

Л. А. ЖУНІНА, М. І. КУЗЬМЯНКОУ, В. М. ЯГЛОУ,
І. І. КУЛЯШОВА

ДА ПЫТАННЯ ПІРАКСЕНАУТВАРЭННЯ У СІСТЭМЕ $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (\text{R}_2\text{O}; \text{R}_2\text{O}_3)$

Пры атрыманні зададзеных уласцівасцей канчатковага прадукту (шкла, сіталу і інш.) значную ролю адыгрываюць віды сыравінных матэрыялаў, састаў шкла, працэсы, якія адбываюцца пры шклоўтварэнні, рэжымы варкі, адпалу, сіталізацыі і інш. Асаблівасці структуры шкла, віды крышталічнай фазы ў сітале таксама вызначаюцца гэтымі працэсамі.

Даследаванне працэсаў шклоўтварэння і крышталізацыі ў розных сістэмах з'яўляецца вельмі цікавым як у тэарэтычных, так і ў практычных адносінах, паколькі адкрывае магчымасці сінтэзу новага шкла розных саставаў і ўласцівасцей, а таксама вызначае шляхі для распрацоўкі матэрыялаў на аснове шкла—сіталу. Вывучэнне шклоўтварэння і крышталізацыі дазваляе атрымаць некаторыя ўяўленні аб ходзе гэтых працэсаў, наменціць аптымальныя саставы, рацыянальныя рэжымы варкі і фармоўкі шкла, выбраць тэхналагічныя саставы шкла з пэўнымі значэннямі верхняй і ніжняй граніц тэмпературы крышталізацыі, аданіць карызнае дзеянне расплаву на вогнетрывалыя матэрыялы.

У работах [1—4] наглядна паказана, што фізіка-хімічныя з'явы, якія растлумачваюць змяненне ўласцівасцей шкла, вынікаюць з асаблівасцей дыяграм стану сістэм і становішча саставаў у дыяграме.

У дастасаванні да розных нярудных выкапняў з мэтай атрымання ў канчатковым прадукту піраксенавай крышталічнай фазы намі праводзілася даследаванне шклоўтварэння і крышталізацыі на аснове сістэмы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, якая мае вялікае піраксенавае поле. Паколькі большасць сілікатных матэрыялаў з'яўляецца полікампанентнымі сістэмамі, вывучэнне змянення заканамернасцей у якіх даволі цяжкае, намі прынята за аснову зыходная трохкампанентная сістэма, у якой паказаны змяненні, што адбываюцца ў працэсе шклоўтварэння і крышталізацыі пры дабаўленні да трохкампанентных саставаў Na_2O , Al_2O_3 , Fe_2O_3 і іх спалучэнняў, узятых у колькасцях 5, 7, 10% зверху 100 в. ч. зыходнага шкла.

Такі спосаб выяўлення дазваляе прасачыць за адносным змяненнем з'яў у параўнанні з першапачатковым станам сістэмы, прывязацца да дыяграмы стану, што неабходна для лепшага разумення фізіка-хімічнай сутнасці працэсаў.

Праектаванне многакампанентных саставаў у прыватныя сістэмы з'яўляецца ў якойсьці меры прыблізным і прымаецца ў выніку таго, што пытанне вывучэння многакампанентных фізіка-хімічных дыяграм стану адстае ў параўнанні з накопленым ужо матэрыялам па вывучэнню многіх уласцівасцей шкла, у прыватнасці крышталізацыйнага. Акрамя таго,

графічнае адлюстраванне многакампанентных дыяграм стану амаль не распрацавана.

Для лепшага разумення ўплыву на працэсы шклоўтварэння і крышталізацыі дадаткова ўводзімых кампанентаў даследаванне гэтых з'яў адбывалася ад простага да складанага. Асборн і Роу вывучалі шклоўтварэнне і крышталізацыю ў трохкампанентных саставах [14].

Намі вывучалася шклоўтварэнне і крышталізацыя ў 3-, 4-, 5- і 6-кампанентных сістэмах [5, 6] на аснове трайных саставаў CaO—MgO—SiO_2 .

Эксперыментальнае шкло сінтэзавалася пры $1400\text{—}1450^\circ\text{C}$ у 25-грамовых тыглях; крышталізацыйныя ўласцівасці вызначаліся метадам градыентнай крышталізацыі ў тэмпературным інтэрвале $600\text{—}1000^\circ\text{C}$; прадукты крышталізацыі вывучаліся комплексна з дапамогай петраграфічнага, электроннамікраскапічнага і рэнтгенаграфічнага метадаў даследавання.

Мы паспрабавалі растлумачыць атрыманыя эксперыментальна заканы мернасці асаблівасцямі дыяграмы стану. На рыс. 1 паказана становішча межаў шклоўтварэння трохкампанентных саставаў у сістэме CaO—MgO—SiO_2 (лінія 1), чатырохкампанентных саставаў у сістэмах $\text{CaO—Mg—SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ (5, 7, 10%) (лініі 2, 3, 4); $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ (5, 7, 10%) (лініі 5, 6, 7); $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (5, 7, 10%) (лініі 8, 9, 10); пяцікампанентных саставаў $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ (5, 7, 10%) + Al_2O_3 (5, 7, 10%) (лініі 11—19) і шасцікампанентных саставаў $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ (5, 7, 10%) + Al_2O_3 (5, 7, 10%) + Fe_2O_3 (5, 7, 10%) (лініі 20—46). З рыс. 1 (лінія 1) відаць, што ў вобласць шклоўтварэння трохкампанентных саставаў пападае большасць ліній ліквідуса і амаль усе фігуратыўныя пункты сістэмы — эўтэктыкі, вобласці кангруэнтнага і інкангруэнтнага плаўлення злучэнняў і іншыя.

