физическая химия силикатов. М., «Иностранная литература», 1962.
43. Белянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А. Физико-химические системы силикатной технологии. М., Промстройиздат, 1954.
44. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцова Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып. I. Л., «Наука», 1969; вып. III, 1972.
45. Паулинг Г. Природа химической связи. М., Госхимиздат, 1949.
46. Цветков А. И. Записки Всероссийск. минер. общества, сер. 2, № 1, 1943, 39; сер. 2, № 3, 1945, 215.
47. Цветков А. И. Записки Всероссийск. минер. общества, сер. 2, № 1, 1943, 39, 42.
48. Sakata J. Jap. J. Geol. Glogr., 28, 1957, p. 161.
49. Segnet E. R. Mineral. Mag., 30, 1953, p. 218.
50. Ross C. S., Foster M. D., Myers A. T. Am. Mineral., 39, 1954, p. 693.
51. Галахов Ф. Я. «Изв. АН СССР», 1962, № 5, 743.
52. Торопов Н. А., Барзаковский В. П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963.
53. Торопов Н. А. Химия высокотемпературных материалов. Л., Изд-во АН СССР, 1967.
54. Демкина Л. И. ДАН СССР, 1947, VIII, № 5, 304.

55. Демкина Л. И., Акимов В. В., Подухин В. Н. В сб.: «Стеклообразное состояние», т. 3, вып. 4. Минск, 1964, 3.
56. Ликвационные явления в стеклах. Труды Первого всесоюзного симпозиума. Л., «Наука», 1959.
57. Филипович В. Н. В сб.: «Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла», вып. 1. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963, 9.
58. Филипович В. Н. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л. «Наука», 1965, 15, 30, 44, 49.
59. Филипович В. Н. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., «Наука», 1965, 8.
60. Stookey S. D. *Glastechn. Ber., Sonderband Inter. Glas-kongress 32 K*, 1959, s. 5.
61. Фогель В. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., «Наука», 1965, 108.
62. Roy R. J. *Amer. Ceram. Soc.*, № 6, 1962, p. 11.
63. Порай-Кошиц Е. А. и др. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л., «Наука», 1965, 5, 59, 76, 100.
64. Порай-Кошиц Е. А. и др. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., «Наука», 1965, 7, 94, 98, 100.
65. Флоринская В. А. и др. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., «Наука», 1965, 13.
66. Архаров В. И. Труды Всесоюзного совещания. Реакции в твердой фазе. М., 1966, 23.
67. Соломин Н. В. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., «Наука», 1965, 92.
68. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II. М., «Металлургия», 1966.
69. Данилов В. И. Строение и кристаллизация жидкости. Киев, Изд-во АН УССР, 1956.
70. Кристаллизация и фазовые переходы. Под ред. Сироты Н. Н. Минск, Изд-во АН БССР, 1971.
71. Кузнецов Б. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., 1963.
72. Miess H. J. *Chem. Soc.*, 89, 1906, p. 413.
73. Турibalл Д. Примеси и дефекты. М., Metallurgizdat, 1960, 141.
74. Соломин Н. В. «ДАН СССР», 1948, 60, № 1, 93.
75. Данков П. Д. «ЖФХ», 1946, 20, № 3, 853.
76. Ботвинкин О. К. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., «Наука», 1965, 54.
77. Тамман Г. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., 1935.
78. Бобкова Н. М. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., «Наука», 1965, с. 392.
79. Ермолаева Е. В., Скоробогатова И. В. Труды УНИИО, вып. 5/ЛП/, 1961, 305.
80. Есин О. А. ЖФХ, 1948, 22, 617.
81. Коржинский Д. С. Исследование природного и технического минералообразования. М., «Наука», 1966.
82. Аппен А. А. «Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева», 1958, III, 57.
83. Weyl W. A., *Sprechsaal Keram.—Glas—Email*, 93, № 6, 1960, s. 128.
84. Weyl W. A. *Marboe E. C. Glass. Ind.*, 41, № 8, 1969.

