СТЕКЛО, СИТАЛЛЫ И СИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. ВЫП. 1

МИНСК 1970

Л. А. Жунина, А. А. Врубель, Л. Г. Дащинский

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ВОПРОСОВ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМАХ $CaO(ZnO) - MgO - SiO_2 + Na_2O$ И $CaO - MgO(ZnO) - SiO_2 + Na_2O$

Настоящая работа является продолжением комплексного исследования, проведенного в области синтеза пироксеновых ситаллов на основе недефицитного сырья [1—8].

С целью улучшения термохимических свойств пироксеновых стеклокристаллических материалов в качестве дополнительного компонента нами использовалась ZnO. Цинк оказывает благоприятное флюсующее действие на процесс варки стекла, понижает температуру плавления стекла, улучшает его рабочие характеристики, повышает химические и термические свойства, способствует ликвации стекла [9]. В ряде случаев окись цинка успешно применяется в качестве основного компонента в стеклокристаллическом материале и катализатора кристаллизации стекол разного состава [9, 10].

Для получения ситаллов с повышенными термохимическими свойствами необходимо, чтобы исходное стекло также обладало этими же свойствами [9]. Поэтому введение цинка в пироксеновые составы стекла (последнее обладает повышенным содержанием окислов кальция и магния, которые также повышают химическую устойчивость стекла) весьма желательно.

При синтезе ситаллов необходимо создавать такие композиции составов исходных стекол, которые способны легко кристаллизоваться и образовывать при этом мелкую однородную структуру. К легко кристаллизующимся стеклам относятся составы, содержащие повышенное количество модифицирующих окислов [9, 10]. В результате невысокой энергии диссоциации окисла и небольшой прочности связи Me — O модифицирующие окислы ослабляют структурную сетку стекла, так как вводятся не связанные с кремнекислородными тетраэдрами ионы кислорода. При этом больше становится вероятность того, что атомы расположатся в позициях, соответствующих расположению атомов в будущих кристаллах. Небольшие катионы с сильным полем упорядочивают распо-

ложение ионов кислорода вокруг себя в большей мере, чем крупные катионы со слабым полем [10].

Рассматривая с этих позиций ион цинка, следует отметить, что он имеет относительно небольшой ионный радиус (0,83 Å по Гольдшмидту), невысокую энергию диссоциации окисла (144 *ккал*) и низкую прочность единичной связи Me — O (36 *ккал)* [10]. Ион цинка создает достаточно сильное поле и вносит значительную упорядоченность в расположение окружающих его ионов кислорода. Имея 18 электронов на внешней оболочке, катион цинка сильно деформирует окружающие анионы. Ион цинка в ZnO окружен четырьмя ионами кислорода, что доказывает его большую деформирующую способность и, следовательно, активность в процессе упорядочения структуры стекла [9].

Исходя из работы [11], структурная роль цинка в цинково-силикатных стеклах аналогична роли кальция. Ионы цинка в качестве ионов-деполимеризаторов рвут связи Si — O — Si с образованием немостиковых связей Si — O^- , заряд которых насыщается положительно заряженным катионом Zn^{2+}. Цинково-силикатные (как и кальциево-силикатные) стекла неоднородны по составу, в их сетке присутствуют области с практически не нарушенными связями Si — O — Si, что приводит к ликвации стекла [11].

Таким образом, по технологическим, энергетическим и геометрическим характеристикам цинк является перспективным компонентом, и введение его в состав ситалла весьма желательно.

Для разработки цинксодержащих пироксеновых ситаллов на первом этапе исследования нами изучались некоторые вопросы стеклообразования и кристаллизации в области составов, способных к объемной спонтанной кристаллизации, продуктом которой является пироксеновая фаза [1—8]. Характерной особенностью пироксенов является широкий изоморфизм между соединениями, образующими непрерывные ряды твердых растворов [12]. Исходя из структурно-химических особенностей пироксенов [12—15], можно предположить, что одним из составляющих компонентов пироксеновой кристаллической фазы будет цинк.

Исследованию и синтезу цинксодержащих пироксеновых ситаллов и посвящена настоящая работа. Целесообразность синтеза цинксодержащих ситаллов обусловлена также тем, что в качестве экономически выгодного сырьевого материала для введения ZnO могут быть использованы отходы производства Щелковского химического завода, содержащие около

46% ZnO, и другие виды недефицитного цинксодержащего сырья.