Дадатковае ўвядзенне Na_2O рэзка павялічвае шклопадобную вобласць, прысутнасць Al_2O_3 садзейнічае павелічэнню шклоўтварэння ў меншай ступені; пры ўвядзенні Fe_2O_3 шклопадобны ўчастак змяняецца яшчэ менш.

Сумеснае ўвядзенне Na_2O і Al_2O_3 паказвае, што вобласць шклоўтварэння займае сярэдняе становішча паміж натрый- і алюмінійзмяшчаючымі саставамі. Пры адначасовым увядзенні Na_2O , Al_2O_3 і Fe_2O_3 размеры шклопадобнага ўчастка працягваюць памяншацца па меры павелічэння колькасці R_2O_3 . Пры ўвядзенні дадатковых кампанентаў вобласць шклоўтварэння пашыраецца ў бок росту колькасці SiO_2 ад 55 да 80%; здольнасць шклоўтварэння ў правай частцы сістэмы абмяжоўваецца колькасцю MgO да 40%. Межы шклоўтварэння амаль сумяшчаюцца незалежна ад колькасных і якасных спалучэнняў дадаткова ўводзімых кампанентаў. Такое куставое размяшчэнне ліній, якія акантурваюць межы шклопадобных участкаў у правай частцы сістэмы, дазваляе правесці сярэдняю лінію мяжы шклопадобнага ўчастка. Падрабязнае размяшчэнне межаў шклоўтварэння паказана на вынасцы рыс. 1.

Калі прывязацца да прыватных двухкампанентных дыяграм стану CaO—SiO_2 , MgO—SiO_2 і CaO—MgO з мэтай лепшага растлумачэння размяшчэння межаў шклоўтварэння ўскладненых саставаў відаць, што сярэдняя лінія мяжы праектуецца ў эўтэктычны пункт паміж CaO і MgO . З рыс. 1 відаць, што дыяпсід $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ і моніччаліт — $\text{CaO}\cdot$

$\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$, дзе суадносіны $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} = 1$ (у мал. %) ляжаць на адной лініі,

якая супадае з праекцыяй эўтэктыкі паміж CaO і MgO дыяграмы CaO—MgO . Нягледзячы на тое што гэта эўтэктыка высокатэмпературная ($T_{\text{пл}} = 2300^\circ$), яна, відаць, аказвае некаторае дзеянне на шкло-

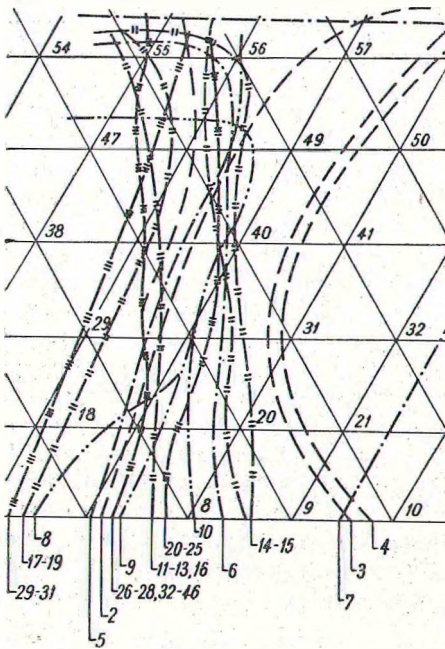
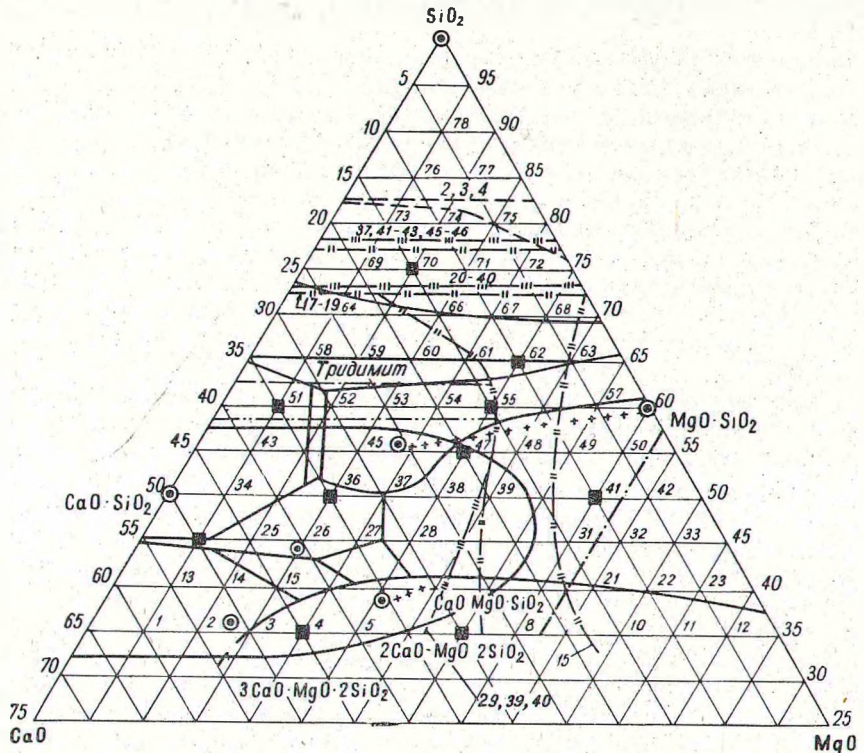