85. Weyl W. A. J. Optical Soc. Am., 53, № 4, 1963, p. 407.
86. Августиник А. И. В сб.: «Стеклообразное состояние». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1960, 116.
87. Блюмен Л. М. Прикладная физическая химия силикатов. Госхимиздат, М.—Л., 1939.
88. Гиббс В. Термодинамические расчеты. М.—Л., Гостехтеориздат, 1960.
89. Volmer V. Das Kinetik der Phasenbildung, Leipzig, 1939.
90. Френкель Я. И. «Теоретическая и экспериментальная физика», 1939, 9.
91. Stookey S. D. New-York, John Wiley and Sons, 1958, p. 189.
92. Семенченко В. К. Поверхностное явление в металлах и сплавах. М., Гостехиздат, 1957.
93. Августиник А. И. Физическая химия силикатов. Л.—М., Госхимиздат, 1947.
94. Справочник по производству стекла, т. I и II, М., Госстройиздат 1963.
95. Варгин В. В. и др. «Сооб. АН ГрузССР», 1966, 42, № 1, 91; 1965, 98, № 2, 229; 1965, 40, № 3, 637.
96. Кутателадзе К. С. и др. «Стекло и керамика», 1966, № 14, 24.
97. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., Гостеолтехиздат, 1957.
98. Index to the X-Roy Powder Data File, ASTM, 1962.
99. Филипович В. Н., Калинина А. М. Техническая информация. «Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе». М., ЦНИИТЭСТРОМ, 1967, 88.
100. Калинина А. М., Филипович В. Н. «Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1965, I, № 7, 1189.
101. Глаголев А. А. и др. Эксперимент в технической минералогии и петрографии. М., «Наука», 1966, 41.
102. Китайгородский И. И., Тыкачинский И. Д. «ДАН СССР», 1948, III, № 6.
103. Тыкачинский И. Д. «Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева», 1958, II, № 1.
104. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М., Машиздат, 1966.
105. Макмиллан П. У. Стеклокерамика. М., «Мир», 1967.
106. Вейль В. А. Фтор и его соединения. М., Изд-во «Иностранная литература», 1953.
107. Журавлев В. Ф., Вольфсон С. П. «Цемент», 1950, № 3.
108. Торопов Н. А., Галышко-Вольфсон С. П., Сычев М. М. Труды совещ. по химии цемента. М., Стройиздат, 1966.
109. Тыкачинский И. Д., Обидина С. П. «Стекло и керамика», 1959, № 5, 9.
110. Тыкачинский И. Д., Афанасьев А. Н. «Стекло», 1958, № 2.
111. Варгин В. В., Гуторова Л. Л. Производственно-технологическая конференция по эмалированию. М., Металлургиздат, 1956.
112. Варгин В. В., Красоткина Н. И. «Стекло и керамика», 1957, № 7.