Нами исследовались составы стекол, содержащие (вес.%): CaO 10—25, MgO 10—25, SiO_2 60—70 (рис. 1), в которых производилась эквимолекулярная замена CaO или MgO на ZnO от 2 мол.% до полной замены. Синтезировалось четыре серии стекол:

I серия — CaO (ZnO) — MgO — SiO_2;
II серия — CaO — MgO (ZnO) — SiO_2;
III серия — CaO (ZnO) — MgO — SiO_2 + (Na_2O);
IV серия — CaO — MgO (ZnO) — SiO_2 + (Na_2O).

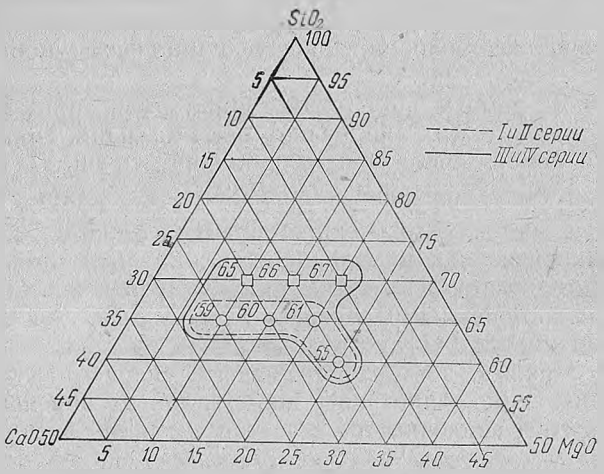

Рис. 1. Область исследуемых стекол на диаграмме состояний CaO — MgO — SiO_2.

Варка стекол велась в корундизовых тиглях емкостью 50 *г* при максимальной температуре варки 1500° с выдержкой при этой температуре в течение 2 *ч*. Для приготовления шихты использовались реактивы квалификации «ч. д. а.».

Составы I и II серий, содержащие 70% SiO_2, не проваривают. Стекла обладают неудовлетворительными технологическими свойствами — весьма текучи и глушатся при выработке.

С целью улучшения технологических свойств стекол и расширения области стеклообразования в сторону увеличения содержания SiO_2 до 70% и более (повышение содержания SiO_2 необходимо для получения химически более стойкого стекла) вводилась Na_2O в количестве 5 вес.% сверх 100% [16]. С введением Na_2O (III и IV серии) проваривают со-

ставы, содержащие 70% SiO_2, и улучшаются технологические свойства стекол — они становятся прозрачными или имеют слабую опалесценцию.

Исследование стеклообразования показало, что в системах $CaO(ZnO) — MgO — SiO_2$ и $CaO — MgO(ZnO) — SiO_2$ при последовательной эквимолекулярной замене CaO и MgO на ZnO в количествах 2—20 мол.% область стеклообразования не расширяется в сторону увеличения содержания SiO_2. При замене CaO на ZnO в количестве 8 мол.% и более стекла не проваривaются. Стекла II серии (замена MgO на ZnO) проваривaются при более низкой температуре (~ 1450°), чем составы I серии (замена CaO на ZnO).

Цинксодержащие стекла (I и II серии) в процессе выработки заглушиваются. Для выяснения причины этого явления нами произведено электронномикроскопическое исследование (рис. 2) и рентгенофазовый анализ стекол.

Установлено, что в составах I и II серий не была обнаружена кристаллическая фаза, стекла опалесцируют и ликвируют. Молочно-белая опалесценция, по-видимому, вызвана метастабильной ликвацией, которая в данном случае не имеет связи с кристаллизацией [16].

Усиленное расслаивание стекол пироксеновых составов, содержащих CaO, MgO и ZnO (I и II серии), объясняется особенностями этих катионов [9, 10]. Катионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+} являются энергетически сильными катионами, вызывающими такое перераспределение ионов кислорода, которое приводит к образованию катион-кислородных областей, обедненных катионами-стеклообразователями. При этом возникают самостоятельные, химически индивидуальные микрообласти, образующие ликвацию. По мере увеличения электростатической силы связи кислорода с катионом растет способность катионов к ликвации.