Рис. 1. Воблассі шкльоутварення:

1 — трохкомпонентная система без добавок; 2—46 — з добавками (квадратиками абазначена шкльо, яке падваргалася рентгенафазавому аналізу, а — лінія воблассі шкльоутварення без добавак, б — з добавкыкй Na_2O , в — Al_2O_3 , г — Fe_2O_3 , д — Na_2O ; Al_2O_3 , е — Na_2O ; Al_2O_3 ; Fe_2O_3):

2—5 % Na_2O ; 3—7 % Na_2O ; 4—10 % Na_2O ; 5—5 % Al_2O_3 ; 6—7 % Al_2O_3 ; 7—10 % Al_2O_3 ; 8—5 % Fe_2O_3 ; 9—7 % Fe_2O_3 ; 10—10 % Fe_2O_3 ; 11—(5 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3); 12—(5 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3); 13—(5 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3); 14—(7 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3); 15—(7 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3); 16—(7 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3); 17—(10 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3); 18—(10 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3); 19—(10 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3); 20—(5 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 21—(5 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 22—(5 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 23—(7 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 24—(7 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 25—(7 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 26—(5 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 27—(5 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 28—(5 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 29—(7 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 30—(7 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 31—(7 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 32—(7 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 33—(7 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 34—(7 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 35—(5 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 36—(5 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 37—(5 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 38—(10 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 39—(10 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 40—(10 % Na_2O ; 10 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 41—(10 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 42—(10 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 43—(10 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 44—(10 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 45—(10 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 46—(10 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3)

Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 43—(10 % Na_2O ; 5 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3); 44—(10 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 5 % Fe_2O_3); 45—(10 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 7 % Fe_2O_3); 46—(10 % Na_2O ; 7 % Al_2O_3 ; 10 % Fe_2O_3)

утварэнне. Такім чынам, суадносіны $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}}$ у некаторай ступені вызначаюць мяжу шклопадобнага ўчастка; пры адносінах $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} < 0,7$ (мал. %) шкло не праварваецца; пры $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} \geq 1 \div 0,7$ (мал. %) шкло праварваецца.

Злучэнні дыяпсід, монцічаліт, дзе $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} = 1$ (мал. %), пападаюць у шклопадобную частку сістэмы.

З рыс. 1 (лінія 1) відаць, што пры суадносінах $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} \geq 1 \div 0,7$ (мал. %) вобласць шклоўтварэння распаўсюджваецца ў бок значнага росту SiO₂ (да 80%). Гэта дае падставу лічыць, што CaO і MgO, узаемадзейнічаючы з SiO₂, садзейнічаюць шклоўтварэнню.

У вобласць шклоўтварэння пападаюць трохкампанентныя злучэнні, якія размяшчаюцца па лініі, у якіх суадносіны $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 2 \div 1$ (мал. %) — монцічаліт, акерманіт, мервініт, псеўдаваластаніт і іншыя сілікаты кальцыю, таксама пападае дыяпсід з суадносінамі $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} = 0,5$ (мал. %). Пры суадносінах $\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 0,5$ (мал. %) трохкампанентныя саставы не праварваюцца.

Калі разглядаць уплыў MgO на шклоўтварэнне трохкампанентных саставаў, то відаць, што яно менш дзейснае, чым уплыў CaO. Шкло ўтвараюць трохкампанентныя злучэнні, у якіх $\frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} = 1 \div 0,5$ (мал. %), калі $\frac{\text{MgO}}{\text{SiO}_2} > 1$ (мал. %), шклоўтварэння не адбываецца.

Шклопадобная вобласць прымыкае да высакакальцыевых саставаў; трохкампанентныя саставы з павышанай колькасцю MgO у вобласць шклоўтварэння не трапляюць.

Калі супаставіць шклоўтварэнне трохкампанентнай сістэмы з становішчам адпаведных двухкампанентных сістэм, назіраецца, што лініі эўтэтык і плаўлення злучэнняў двухкампанентных саставаў таксама праектуюцца ў вобласць шклоўтварэння трохкампанентных саставаў. Ліквацийная вобласць і значная частка ізаморфнага праксенавага поля не пападае ў шклопадобны ўчастак трохкампанентных саставаў.

Значна расшырае шклопадобную вобласць Na₂O (рыс. 1, лініі 2—4). Пры ўвядзенні 5 і 7% Na₂O вобласць павялічваецца ўдвая; пры 10% Na₂O вобласць шклопадобных саставаў практычна не змяняецца [5]. Відаць, у сістэме ўтвараюцца натрыевыя сілікаты, якія валодаюць, як вядома, лёгкаплаўкасцю і садзейнічаюць росту шклопадобнага ўчастка ў напрамку павелічэння колькасці SiO₂. Увядзенне Na₂O садзейнічае правару высокамагнезіяльнага шкла, што асабліва важна пры распрацоўцы фарстэрытавых саставаў. Такім чынам, для атрымання шчолач-змяшчаючага чатырохкампанентнага шкла ў вялікім дыяпазоне саставаў аптымальная колькасць Na₂O складае 5—7% (зверху 100%), або 4,7—6,4 ваг. % (5,5% у сярэднім).

Калі разглядаць уплыў Al₂O₃ на велічыню шклоўтварэннага ўчастка, то ён аказваецца меншым, чым Na₂O (рыс. 1, лініі 5—7) і павялічвае

шклопадобную вобласць усяго ў 1,4 раза (пры колькасці Al_2O_3 10% зверху 100%, або 9,1%). Цікава адзначыць, што Al_2O_3 таксама садзейнічае ўтварэнню высокамагнэзіяльнага шкла [5].