113. Павлушкин Н. М., Колесов Ю. И., Житкевич З. В., Петров С. В. «Изв. АН СССР», неорганические материалы, 1967, III, № 1, 203.
114. Кригман Л. Д. «Изв. АН СССР», неорганические материалы, 1970, IV, № 10.
115. Цветков А. И. Труды 2-го совещания по эксперим. минерал. и петрографии АН СССР, М., 1937.
116. Söderholm G., Z. Phys. Chem., B, 20, 1935, s. 88.
117. Деген М. Г., Торопов Н. А. В сб.: «Стеклообразное состояние», М.—Л., «Наука», 1965, 386.
118. Торопов Н. А. «Вестник АН СССР», 1963, № 10, 43.
119. Цветков А. И. «ДАН СССР», 1948, 60, № 1, 101.
120. Алексеев А. Г. и др. Катализированная регулируемая кристаллизация стекол литиево-алюмосиликатной системы, ч. I. М.—Л., «Химия», 1964.
121. Hinz W., Baiburt L. Silikattechnik, № 10, 1960, s. 110.
122. Vogel W. Silikattechnik, № 5, 1965, s. 152.
123. Vogel W., Gehrt K. Symposium on Nucl. and Cryst. in Glass and Melts, 1962, p. 11.
124. Stookey S. D., Mauere R. D. Catal. Crystal. of Glass, Theor. and Pract., 2, 1962, p. 78.
125. Meyer F. Beitrag angew. Glasforsch., Stuttgart, 1959, s. 121.
126. Ohlberg S. M., Strickler D. W. J. Amer. Ceram. Soc., № 4, 1962, p. 170.
127. Салли А. Хром. М., «Металлургиздат», 1958, 258.
128. Роде Т. В. Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы. М., Изд-во АН СССР, 1962.
129. Hinz W., Wihlmann F. Silikattechnik, № 4, 1965, s. 110.
130. Ермолаева Е. В., Скоробогатова И. В. «Труды Укр. научно-исследовательского ин-та огнеупоров», 1961, 5, 303.
131. Будников П. П., Гинстлинг А. М. Реакция в смесях твердых веществ. М., Стройиздат, 1965.
132. Бережной А. С. Сб. трудов, посвященный 60-летию Будникова П. П. Бюро технической информации, М., 1946.
133. Торопов Н. А., Тигонен Г. В. «Изв. АН СССР», неорганические материалы, 1967, III, № 11, 2056.
134. Варгин В. В., Яшишин И. Н. Строительные материалы, детали и изделия, вып. IX. Киев, «Строитель», 1967.
135. Vogel W., Gehrt K. Z. Chemie, № 2, 1962, S. 261.
136. Popescu-Has D., Lungu S. N. Ind. usoara, № 4, 1954, 26.
137. Gattardi V., Locardi B. La chimica et ind, 1958, 23.
138. Есин О. А. «Изв. АН СССР», 1948, 6, 56.
139. Китайгородский И. И., Сильвестрович С. И., Элдерн Г. А. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, вып. 27, 1959.
140. Торопов Н. А., Хотимченко В. С. «Изв. АН СССР», неорганические материалы, 1966, II, № 5, 907.
141. Торопов Н. А., Хотимченко В. С. «Изв. АН СССР», неорганические материалы, 1967, III, № 9, 1616.
142. Милюков Е. М. «Оптико-механическая промышленность», 1965, № 3, 31.
143. Колесова В. А. «Оптика и спектроскопия», 1959, № 6, 38.



144. Hillig W. Symposium on Nucl. and Cryst. in Glass and Melts, 1962, p. 77.
145. Китайгородский И. И., Ходаковская Р. Я. В сб.: «Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация». М.—Л., Изд-во АН СССР, 1963, 31.
146. Strauss S., Moore D., Harrison W., Richards Z. J. Res. Nat Bur. Stand., 56, 1956, p. 135.
147. Мазурин О. В., Лев Е. В. «Изв. вузов», физика, 1960, № 3, 43.
148. Евстропьев К. С., Иванов А. О. «Оптико-механическая промышленность», 1959, № 9.
149. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., Изд-во МГУ, 1960.
150. Штрунц Х. Минералогические таблицы. М., Госпаучиздат по горному делу, 1962, 111.
151. Берг Л. Г. Введение в термографию. М., Изд-во АН СССР, 1961.
152. Löcsei B. Symposium on Nucl. and Cryst. in Glass and Melts, 1962, p. 71.
153. Лечен Бела. Труды Центрального научно-исследовательского ин-та строительных материалов, вып. 1. Венгрия, 1961, 107.
154. Meyer F., Pfaff W. Z. anorg. chem., 217, 1934, z. 257
155. Сулейманов А. С. Труды I Всесоюзного Совещания по термографии. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1955, 148.
156. Бережной А. С. Труды сессии ВНИТО о достижениях советской науки в области силикатов за 30 лет, 1949, 38.
157. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мchedlov-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М., Стройиздат, 1965.
158. Эйтель В. Термохимия силикатов. М.—Л., Промстройиздат, 1957.
159. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. Мищенко К. П. и Ровделя А. А. М.—Л., «Химия», 1965.
160. Ландия Н. А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси, Изд-во АН ГрузССР, 1962.
161. Мchedlov-Петросян О. П. «ЖФХ», 1950, XXIV, вып. 11, 1299.
162. Методы измерения теплового расширения стекол и сплавов с ними металлов. Л., «Наука», 1967.
163. Колесова В. А. «Изв. АН СССР», т. 1, 1965, № 1, 2020.
164. Алейников Ф. К., Парфенов В. А., Паулави-чюс Р. Б. Стеклообразные системы и материалы. Рига, «Зинатне», 1967, 39.
165. Алейников Ф. К., Парфенов В. А. «Труды АН Лит. ССР», сер. Б (2), 1965, 167.
166. Варгин В. В., Джавукян С. Г. Научно-техническая конференция ЛТИ им. Ленсовета. Краткие сообщения. Л., 1969, 18.
167. Колесова В. А. «Изв. АН СССР», неорганические материалы, 1967, 9, 1944.
168. Bunting F. J. Amer. Ceram. Soc., № 8, 1930, p. 8.
169. Segnit E. R., Holland A. E. J. Amer. Ceram. Soc., № 8, 1965, p. 33.
170. Segnit E. R. J. Amer. Ceram. Soc., № 6, 1954, p. 213.
171. Segnit E. R. J. Amer. Ceram. Soc., № 12, 1962, p. 600.
172. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., Изд-во АН СССР, 1962.

