

М.В. Дяденко, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
В.Г. Лугин, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;
А.Г. Левитан, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ NiO И Fe₂O₃ НА ПРОТЕКАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ШИХТЕ ПРИ СТЕКЛОВАРЕНИИ

Зачастую для интерпретации причин формирования структуры стекол недостаточно знаний одних химических предпосылок, необходима дополнительная информация о последовательности протекания физико-химических процессов в шихте, что обуславливает образование расплава определенного химического состава и структуры.

Целью данной работы явилось изучение сравнительного влияния оксидов железа и никеля на протекание физико-химических процессов в шихте при стекловарении.

В связи с этим синтезированы 2 серии шихтовых композиций (боросиликатная и алюмосиликатная), в которые отдельно вводились NiO и Fe₂O₃ взамен SiO₂ в количестве от 2,5 до 15 мол. % с шагом 2,5 мол. %.

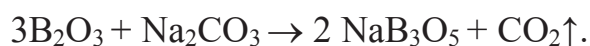
В качестве вводимых в шихту компонентов использовались сырьевые материалы квалификаций «хч» и «осч». Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проведено изучение влияния оксидов NiO и Fe₂O₃ на последовательность протекания физико-химических процессов в шихте. На рисунке 1 представлены кривые ДСК для базовых боро- и алюмосиликатных шихтовых композиций, не содержащих в своем составе оксиды железа и никеля.

Как видно из рисунка 1, на кривой ДСК исследуемой базовой боросиликатной шихтовой композиции в интервале 100–210 °С отмечается двухступенчатый эндотермический эффект с минимумами при 166 и 189 °С, вызванный разложением H₃BO₃ по реакциям:



В указанном интервале температур происходит разложение ортоборной кислоты до метаборной с выделением воды и последующим обезвоживанием HBO₂ до B₂O₃.

Слабо выраженный эндоэффект с минимумом при 238 °С, очевидно, связан с образованием бората натрия NaB₃O₅ по реакции



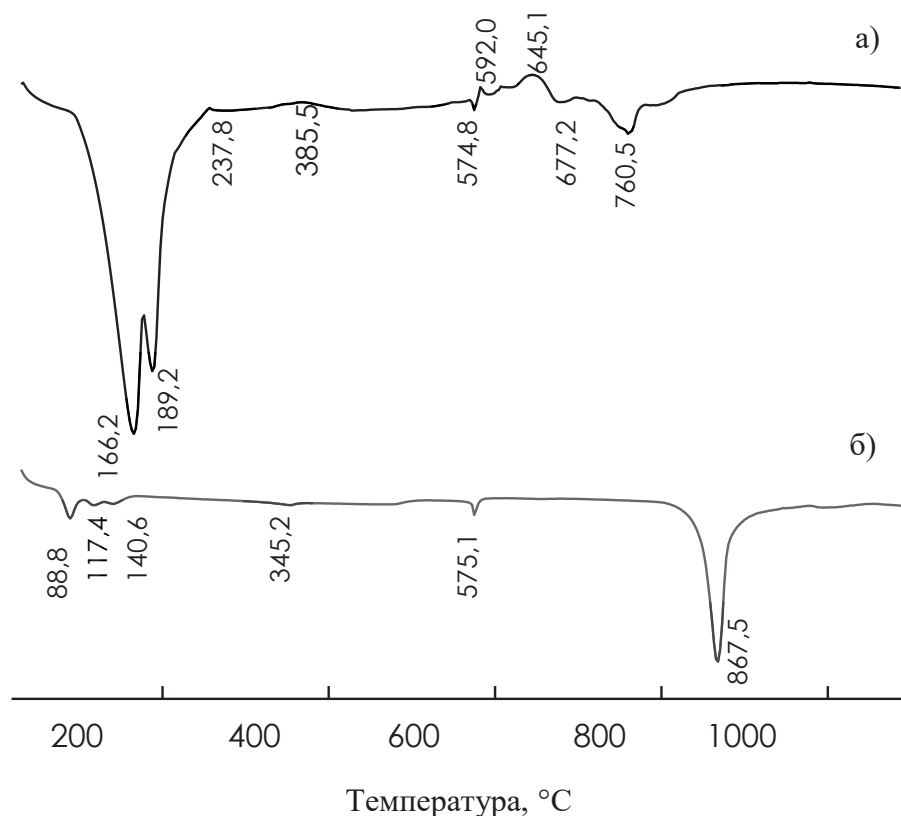


Рисунок 1 – Кривые ДСК образцов базовой боросиликатной (а) и алюмосиликатной (б) шихтовых композиций

При 574–575 °С отмечается незначительный эндоэффект, обусловленный модификационным переходом низкотемпературного кварца в высокотемпературную форму (α -кварц).

Экзотермический эффект, отмеченный при 645 °С, обусловлен, очевидно, процессом полимеризации NaB_3O_5 до полибората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. Этот процесс, называемый «боратной группировкой», характерен для ряда полиборатов и протекает в интервале температур 500–800 °С [1, 2].

В диапазоне 673–681 °С эндоэффект незначительной интенсивности может быть обусловлен плавлением указанных полиборатов.

В температурном интервале 760–800 °С наблюдаются эндотермические эффекты обусловленные, на наш взгляд, плавлением соды и взаимодействием боратов и SiO_2 с образованием расплава, количество которого определяется содержанием соды и боратов в составе шихты.

Для базовой алюмосиликатной шихтовой композиции в интервале температур 80–150 °С наблюдается удаление физически и химически связанной влаги.