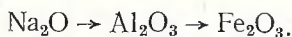
На рыс. 1 (лініі 8—10) паказана дзеянне Fe_2O_3 на размеры шклопадобнай вобласці; пры ўвядзенні Fe_2O_3 да 10% зверху 100%, або 9,1%, шклопадобная вобласць узрастае ўсяго ў 1,14 раза. Такім чынам, увядзенне Fe_2O_3 з мэтай атрымання вялікага дыяпазону саставаў шкла трэба лічыць неэтакгодным.

Сумесны ўплыў Na_2O і Al_2O_3 на шклоўтварэнне відаць з рыс. 1 (лініі 11—19). Вялікі рост плошчы шклоўтварэння назіраецца пры ўвядзенні 5 і 7% Al_2O_3 і Na_2O ; пры колькасці дабавак 10% вобласць шклоўтварэння павялічваецца нязначна.

Значную ролю ў змяненні шклопадобнай вобласці адыгрываюць адносіны $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$; пры $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}} = 1,4 \div 1,6$ (мал. %) назіраецца найбольшая вобласць шклопадобнага участка. Такім чынам, з мэтай атрымання вялікага дыяпазону саставаў шкла этакгодна захоўваць суадносіны $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$ у адзначаных межах [5].

Сумарны ўплыў на змяненне шклопадобнай вобласці дабавак Na_2O , Al_2O_3 і Fe_2O_3 паказан лініямі 20—46 на рыс. 1; пры ўвядзенні 5 і 7% Na_2O , Al_2O_3 і Fe_2O_3 назіраецца найбольшы шклопадобны участак у параўнанні з іншымі колькаснымі спалучэннямі вар'іруючых кампанентаў.

Такім чынам, у трохкампанентных саставах $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ у прысутнасці Na_2O , Al_2O_3 і Fe_2O_3 найбольшае шклоўтварэнне назіраецца пры суадносінах $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}} = 1,4$ (мал. %). Уплыў вар'іруючых кампанентаў на павелічэнне шклоўтварэння ў вывучаемай сістэме можа быць зведзен у рад:



Цікава адзначыць, што ў многакампанентнай сістэме вобласць шклоўтварэння расшыраецца ў бок росту SiO_2 і распаўсюджваецца на поле цвёрдых раствораў, трыдзіміту, займае значную частку поля ліквіцы і фарстэрыту, што адкрывае шырокія перспектывы для сінтэзу піраксенавага і фарстэрытавага шкла і сіталаў з павышанымі тэхнічнымі характарыстыкамі.

Заканамернасці, назіраемыя ў працэсе шклоўтварэння, таксама як і заканамернасці ў змяненні іншых уласцівасцей шкла, можна растлумачыць аслаблівасцямі элементаў, якія складаюць сістэму.

Стымулюючае дзеянне Na_2O на шклоўтварэнне ў вывучаных намі простых і складаных сістэмах можа быць растлумачана наступным чынам.

Вядома, што катыёны, якія валодаюць малым зарадам і вялікім іонным радыусам, лёгка палярызуюцца, выклікаючы аслабленне сувязі $\text{Si} - \text{O}$ у сілікатах, што прыводзіць да дэпалімерызацыі структуры.

Палярызацыя іона тым большая, чым меншае яго электростатычнае поле (E/r^2); для катыёна Na^+ электростатычнае поле роўнае 1, 10, для катыёнаў Al^{+++} гэтыя велічыні маюць вялікае значэнне (12,0 і 6,68 адпаведна). Электраадмоўнасць Na^+ (0,9) менш, чым у Al^{+++} і Fe^{+++} (1,5; 1,8). Таму ўвядзенне адназараднага Na^+ , які валодае іонным радыусам 0,98 Å, значна павялічвае вобласць шклоўтварэння і Na_2O займае першае месца ў радзе $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Калі разглядаць уплыў Al_2O_3 і Fe_2O_3 на змяненне вобласці шклоўтварэння, можна выказаць наступныя меркаванні: увядзенне Fe^{+++} , які валодае іонным радыусам $0,65 \text{ \AA}$, пры наяўнасці ў апошняга вялікай сілы поля аказвае меншае палярызуючае дзеянне, амаль не аслабляе сувязь Si—O і садзейнічае палімерызацыі структуры; таму увядзенне Fe^{+++} не пашырае шклопадобную вобласць сістэмы. У сувязі з тым што каардынацыйны лік шклоўтвараючых катыёнаў павінен быць магчыма малым, зразумела, што ўвядзенне Al^{+++} , які валодае меншым каардынацыйным лікам, чым Fe^{+++} , будзе больш садзейнічаць шклоўтварэнню, нягледзячы на тое што сіла поля Al^{+++} ($12,0$) большая, чым сіла поля Fe^{+++} ($6,68$), і іонны радыус Al^{+++} — $0,57 \text{ \AA}$, а Fe^{+++} $0,65 \text{ \AA}$. Магчыма, з гэтай прычыны Al_2O_3 заняў другое месца ў радзе, а Fe_2O_3 — трэцяе.

Усё ўзоры шкла, якія праварыліся, градыентна крышталізаваліся. Рэнтгенаграфічна і петраграфічна ў прадуктах крышталізацыі выяўлена дыяспідавая крышталічная фаза незалежна ад становішча саставу ў сістэме, характару і колькасці вар'іруючых кампанентаў.

Мы спрабавалі растлумачыць выпадзенне праксенавай фазы ва ўсіх участках сістэмы зыходзячы з тэхналагічных меркаванняў, не закранаючы пытання тэрмадынамікі.