В ряду $Mg^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} \longrightarrow Ca^{2+}$ сила связи (Z/r) изменяется следующим образом: 2,56; 2,41; 1,89 [10]. Расслоению способствует близость силы катионных полей, что благоприятствует разделению ионов кислорода между конкурирующими катионами. Таким образом, катионы цинка по способности вызывать ликвацию занимают промежуточное положение между катионами Mg^{2+} и Ca^{2+}, являющимися основой пироксеновой группы минералов.

Рассмотрение соответствующих диаграмм состояния [17, 18] показывает, что в системах $CaO—SiO_2$, $MgO—SiO_2$ и $ZnO — SiO_2$ имеются обширные ликвационные поля. Способность стекол к ликвации в двухкомпонентных системах проявляется

ляется в трехкомпонентных системах [17], а также в стеклах, содержащих другие составляющие [19, 20], в частности, как показывают наши эксперименты, окись цинка.

Исследование ликвационных свойств стекол показало, что составы I и II серий более активно ликвируют, чем стекла III и IV серий, содержащие Na_2O (рис. 2). Это различие может быть объяснено тем, что с введением крупного (0,98 Å) катиона Na^+, обладающего низкой энергией диссоциации окисла (120 *ккал*), невысокой прочностью единичной связи Me—O

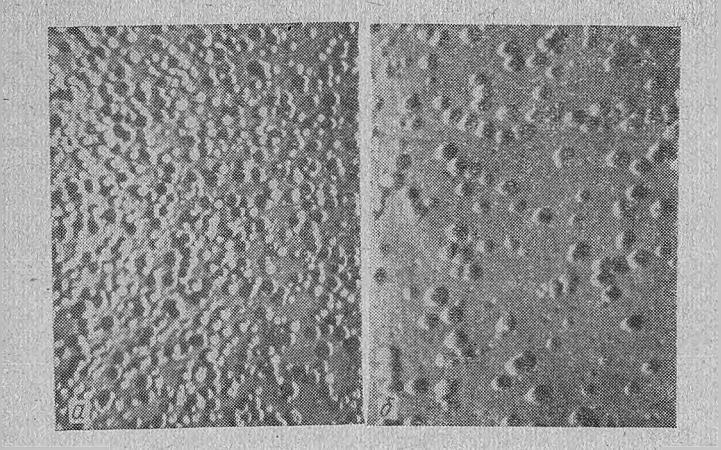

Рис. 2. Электронномикроскопические снимки цинксодержащих стекол (увеличение 10 000):
а — состав № 61 (серия I); *б* — состав № 66 (серия III). Составы содержат 4 мол. % ZnO, введенной взамен CaO.

(20 *ккал*), значительной степенью ионности связи (80%) [10] и высокой диффузионной способностью, ослабляется склонность стекла к образованию обособленных ликвационных областей. При одновременном введении трех катионов группы *R*O (Ca^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}) повышается способность стекла к ликвации (рис. 2).

С целью установления влияния ZnO на кристаллизационную способность стекол и фазовый состав продуктов кристаллизации образцы обрабатывались в градиентной печи в интервале температур 600—1200° в течение 2 *ч*. Расшифровка кристаллической фазы производилась с помощью картотеки ASTM [21]. Зависимость выпадения различных фаз от соотношения компонентов, входящих в состав стекла, показана для отдельных составов в табл. 1 и представлена на рис. 3 и 4.

Табл. 1. Зависимость выпадения различных фаз от соотношения компонентов

№ п.п.	Номер стекла	Состав стекла, мол. %				Добавка Na_2O, вес. % сверх 100	Кристаллическая фаза
		CaO	ZnO	MgO	SiO_2		
1	61_{III10}	4	10	27	59	5	Д
2	65_{IV10}	20	10	4	66	5	Д
3	61_{III4}	10	4	27	59	5	Д+К
4	61_{IV14}	14	14	13	59	5	Д
5	61_{IV20}	14	20	7	59	5	Wi+Д
6	60_{III16}	4	16	20	60	5	Wi+Д
7	60_{III20}	0	20	20	60	5	Wi+*F*
8	67_{III10}	0	10	27	63	5	*E*
9	61_{IV26}	14	26	0	59	5	Wi+К
10	66_{III15}	0	15	21	64	5	E

Примечание. D — диопсид; К — кристобалит; Wi — виллемит; F — форстерит; E — энстатит. Цифры внизу номера стекла рядом с индексом серии соответствуют количеству введенной ZnO.