173. Поваренных А. С. В сб. «Химический состав и внутреннее строение минералов», Киев, «Наукова думка», 1964, с. 3.
174. Алейников Ф. К., Паулавичюс Р. Б. и др. «Труды АН Лит. ССР», сер. Б, № 1 (40), 1965, 6; сер. Б, № 2 (41), 1965, 125.
175. Лапин В. В. «Труды ин-та геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии АН СССР», вып. 2, 1956.
176. Алейников Ф. К., Дундзис П. В. и др. «Труды АН Лит. ССР», сер. Б (2), 1962, 95.
177. Алейников Ф. К. «ДАН СССР», 1964, 156, № 1, 154.
178. Лапин В. В. «Труды ин-та геолог. наук», петрограф. сер., вып. 77, 1945, 25.
179. Цветков А. И., Бельштерли К. М. Сб. рефератов работ ин-та геолог. наук АН СССР. М., Изд-во АН СССР, 1950.
180. Белянкин Д. С., Иванов Б. В., Лапин В. В. Петрография технического камня, М., Изд-во АН СССР, 1956.
181. Есин О. А. Вопросы шлакопереработки. Докл. конференции по шлакопереработке. Челябинск, 1960, 81.
182. Кожеуров В. А. «ЖФХ», 1949, 23, 484; 1952, 26, 479.
183. Куликов И. С. Физико-химические основы производства стали. Труды V конф. по физ.-хим. основам производства стали. М., Изд-во АН СССР, 1961.
184. Байдов В. В. В сб.: «Свойства и строение шлаковых расплавов». М., «Наука», 1970, 23.
185. Жмойдин Г. И. В сб.: «Свойства и строение шлаковых расплавов». М., «Наука», 1970, 23.
186. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовского гос. ун-та, 1949.
187. Лебедев П. И. О природе силикатов и рудных магм. М., Изд-во АН СССР, 1946.
188. Азаренкова Л. Е. и др. В сб.: «Физическая химия и электрохимия расплавных солей и шлаков», ч. 1. Киев, «Наукова думка», 1969, 27.
189. Белов Н. В. Минералогический сборник Львовского геологического общества, 1954, № 3, 13.
190. Технология стекла. Под ред. И. И. Китайгородского. М., Стройиздат, 1967.
191. Китайгородский И. И., Эллерн Г. А. Безборные, бесщелочные и малощелочные системы и стекла на их основе. М., 1967, 46.
192. Ржевский М. Б. Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, «Высшая школа», 1970, 72.
193. Володько Л. В., Кузьменков М. И. «ЖПС», 1969, 10, 64.
194. Данилов В. И. Проблемы металловедения... М., 1949.
195. Павлушкин Н. М., Ходаковская Р. Я., Тимофеева Л. К. «Стекло и керамика», 1967, № 3, 11.
196. Кузнецов В. Д. Кристаллы и кристаллизация. М., Госиздат, 1953.
197. Беляев Г. И., Барinov Ю. Д. Влияние состава на белизну и водоустойчивость циркониевых эмалей.—«Стекло и керамика», 1963, № 3, 20.
198. Варгин В. В., Хейфец В. С. «ЖПХ», 1964, № 9, 1915.
199. Торопов Н. А., Хотимченко В. С. «Изв. АН СССР», неорганические материалы, 1969, V, № 11, 1991.
200. Баргенов Г. М. Механические свойства и тепловая обработка стекол. М., Госстройиздат, 1960.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
<b>Глава I. ХАРАКТЕРИСТИКА ПИРОКСЕНОВ</b>	5
1. Структура пироксенов	—
2. Свойства пироксеновых стеклокристаллических материалов	9
3. Сырьевая база для синтеза пироксеновых ситаллов	12
4. Химические особенности пироксенов	13
5. Выбор диаграммы состояния	16
<b>Глава II. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА</b>	18
<b>Глава III. СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ</b>	24
1. Стеклообразование в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2$	25
2. Стеклообразование в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + x\text{R}_2\text{O}$	—
3. Стеклообразование в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + y\text{Al}_2\text{O}_3$	27
4. Стеклообразование в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + z\text{Fe}_2\text{O}_3$	28
5. Стеклообразование в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$	29
6. Стеклообразование в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O} + y\text{Al}_2\text{O}_3 + z\text{Fe}_2\text{O}_3)$	30
<b>Глава IV. НЕСТИМУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ</b>	—
1. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2$	31
2. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + x\text{R}_2\text{O}$	36
3. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + y\text{Al}_2\text{O}_3$	38
4. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$	39
5. Кристаллизация стекол в системе $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3, z\text{Fe}_2\text{O}_3)$	41
<b>Глава V. СТИМУЛИРОВАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ</b>	43
<b>Глава VI. ИССЛЕДОВАНИЕ И СИНТЕЗ ИЗНОСОСТОЙКОГО И ХИМИЧЕСКИ УСТОЙЧИВОГО СИТАЛЛА В СИСТЕМЕ <math>\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)</math></b>	56
1. Обоснование выбора состава стекла и стимулятора кристаллизации	—
2. Комплексное исследование механизма стекло-и кристаллообразования в составе 240	62
3. Электронномикроскопическое исследование структурных превращений в стекле 240	66
4. Фазовые превращения в процессе кристаллизации стекла	74