Калі зыходзіць з сучасных уяўленняў аб тэорыі будовы шкла, якую развівае Е. А. Парай-Кошыц [7], А. К. Бацвінкін і іншыя, шкло з'яўляецца гетэрагеннай сістэмай, якая складаецца з мікраабласцей стэхіяметрычных саставаў і прамежкавых утварэнняў рознай структуры і саставу, з нашага пункту погляду, карысна разгледзець схему працэсаў шклоўтварэння ў шыхце, якая змяшчае кампаненты, аналагічныя тым, на аснове якіх сінтэзаваліся віды эксперыментальнага шкла.

Магчыма, хімічныя злучэнні, якія ўзнікаюць у працэсе шклоўтварэння, і крышталічная фаза, якая выпадае ў далейшым, аналагічныя гэтым структурным групам, размеры якіх, па літаратурных даных, складаюць $10\text{—}100 \text{ мк}$.

Працэсы шклоўтварэння, крышталізацыі шкла і яго ўласцівасці залежаць ад віду сыравінных матэрыялаў, фізіка-хімічных працэсаў, якія працякаюць у шыхтах пры награванні, умоў варкі, тэрмаапрацоўкі і іншых фактараў, якія вызначаюць гісторыю і перадгісторыю шкла.

У прыватнасці, фізіка-хімічныя працэсы, якія працякаюць у шыхтах пры награванні, могуць быць разгледжаны з пазіцыі іх сувязі з шклоўтварэннем і крышталізацыйнымі асаблівасцямі шкла.

Найбольш прыдатным аб'ектам для выкарыстання дастасавальна да дадзенага саставу шкла з'яўляецца схема працэсу ў чатырохкампанентнай магнезіяльнай шыхце, якая складаецца з SiO_2 , CaCO_3 , MgCO_3 і Na_2CO_3 , якую вывучалі І. І. Кітайгородскі і І. Д. Тыкачынскі з дапамогай тэрмаграфіі, рэнтгенаўскага аналізу і іншых метадаў даследавання [8, 9]. Калі размясціць працэсы па нарастанню тэмпературы, то пры награванні адзначанай шыхты будуць працякаць наступныя з'явы (табл. 1).

Па даных аўтараў [8, 9], асаблівасцямі працэсаў шклоўтварэння ў магнезіяльных шыхтах з'яўляюцца: утварэнне двойных солей MgNa_2CO_3 пры 240° , CaNa_2CO_3 пры 400° у цвёрдых фазах; пачатак дысацыяцыі карбанату Mg пры 300° , карбанату Ca пры 420° ; утварэнне сілікатаў магнію пры 450° ; утварэнне пры 600° і вышэй сілікатаў кальцыю і ўзаемадзеянне іх з сілікатамі магнію з утварэннем найдрабнейшых крышталяў групы праксену піжаніту $m\text{CaO} \cdot n\text{MgO} \cdot (m+n) \text{SiO}_2$; з'яўленне вадкай фазы пры 780° , г. зн. ніжэй тэмпературы плаўлення карбанату натрыю;

Табліца 1

Фізіка-хімічныя працэсы, якія адбываюцца пры награванні
4-кампанентнай магнезіяльнай шыхты

Фізіка-хімічныя працэсы	Тэмпература пачатку ўтварэння, працякання і ходу працэсу, °С
Пачатак утварэння двойной соли $MgNa_2(CO_3)_2$	240
Пачатак дысацыяцыі $MgCO_3 \rightarrow MgO + CO_2$	300
Пачатак утварэння двойной соли $CaNa_2(CO_3)_2$	400
Пачатак дысацыяцыі $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$	420
Рэакцыя $MgNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_2 = MgSiO_3 + Na_2SiO_3 + 2CO_2$	450— 700
Рэакцыя $MgCO_3 + SiO_2 = MgSiO_3 + CO_2$	450— 700
Рэакцыя $CaNa_2(CO_3)_2 + 2SiO_2 = CaSiO_3 + Na_2SiO_3 + 2CO_2$	585— 900
Рэакцыя $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$	600— 920
Рэакцыя $CaSiO_3 + MgSiO_3 = CaSiO_3 \cdot MgSiO_3$	600—1200
Энергічны ход рэакцыі $NaCO_3 + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2$	700— 900
Утварэнне эўтэктык	780— 880
Плаўленне кампанентаў і прадуктаў іх рэакцый, узаемадзеянне паміж імі, растварэнне зярнят кварцу ў расплаве і іншыя з'явы	780—1200

пры тэмпературах вышэй 780° плаўленне некаторых кампанентаў і прадуктаў іх рэакцый, фізіка-хімічным узаемадзеяннем паміж імі, растварэннем зярнят кварцу ў расплаве і іншымі з'явамі.

Па даных С. П. Абідзінай [13], у шыхце сістэмы $SiO_2 - CaO - MgO - Al_2O_3$ адбываюцца наступныя фізіка-хімічныя працэсы (тэмпература пачатку працякання і ходу працэсу, °С):

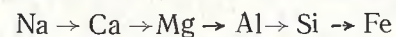
Пачатак дысацыяцыі $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$	100
Прыкметнае ўтварэнне шпінелі	400
Перакрышталізацыя кварцу	575
Утварэнне алюмінатаў кальцыю	600
Максімум дысацыяцыі $CaCO_3$	877
Утварэнне фарстэрыту	750
Утварэнне піраксенаў	1200
Паяўленне вадкай фазы	1222
Растварэнне астаткавых зярнят кварцу	1414

Звяртае на сябе ўвагу пачатковае ўтварэнне ў цвёрдай фазе піраксену і піжаніту $mCaO \cdot nMgO \cdot t + n SiO_2$ пры адносна нізкіх тэмпературах (600°). Гэта сведчыць аб высокай рэакцыйнай здольнасці CaO і MgO з SiO_2 і трываласці атрыманага злучэння, таму што ў прадуктах крышталізацыі шкла зафіксавана гэта ж фаза. Значыць, не выключана магчымасць захавання піраксенавых мікраабласцей у шклопадобным стане.