Незначительный эндоэффект при 345 °С, по-видимому, связан с началом термической диссоциации карбонатов и протеканием твердофазовых реакций между содой и кварцевым песком.

В интервале температур 550–590 °С вероятно происходит модификационный переход β-кварца в высокотемпературный α-кварц.

Выраженный эндотермический эффект при 867 °С очевидно вызван интенсивным образованием жидкой фазы за счет плавления соды и образованных химических соединений.

С ростом содержания оксидов Fe₂O₃ и NiO, вводимых взамен SiO₂ в состав боросиликатных шихтовых композиций в количестве от 5 до 15 мол. %, наблюдается снижение интенсивности пика, соответствующего разложению борной кислоты.

При введении оксида железа в шихтовые алюмосиликатные композиции плавление соды и соответствующих силикатов с образованием первичного расплава происходит при более высоких температурах, чем в случае боросиликатных шихтовых композиций, составляющих 837–840 °С.

Экспериментально подтверждено, что оксид железа более существенно снижает температуру плавления соды в боросиликатных шихтовых композициях, чем оксид никеля. Плавление соответствующих боратов и силикатов у железосодержащих шихтовых композициях заканчивается позже, чем у соответствующих никельсодержащих.

Появление жидкой фазы в боросиликатных шихтовых композициях протекает при значительно более низких температурах, чем в случае алюмосиликатных шихтовых композиций.

По результатам изучения процессов, протекающих в шихтах, проведена многопозиционная термическая обработка шихтовых композиций в электрической печи при температурах 500, 725, 770 и 900 °С и выдержке при максимальной температуре 1 ч.

Выявлено, что появление жидкой фазы у термообработанных боросиликатных шихтовых композиций наблюдается при 500 °С, в то время как у алюмосиликатных лишь при 900 °С.

Основные потери массы при термообработке наблюдались в боросиликатных шихтовых композициях, так как в качестве борсодержащего компонента использовалась борная кислота.

Образцы термообработанных при 500, 725 и 770 °С шихт изучались с помощью рентгенофазового анализа.

Основными кристаллическими фазами термообработанных при температуре 500 °С шихтовых железо- и никельсодержащих боросиликатных композиций являются кварц SiO₂; гематит Fe₂O₃; бунзенит Ni_{0,995}O и сода Na₂CO₃, а термообработанных при температуре 725 °С

сырьевых железо- и никельсодержащих алюмосиликатных композиций – кварц SiO_2 ; магнетит Fe_3O_4 ; бунзениит $\text{Ni}_{0,995}\text{O}$; сода Na_2CO_3 и корунд Al_2O_3 .

Отмечено, что с ростом температуры термообработки до 770°C качественный фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяется.

В шихтовых алюмосиликатных композициях преимущественно образуется магнетит, а в боросиликатных – гематит, что, видимо, связано с различным окислительно-восстановительным состоянием в шихте при ее термообработке (рисунок 2).

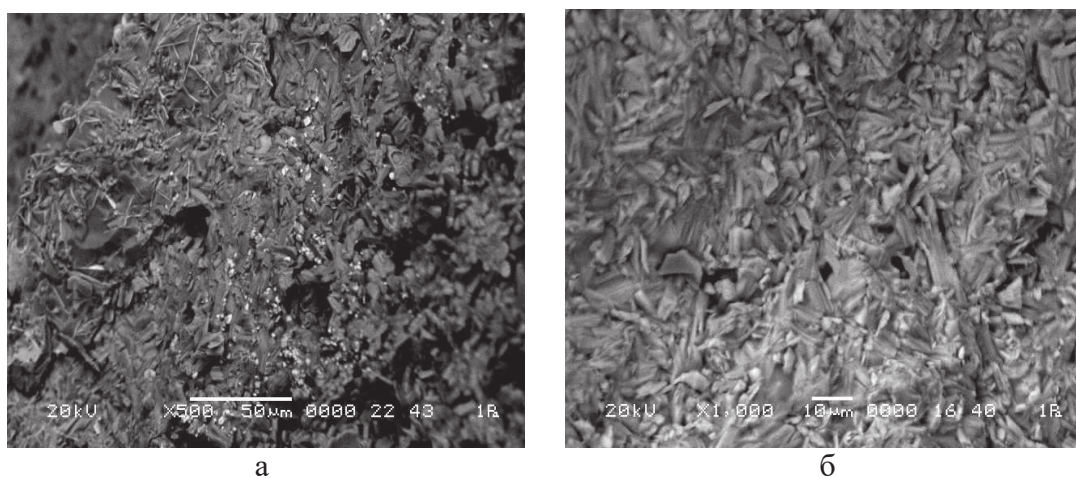


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки термообработанных при 770°C шихтовых боросиликатной (а) и алюмосиликатной (б) композиций, включающих 15 мол. % Fe_2O_3

По результатам изучения особенностей протекания процессов в шихтовых боро- и алюмосиликатных композициях выявлено, что в алюмосиликатных шихтовых композициях, включающих оксид никеля, процессы силикатообразования протекают при более высоких температурах, чем это происходит в соответствующих боросиликатных композициях и композициях, содержащих оксид железа. Методом рентгенофазового анализа изучены структурные превращения, происходящие в шихте в процессе синтеза боро- и алюмосиликатных стекол, в том числе модифицированных оксидами железа и никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С., Фундаменский В.С., Филатов С.К., Полякова И.Г. Кристаллическая структура и термическое поведение KB_3O_5 // Доклады РАН. – 2004. – Т. 398. – № 5. С. 249–253.
2. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. – СПб: Наука. – 2008. – 760 с.