5. Исследование продуктов термообработки стекла 240 методом инфракрасной спектроскопии . . . . .	78
6. Изменение структуры стекла 240 в процессе кристаллизации . . . . .	84
7. Изменение свойств стекла 240 в процессе кристаллизации . . . . .	90
8. Разработка режима кристаллизации стекла 240 и свойства ситалла . . . . .	95
9. Получение ситалла 240 в опытно-промышленных условиях . . . . .	97
<b>Глава VII. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОВЫХ СОСТАВОВ И РАЗРАБОТКА СИТАЛЛОВЫХ ДИЭЛЕКТРИКОВ</b> . . . . .	100
1. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ . . . . .	—
2. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+x\text{R}_2\text{O}$ . . . . .	102
3. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+y\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	103
4. Электрическое сопротивление стекол системы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+(x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3)$ . . . . .	104
5. Выбор оптимального состава диэлектрика . . . . .	105
6. Разработка режима кристаллизации стекла 55 . . . . .	108
7. Получение диэлектриков из ситалла 55 . . . . .	110
<b>Глава VIII. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОКСЕНООБРАЗОВАНИЯ И ПОЛУЧЕНИЕ СИТАЛЛА В СИСТЕМЕ <math>\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+(x\text{Na}_2\text{O}, y\text{Al}_2\text{O}_3, z\text{Fe}_2\text{O}_3)</math></b> . . . . .	112
1. Обоснование выбора состава стекла и стимулятора кристаллизации . . . . .	—
2. Физико-химические процессы, протекающие при нагревании шихты состава 67с . . . . .	117
3. Термодинамический анализ реакций, протекающих при нагревании шихты 67с . . . . .	125
4. Разработка режима кристаллизации стекла 67с без учета «тепловой истории» . . . . .	128
5. Разработка режима кристаллизации стекла 67с с учетом условий термообработки шихты и варки стекла . . . . .	138
6. Свойства стекол с различной «тепловой историей» . . . . .	146
7. Получение ситалла 67с в опытно-промышленных условиях . . . . .	150
<b>Глава IX. МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ПИРОКСЕНОВЫЕ СИТАЛЛЫ</b> . . . . .	153
1. Разработка марганецсодержащих составов стекол для получения ситалла . . . . .	—
2. Структура и свойства марганецсодержащих стекол пироксенового состава . . . . .	157
3. Катализируемая кристаллизация и разработка режима кристаллизации стекла . . . . .	160
4. Механизм коррозии ситалла ПЛС-4 . . . . .	165
5. Полупромышленная апробация стекла и ситалла ПЛС-4 . . . . .	166
<b>Глава X. ЦИНКСОДЕРЖАЩИЕ ПИРОКСЕНОВЫЕ СИТАЛЛЫ</b> . . . . .	167
1. Разработка цинксодержащих составов стекол, пригодных для получения ситалла . . . . .	168
2. Влияние окиси цинка на свойства и структуру стекла . . . . .	174
3. Разработка режима кристаллизации стекла П-68 . . . . .	177
4. Опытнo-промышленная апробация состава П-68 . . . . .	180

