

РАЗДЕЛ II. СИТАЛЛЫ

УДК 666.117.9.038.8.046

Л.А. Жунина, докт.техн.н.
Г.Г. Скрипко, А.К. Бабосо
В.К. Чирвон, З.Ю. Ковтунен

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПРОДУКТ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОЛОВОТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ПИРОКСЕНОVOГО СОСТАВА

Известно [1,2], что введение SnO_2 в стекло повышает химическую устойчивость и особенно щелочеустойчивость. В литературе почти не имеется данных по поведению SnO_2 в стеклах, предназначенных для ситаллов. Правда, в единичных работах указывается на использование SnO_2 в качестве катализатора кристаллизации [3,4].

В связи с этим настоящее исследование посвящено изучению влияния условий термообработки на изменение структуры, фазовых превращений и некоторых физико-химических свойств оловотитансодержащего стекла пироксенового состава в системе $\text{SnO}_2\text{--TiO}_2\text{--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O}$. Стекла синтезировались в восстановительных условиях.

Как видно из рентгенограммы (рис. 1), в исходном каленном стекле и термообработанном при 650°C кристаллическая фаза не фиксируется. Электронно-микроскопическое исследование (рис. 2) показывает наличие ликвации при этих условиях. Характер ликвации каждого из указанных образцов различен.

Ликвационная картина исходного образца имеет равномерную капельную структуру. Нагрев стекла до 650°C приводит к количественному и качественному изменению характера ликвации. Вместе с нарастанием количества капель происходит слияние и образование лабиринтообразной ликвационной структуры. Такое изменение, очевидно, приводит к уменьшению кислотоустойчивости и плотности (см. рис. 2), на что указывалось в [5] для стекол других систем.

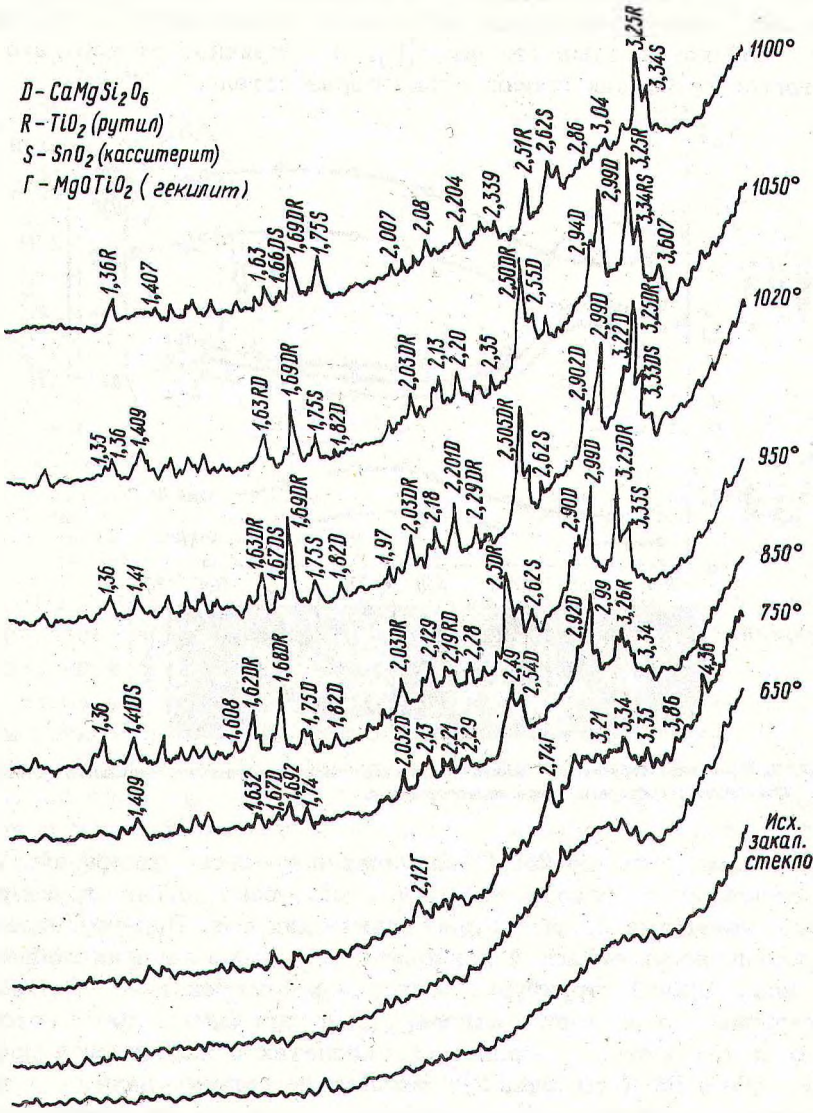


Рис. 1. Рентгенограммы оловотитансодержащего стекла пироксенового состава и продуктов его кристаллизации.