Вядома, што для магчымасці ўтварэння хімічнага злучэння рашаючае значэнне маюць не абсалютныя велічыні работ іанізацыі, а адносіны гэтых велічынь да велічынь энергіі, якая атрымліваецца ў выніку ўтварэння процілегла заражанымі іонамі малекул [10]. Найбольш часта ўстойлівыя злучэнні ўтвараюць элементы з значэннямі электраадмоўнасці, якія моцна адрозніваюцца. Чым меншая электраадмоўнасць, тым вышэй здольнасць злучэнняў да шклоўтварэння. Уплыў электраадмоўнасці на шклоўтварэнне паказан З. М. Сырыцкай [11].



Дастасоўна да нашага выпадку аформіцца рад па нарастаючаму значэнню адноснай электраадмоўнасці для іонаў:



Калі зыходзіць з гэтых пазіцый, першапачатковае ўтварэнне злучэнняў Na , Mg і Ca можа тлумачыцца меншай электраадмоўнасцю апошніх. Як было ўказана ў схеме, пасля злучэнняў Na і Mg утвараюцца злучэнні Ca , што не зусім узгадняецца з яго становішчам у радзе іонаў, але поўнасцю ўзгадняецца з становішчам у радзе вокіслаў. Утварэнне двойных злучэнняў Ca і Mg (дыяпсід, піжаніт) можа тлумачыцца іх суседнім становішчам у абодвух радах.

Натуральна, што пры фарміраванні злучэнняў адыгрываюць ролю і іншыя фактары, не менш важныя, чым электраадмоўнасць. Утварэнне магніевых сілікатаў раней, чым кальцыевых, можа тлумачыцца тым, што першыя з'яўляюцца больш устойлівымі злучэннямі з пункту погляду тэрмадынамічнай выгады (меншага запасу энергіі рашоткі), чым сілікаты кальцыю і натрыю; апошнія, як вядома, з'яўляюцца растваральнымі ў вадзе злучэннямі.

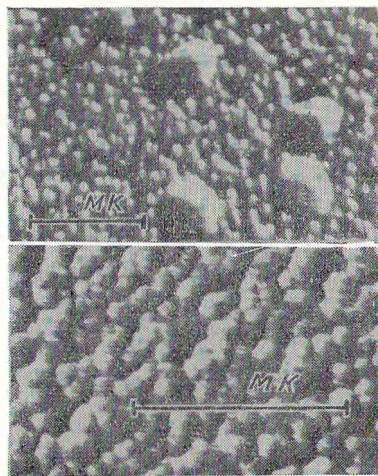
Адыгрывае значную ролю і велічыня іоннага радыуса. Катывы з малым іонным радыусам (r) больш трывала звязваюцца ў злучэнні, чым з вялікім. У дадзеным выпадку катывен Mg^{++} з $r=0,78\text{Å}$ утварае больш трывалыя злучэнні, чым катывен Ca^{++} ($r=1,06\text{Å}$) і Na^+ ($r=0,98\text{Å}$).

Таму дыяпсід і піжаніт, узнікшыя ў шытах яшчэ ў цвёрдай фазе, у выніку трываласці структуры могуць захоўвацца ў выглядзе шклопадобных мікраўчасткаў у шклянным расплаве. Відаць, яны застаюцца ў шлянным расплаве ў выглядзе субмікраскапічных эмульсійных кропель, якія былі выяўлены намі з дапамогай электроннага мікраскопа (рыс. 2) і ў далейшым пры спрыяльных тэрмадынамічных умовах фарміруюцца ў крышталічную структуру піраксену (рыс. 3, 4).

Пры ўтварэнні з'яў расслаення значную ролю адыгрывае паверхневае нацяжэнне. Разглядаючы пытанне паверхневага нацяжэння вокіслаў, якія знаходзяцца ў шкле, трэба звярнуць увагу на тое, што CaO , MgO , Al_2O_3 і Fe_2O_3 маюць высокія значэнні каэфіцыента паверхневага нацяжэння σ (510, 528, 580, 490) у параўнанні з SiO_2 і Na_2O , якія маюць зніжаныя значэнні σ амаль аднолькавага парадку (290 і 295) [12]. Звязваючы паверхневыя з'явы з ліквацийнымі ўтварэннямі, якія назіраюцца ў шкле, не падвергнутым тэрмаапрацоўцы, можна меркаваць, што эмульсійныя кроплі ўтвараюць дыяпсідавыя мікрагрупіроўкі, аднак не выключана магчымасць, што ўзнікаюць і алюмазмяшчаючыя ліквацийныя мікраўчасткі тыпу плагіяклазу $m\text{Na} [\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ $n\text{Ca} [\text{AlSi}_2\text{O}_8]$. Улічваючы, што колькасць Al_2O_3 у шкле невялікая, магчымы лік ліквацийных мікранааднароднасцей нязначны.

Сілікаты натрыю з нізкімі значэннямі паверхневага нацяжэння, відаць, утвараюць матрыцу шкла, таму што катывен Na^+ адрозніваецца высокай дыфузійнай здольнасцю ў выніку нізкага зараду, малой сілы поля і лёгкай палярызуюемасці.