<b>Глава XI. ПИРОКСЕНОВЫЙ ШЛАКОСИТАЛЛ</b> . . . . .	181
1. Разработка составов шлакосодержащих стекол для получения шлакоситалла . . . . .	182
2. Расчет уточненных составов стекол для кристаллизации . . . . .	183
3. Влияние условий синтеза и термообработки на структуру и свойства закристаллизованного стекла . . . . .	185
4. Исследование механизма процесса кристаллизации и разработка оптимального режима термообработки стекла ПШ-75 . . . . .	190
5. Полупромышленная апробация состава ПШ-75 . . . . .	194
<b>Глава XII. ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПИРОКСЕНОВЫЙ СИТАЛЛ</b> . . . . .	195
1. Разработка режима кристаллизации стекла ПЦ-10 . . . . .	201
2. Химическая коррозия стекла ПЦ-10 и продуктов его термообработки . . . . .	201
3. Изменение свойств стекла ПЦ-10 в зависимости от условий его термообработки . . . . .	208

## ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
46	6-я снизу	$(0,043 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3).$	$(0,043 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3).$
46	9-я снизу	$2,76 \cdot 10^2 \text{ см}^3).$	$2,76 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3).$
109	На рисунке	$E, \text{ кг/см}^2 \cdot 10^6$	$E, \text{ кг/см}^2 \cdot 10^{-6}$
116	4-я сверху	$(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot \text{Cr},$	$(\text{Mg}, \text{Fe}) \cdot (\text{Cr},$
123	4-я снизу	$\alpha = \text{SiO}_2$	$\alpha - \text{SiO}_2$
133	3-я снизу	стекла 67	стекла 67 <sub>c</sub>
140	12-я снизу	$(1,49; 2,98) (125)$	$(1,49; 2,98) [125]$
151	15-я снизу	$(20-400^\circ\text{C}) \cdot 10, 1/\text{град}$	$(20-400^\circ\text{C}) \cdot 10^{-7}, 1/\text{град}$
151	20-я снизу	$\text{кг/см}^3 \cdot 10^6$	$\text{кг/см}^3 \cdot 10^{-6}$

Зак. 1298

**В Издательстве  
Белгосуниверситета им. В. И. Ленина  
в 1974 году  
выйдут из печати книги**

*Конев С. В., Волотовский И. Д.* Фотобио-  
логия. 18 л. 76 к.

*Предводителей А. С.* Механика движений,  
14 л. 97 к.

Заказы направляйте по адресам:  
220034, г. Минск-34, Омский пер., 13. Управление  
книжной торговли Государственного комитета Со-  
вета Министров БССР по делам издательств, по-  
лиграфии и книжной торговли.  
220030, г. Минск-30, пл. Свободы, 19.  
Магазин «Книга — почтой».

Заказы выполняются наложенным платежом.

xp-3  
Dk-1



1р. 40 к.

04  
31039

Издательство БГУ им. В. И. Ленина