Химическая устойчивость исходного закаленного образца достаточно высока (потери массы в 1 н растворах кислот и щелочей лежат в пределах 0,3--0,9% и 0,2--0,4 соответственно). Вероятно, неустойчивая фаза замкнута в каплях внутри более устойчивой кремнеземистой фазы [6]. В матричное стекло входит также SnO_2 как второй стеклообразователь.

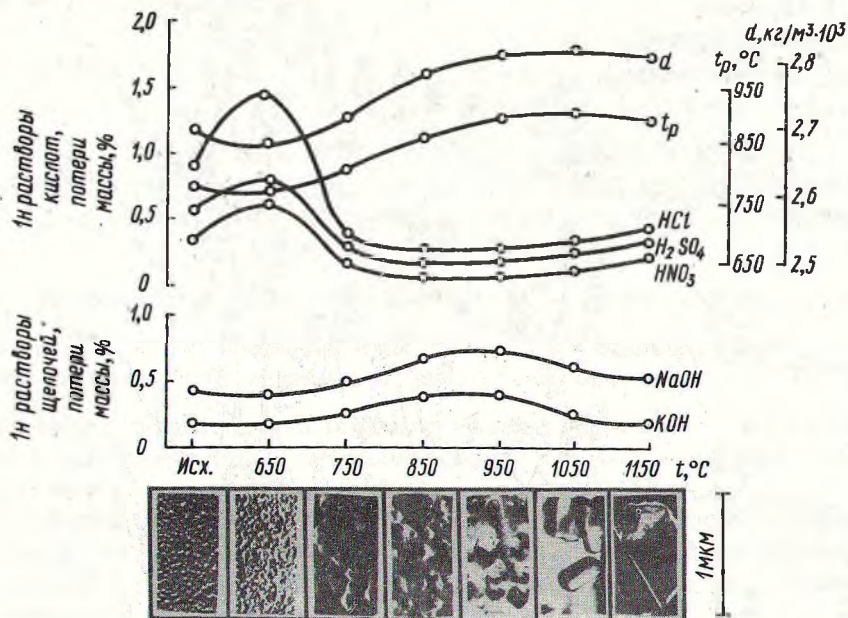


Рис. 2. Изменение структуры и физико-химических свойств оловотитансодержащего стекла пирохренового состава по мере термообработки.

При нагревании до 650°C начинается процесс дифференциации стеклофаз с образованием областей, обогащенных структурными элементами будущих кристаллических фаз. Перегруппировка ликвационных областей приводит к созданию лабиринтообразной ликвационной структуры, по каналам которой идет быстрое растворение содержимого капель [5]. Потери массы при этом резко возрастают при обработке в кислотах и находятся в пределах 0,6--1,5% (см. рис. 2). Экспериментальные данные по экстрагированию (рис. 3) показывают, что в солянокислые вытяжки при 650°C перешло максимум ионов Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Как видно из рис. 2, снижение плотности при 650°C происходит, очевидно, за счет уменьшения уплотнения структуры образца при активной ликвационной перестройке. При перерас-

пределении кремнеземной фазы и фазы в каплях, вероятно, уменьшается плотность упаковки формирующихся групп двухфазного стекла, что приводит к снижению плотности стекла в целом [7].

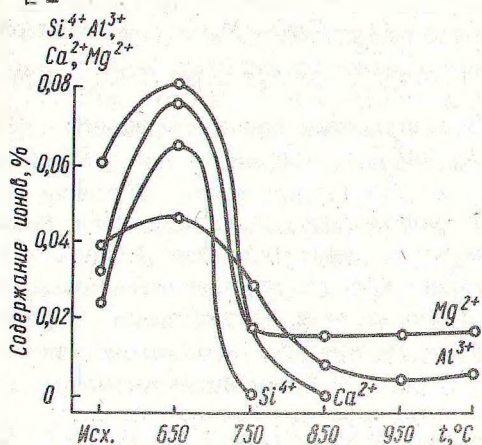


Рис. 3. Изменение концентрации ионов, перешедших в раствор в HCl, по мере термообработки оловотитаносодержащего стекла пироксенового состава.