Значную ролю ў фарміраванні піраксенавых мікраабласцей адыгрываюць вязкасныя ўласцівасці, розныя ў шклопадобных мікрагетэрагеннасцях у выніку адрознення іх саставу. Вокіс кальцыю павышае вязкасць



Рыс. 2. Электронамікрафатаграфіі некаторых відаў шкла саставу $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (\text{R}_2; \text{R}_2\text{O}_3)$ з ярка выражанымі ліквацийнымі з'явамі

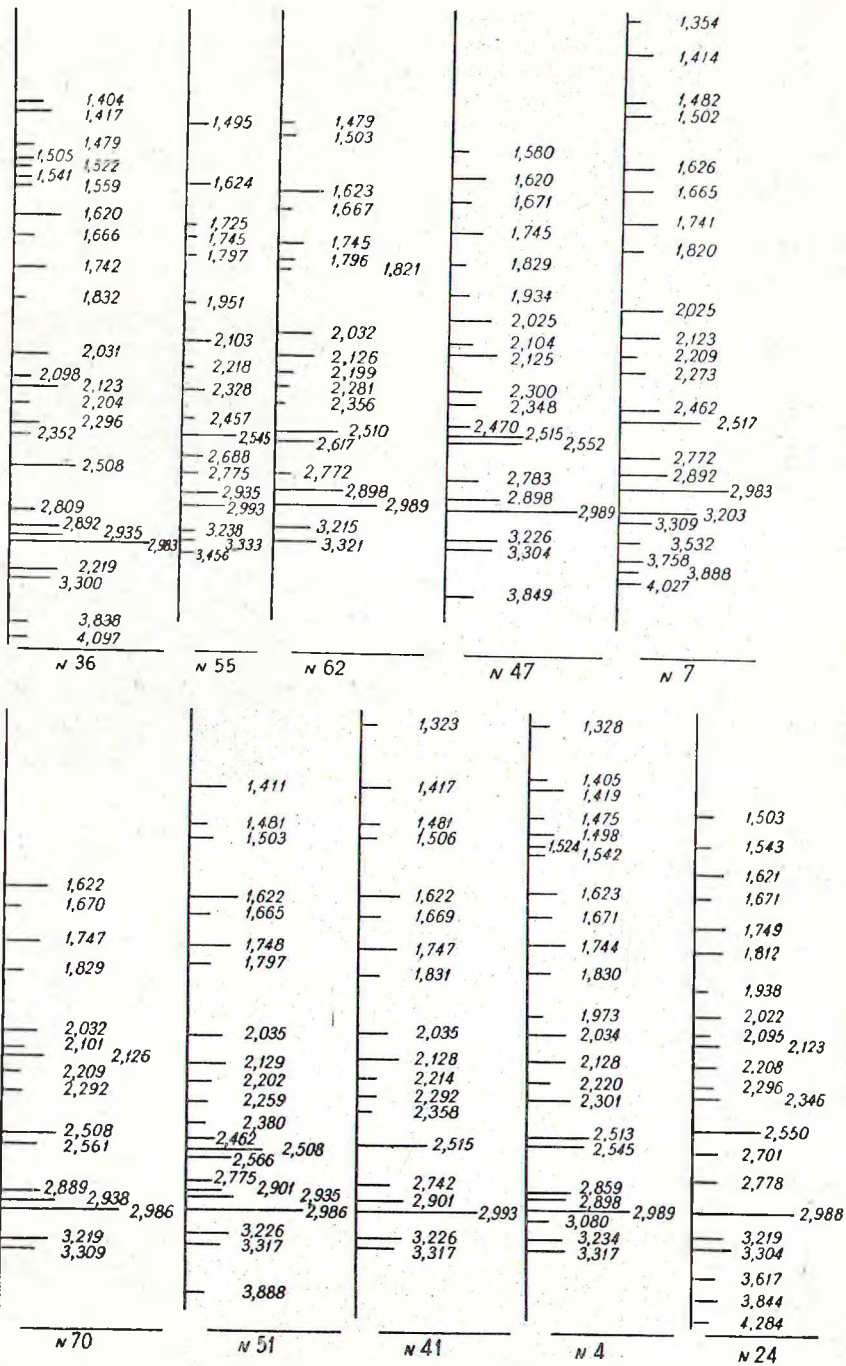


Рис. 3. Штрыхрэнтгенаграмы прадуктаў крышталізацыі розных саставаў шкла сістэмы $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ з дабаўкамі (ваг. % звыш 100) (нумарацыя шкла тая ж, што і на рыс. 1):

Шкло № 7 — $\text{Na}_2\text{O}-5$, Al_2O_3-10 , Fe_2O_3-10 ; 47 — $\text{Na}_2\text{O}-7$, Al_2O_3-7 ; Fe_2O_3-5 ; 62 — $\text{Na}_2\text{O}-7$, Al_2O_3-7 , Fe_2O_3-5 ; 55 — $\text{Na}_2\text{O}-10$, Al_2O_3-5 , Fe_2O_3-7 ; 36 — $\text{Na}_2\text{O}-10$, Al_2O_3-7 , Fe_2O_3-10 ; 24 — $\text{Na}_2\text{O}-7$, Al_2O_3-5 , Fe_2O_3-10 ; 4 — $\text{Na}_2\text{O}-7$, Al_2O_3-5 , Fe_2O_3-10 ; 41 — $\text{Na}_2\text{O}-10$, Al_2O_3-5 , Fe_2O_3-10 ; 51 — $\text{Na}_2\text{O}-10$, Al_2O_3-5 , Fe_2O_3-10 ; 70 — $\text{Na}_2\text{O}-10$, Al_2O_3-7 , Fe_2O_3-10

у вобласці нізкіх тэмператур, у кароткім інтэрвале высокіх тэмператур, вязкасць паніжаецца, калі колькасць CaO складае 10—12%, пры большай колькасці CaO вязкасць шкла павышаецца. MgO у параўнанні з CaO павышае вязкасця ўласцівасці шкла [12].