В стеклах, содержащих 0—14 мол.% ZnO и различные количества CaO и MgO (4—27 мол.%), в качестве ведущей фазы выделяется диопсидоподобная фаза (табл. 1, № 1—4; рис. 3, 4). При введении 16—20 мол.% ZnO (замещается 60% MgO и 70% CaO) (табл. 1, № 5, 6; рис. 3, *д*; 4, *г*) выделяется виллемит Zn_2SiO_4 (2,632; 2,841; 3,487) и диопсид (1,624; 2,892; 3,026).

При полной замене CaO на ZnO (содержание ZnO — 20 мол. %) выпадает виллемит (2,63; 2,84; 3,49) (табл. 1, № 7; рис. 3, *е*) и небольшое количество форстерита (2,769; 3,742) (рис. 3, *е*). При содержании 10 мол.% ZnO и полной замене CaO формируется энстатит (2,874; 3,174) (табл. 1, № 8; рис. 4, *е*). На рентгенограмме имеется единичная линия соединения Zn_2SiO_4 (2,486).

При полной замене MgO на ZnO (26 мол.%) выделяется виллемит (2,634; 2,841; 3,487) и кристобалит (2,470; 4,051) (таб. 1, № 9; рис. 4, *д*).

Исследование фазового состава продуктов кристаллизации цинксодержащих пироксеновых составов стекол показало, что при введении ZnO в количествах 0—14 мол.% взамен CaO или MgO выделяется диопсидоподобная фаза при условии, что в составе стекла присутствует CaO и MgO (суммарное содержание CaO + MgO — 24 — 37 мол. %) (табл. 1, № 1—4).

Рис. 3. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекла № 61 III серии (тепловой режим — 1050°, 2 *ч*):
а — 0 мол. % ZnO; *б* — 2; *в* — 6, *г* — 10; *д* — 16; *е* — 20, CaO — 0 мол. %.

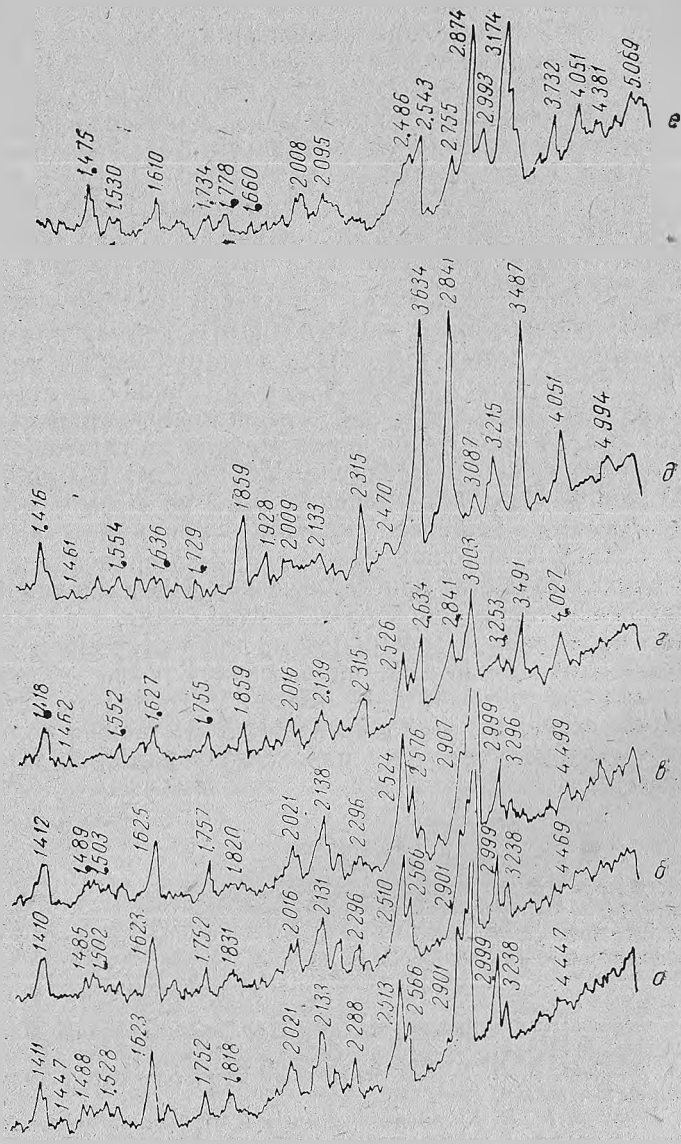

Рис. 4. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол № 61 (*а* — *д*, IV серия) и № 67 (*е*, III серия); (1050°, 2 *ч*): *а* — 2 мол. % ZnO; *б* — 6; *в* — 14; *г* — 20; *д* — 26, MgO — 0; *е* — ZnO — 10, CaO — 0 мол. %.