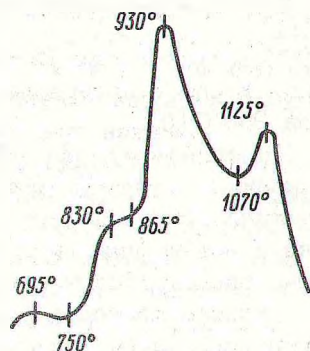


Рис. 4. Термограмма оловотитаносодержащего стекла пироксенового состава.

Нагревание стекла до 750°C ведет к дальнейшей структурной перестройке, вызывающей повышение кислотоустойчивости и плотности (см. рис. 2).

Рентгенофазовый анализ при данной температурной экспозиции регистрирует выпадение незначительного количества кристаллической фазы. По наличию комплекса основных дифракционных максимумов небольшой интенсивности (2,74; 2,12 Å) фазу можно идентифицировать как титанат магния — гейкилит (MgTiO_3). Электронная микрофотография, изображенная на рис. 2, показывает, что кристаллизуется содержимое округлых капель диаметром $\sim 0,1$ мкм. По всей вероятности, в температурном интервале $650\text{--}760^\circ\text{C}$ ликвидационные капли обогатились легкокристаллизующимся [8] титанатом магния. При этом резко уменьшилось содержание всех ионов в фильтрате (см. рис. 3).

Выпадение первой кристаллической фазы согласуется с данными дифференциально-термического анализа (рис. 4). Термограмма исходного стекла выглядит следующим образом. На фоне уширенного экзопика основной пироксеновой кристаллической фазы (930°C) имеется площадка при 830°C . Интервал кристаллизации этой фазы лежит в пределах $780\text{--}830^\circ\text{C}$, а дальше без эндоэффекта сливается с термоэффектом основной пироксеновой фазы.

Авторы [8] при исследовании предкристаллизационных явлений в стеклах системы TiO_2 — SiO_2 — Al_2O_3 — MgO указывают на возможность выпадения гейкилита при температурах ниже 950°C .

В системе SiO_2 — TiO_2 — Al_2O_3 — CaO — MgO при эквимолекулярном соотношении CaO и MgO в присутствии TiO_2 сверх 100% в количестве 12 мол.% выпадение титансодержащей фазы происходит в интервале 700 — 750°C , а диопсида приблизительно при 900°C [9].

По-видимому, при 750°C происходит упорядочение ликвидационной структуры, строгое разделение стеклофаз в каплях и матрице. Это приводит к началу кристаллизации титанатов магния и повышению кислотоустойчивости и плотности образцов (см. рис. 2). Можно полагать, согласно [6], что ответственным за кислотостойкость является обогащенное кремнеземом и двуокисью олова химически устойчивое матричное стекло.

По данным рентгенофазового анализа (см. рис. 1), при 850°C уже отчетливо виден основной фон структуры пироксенового твердого раствора типа диопсида (3,21; 2,99; 2,92). Прослеживается также набор линий для касситерита (3,34; 2,68; 1,74) и рутила (3,26; 2,49; 1,69). Интенсификация процесса кристаллизации стекла приводит к увеличению плотности образцов, незначительному повышению кислотостойкости и некоторому снижению щелочестойкости (см. рис. 2). Последнее может быть связано с частичным переходом SnO_2 в кристаллическую фазу согласно [10]. При этом концентрация ионов в кислотной вытяжке продолжает снижаться (см. рис. 3).

Обильное выпадение фазы пироксена при 950°C подтверждается данными ДТА (см. рис. 4) в соответствии со вторым, самым высоким экзопиком при 930°C .

При термообработке 950°C образцы имеют повышенные показатели значения плотности, температуры начала размягчения. Кислотоустойчивость практически не изменяется. Щелочестойкость достигает своего наименьшего значения. Это происходит за счет еще большего обеднения стеклофазы окисью олова вследствие выделения касситерита (см. рис. 1). Аналогичное явление наблюдали авторы [10] при исследовании щелочестойкости стекол системы SiO_2 — Al_2O_3 — MgO с добавками TiO_2 (6—12 вес.%) и SnO_2 (2 вес.%).