На рентгенограммах (рис. 3, *д, е*) видно, что с увеличением количества ZnO форма линий диопсида искажается, межплоскостные расстояния несколько изменяются (1,618; 2,559; 3,006; 1,624; 2,510; 3,026 вместо 1,62; 2,50; 3,00 для диопсида). Как известно [11], цинк способен образовывать твердые растворы замещения. По-видимому, он участвует в формировании твердых растворов пироксенов.

Исходя из общей формулы пироксенов xyz_2O_6 [12], где x — катионы восьмерной координации, y — шестерной, z — четверной, можно предположить, что цинк, исходя из его шестерной координации [11] и близости ионных радиусов (Zn —0,83; Mg —0,78; Ca —1,06 Å) [10], займет положение y, т. е. войдет в решетку диопсида изоструктурно с магнием.

Такая структурно-химическая роль цинка в структуре пироксена подтверждается тем, что при полной замене CaO на ZnO (10 мол.%) выделяется пироксен типа энстатита (табл. 1, № 8); однако при полной замене CaO на ZnO (20 мол.%) и при 20 мол.% MgO пироксеновая фаза не формируется.

По-видимому, решетка пироксена принимает не более 14 мол.% ZnO. Избыточное количество ZnO приводит к выделению цинксодержащих кристаллических фаз и, по-видимому, к обогащению стекловидной фазы окисью цинка, что улучшает свойства последней. Таким образом, для получения мономинеральной цинксодержащей пироксеновой фазы количество ZnO не должно превышать 14 мол.%. Учитывая кристаллохимические особенности пироксена [12—15], можно полагать, что цинк уплотняет решетку пироксена (фактор плотности упаковки).

Литература

1. *Л. А. Жунина, В. Д. Мазуренко.* «Промышленность Белоруссии», 1965, № 2, стр. 12.
2. *Л. А. Жунина, В. Д. Мазуренко.* Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 2, 1965, стр. 13.
3. *Н. С. Баронецкий и др.* В сб.: Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 139.
4. *Л. А. Жунина и др.* Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 3, 1966, стр. 5.
5. *Л. А. Жунина, В. Н. Яглов.* Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 4, 1966, стр. 14.
6. *Л. А. Жунина, М. И.* Кузьменков. Всесоюзн. отраслевое науч.-техн. совещание по развитию и применению эмалированного и керамического химического оборудования. Тезисы докл. Киев, 1966, стр. 25.
7. *З. И. Говорушко и др.* Бюлл. техн. инф., сер. «Стекольная промышленность», вып. 5, 1967, стр. 3.
8. *Л. А. Жунина, В. И. Таскаев.* «Промышленность Белоруссии», 1968, № 3, стр. 39, 40.

9. *П. У. Макмиллан.* Стеклокерамика. М., 1967, стр. 95.
10. *Н. М. Павлушкин.* Основы получения ситаллов, ч. 1. М., 1967, стр. 10.
11. *В. А. Колесова.* Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1967, т. 3, № 9, стр. 1644.
12. *А. И. Цветков.* Тр. Ин-та геол. наук АН СССР, петрограф. сер., вып. 138, 1951.
13. *Н. В. Белов.* Тр. VI совещания по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М., 1962, стр. 7.
14. *Н. В. Белов.* Журнал ВХО, 1958, т. 3, № 1—3, стр. 46—52.
15. *Н. В. Белов.* Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961.
16. *А. М. Калинина, В. Н. Филипович.* Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1965, т. 1, № 7, стр. 1189.
17. *Л. С. Белянкин и др.* Физико-химические системы силикатной технологии. М., 1954.
18. *Н. А. Торопов и др.* Диаграммы состояния силикатных систем, справ. М.— Л., 1965.
19. *Л. А. Жунина, В. И. Таскаев.* В сб.: Химия и химическая технология, № 7, Минск, 1967, стр. 16—20.
20. *И. И. Китайгородский и др.* Изв. АН БССР, сер. хим., 1965, № 2, стр. 41—26.

In dex to the *x*-Ray Powder Data Till, ASTM, 1962.