Дальнейшее нагревание образцов до 1020 и 1050°C сопровождается увеличением кристаллической фазы до максимума. Характер рентгеновского спектра (см. рис. 1) наиболее близок к характеру спектра диопсида. Свойства закристаллизованных образцов (рис. 2) достигают наибольшего значения.

При 1100°C твердый раствор пироксена распадается (см. рис. 1). Это согласуется с данными ДТА (см. рис. 4), который показывает наличие минимума при 1070°C и максимума при 1125°C, что связано с процессом выделения новой фазы. Рентгеновский спектр при 1100°C подтверждает наличие следующих кристаллических фаз: рутила (3,25; 1,69 Å); касситерита (3,34; 2,62; 1,75 Å); диопсида (2,86; 1,63 Å). Линия 3,04 соответствует кордиериту. При 1100°C образец деформируется за счет появления стеклофазы нового состава, обогащенного щелочестойкими компонентами, так как щелочестойкость при этой экспозиции несколько возрастает (см. рис. 2).

Вывод. В системе $\text{SnO}_2\text{---TiO}_2\text{---SiO}_2\text{---Al}_2\text{O}_3\text{---CaO---MgO---Na}_2\text{O}$ процессу кристаллизации предшествует ликвация, характер которой меняется по мере повышения температуры термообработки.

В результате наблюдаются резкие изменения кислотостойкости и плотности образцов.

Л и т е р а т у р а

1. Зайонц Л.А., Рогожин Ю.В. Влияние различных факторов на свойства высококремнеземистых стекол, содержащих окислы элементов IV группы Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. — В сб.: Стекло, М., 1972, № 2, 20.
2. Вахрамеев В.И. Синтез и свойства щелочно-оловянно-силикатных стекол. — В сб.: Стекло, 1968, № 3, 84.
3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970, 4.
4. Тыкачинский И.Д., Федоровский Я.А., Дайн Э.П. Изучение начальных стадий кристаллизации стекол с помощью спектроскопии ядерного гамма-резонанса. Тез. докл. XII научн. сессии Совета по проблеме "Физико-химические основы получения новых жаростойких неорганических материалов". Тбилиси, 1970, 10.
5. Гречаник Л.А., Бальская Л.А. Свойства расслаивающихся стекол в системе $\text{SiO}_2\text{---B}_2\text{O}_3\text{---Al}_2\text{O}_3\text{---ZnO---Na}_2\text{O}$. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л.,

1969, 93, 6. Андреев Н.С. и др. Явления ликвации в стеклах Л., 1974, 7. Жданов С.П., Сватовская Л.Г. Экстремальные изменения плотности натриевоборосиликатных стекол и связь с процессами фазового разделения. — "Физика и химия стекла", т. 1, 1975, № 1, 56. 8. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я. Предкристаллизационный период в стекле его значение. — В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1963, вып. 1, 31. 9. Варшал Б.Г., Княжер Г.Б. Ликвация и кристаллизация стекол в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавкой PbO_2 . — В сб.: Стекло, М., 1963, 70. 10. Тыкачинский И.Д., Дайн Э.П. Исследование щелочеустойчивости стекол в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ в процессе их кристаллизации. — В сб.: Стекло, 1970, 1, 86.

УДК 666.117.9.038.8

Л.Г. Дашинский,
Ю.М. Костюнин

ВЛИЯНИЕ СКОРОСТИ НАГРЕВАНИЯ ВЫСОКОЖЕЛЕЗИСТОГО ШЛАКОВОГО СТЕКЛА НА СВОЙСТВА, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ*

Высокожелезистые шлаковые стекла, полученные нами на основе шлаков медеплавильных производств, относятся к системе $SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-MgO-CaO-FeO-ZnO$ и характеризуются высокой склонностью к расслоению, которое происходит уже в период охлаждения и отжига стекла [1]. При термообработке такого стекла наблюдаются активная ликвация и перегруппировка микронеоднородностей [2] с образованием значительных поверхностей раздела фаз, что снижает нуклеационный барьер кристаллизации [3]. Протекают также и другие, более тонкие структурные превращения, связанные с процессами окисления железа при нагревании стекла в окислительных условиях и изменением координационного состояния железа в стекле [4].

В результате создаются благоприятные условия для возникновения обогащенных окислами железа ликвационных об-

*

Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Л.А. Жуниной.