Такім чынам, са сказанага вынікае, што піраксенавыя мікрагрупіроўкі валодаюць не толькі паверхнева-актыўнымі сіламі, але і павышанымі вязкасцямі ўласцівасцямі, што садзейнічае іх адасобленаму становішчу ў шкле. Сілікаты натрыю з малымі паверхневымі сіламі і паніжанай вязкасцю займаюць месца паміж піраксенавымі ліквацийнымі мікраўчасткамі.

Калі разглядаць працэс піраксенаўтварэння ў шкле ў яго «гістарычным» развіцці, можна выказаць наступныя меркаванні. У выніку хімічных асаблівасцей элементаў Ca , Mg , Si , Al , Fe , Na , уваходзячых у сістэму, калі прыдаць сістэме пэўную энергію, першым трохкампанентным злучэннем утвараецца піраксен, які, відаць, захоўваецца ў наступных працэсах утварэння шкла і яго крышталізацыі.

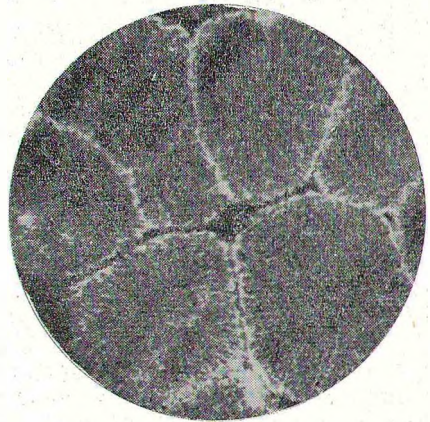
Такім чынам, ліквация ў шкле папярэднічае ўтварэнню цвёрдых раствораў піраксену яшчэ ў шыцце, а затым утварэнню мікрагетэрагенных абласцей піраксенавага саставу, якія не маюць выразных паверхняў раздзелу. У сувязі з гэтым перыяд фарміравання абласцей піраксену можа быць назван перадліквацийным перыядам піраксенаўтварэння.

Агрэгацыя атамаў або атамных груп у піраксенавы комплекс адбываецца пераважна пад дзеяннем хімічных сіл; адасабленню піраксенавых мікраўчастак садзейнічаюць паверхнева-актыўныя сілы і павышаныя вязкасця ўласцівасці. Арыентацыя піраксенавых агрэгатаў застаецца зафіксаванай на некаторай прамежкавай стадыі паміж поўным беспарадам і пачаткам адносна ўпарадкаванага стану. Скапленне піраксенавых груповак прыводзіць да стану, які папярэднічае працэсу ліквация і стварае прадпасылкі для ўтварэння мікраліквацийных абласцей, г. зн. прыводзіць сістэму ў ліквацийны стан, пры якім наступае ўтварэнне эмульсійных кропель з выразнымі паверхнямі раздзелу (рыс. 2).

Такім чынам, відаць, у ліквацийных кроплях канцэнтруюцца піраксенавыя злучэнні. Гэта стварае прадпасылкі для таго, каб пры спрыяльных тэрмадынамічных умовах дадзенае шкло імкнулася перайсці ў больш устойлівы з пункту гледжання тэрмадынамікі крышталічны стан.

Як адзначалася раней [15], у прадуктах крышталізацыі шкла, у розных частках сістэмы незалежна ад віду і колькасці вар'іруемых кампанентаў рэнтгенафазавым аналізам зафіксаван піраксен, што пацвярджаецца характэрнымі для дыяпсіду пікамі, якія супадаюць на 10 рэнтгенаграмах, а таксама астатнімі максімумамі (рыс. 3). Трэба адзначыць, што ёсць адзінкавыя пікі, характэрныя для плагіяклазу.

Вядома, што дыяпсід здольны да шырокага ізамарфізму і ў прыватнасці да ўтварэння піраксенавага рада, што абумоўлена асаблівасцю яго структуры.



Рыс. 4. Мікрафатаграфія ліквацийнай вобласці з піраксенавымі сфералітамі, $\times 450$

Крышталізацыя піраксену розных саставаў пры розных тэмпературах пацвярджае, што піраксенавыя ўтварэнні, узнікшыя ў шкле яшчэ ў выніку фізіка-хімічных рэакцый, якія адбываюцца ў шыхтах, захоўваюцца ў перадліквацыйным перыядзе, затым ліквіруюць, знаходзяцца ў перадкрышталізацыйным стане і пры спрыяльных тэрмадынамічных умовах крышталізуюцца.

Такое меркаванне пацвярджаецца рыс. 4, на якім наглядна прасочваецца мяжа пятлі, унутры якой размяшчаецца некалькі піраксенавых сфералітаў.

Аналізуючы літаратурныя даныя і рэзультаты атрыманых эксперыментальна, можна выказаць меркаванне аб тым, што ў шкле сістэмы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ у прысутнасці Na_2O , Al_2O_3 і Fe_2O_3 у якасці асноўных структурных групавак з'яўляюцца піраксены, якія прадстаўляюць сабой ўтварэнні пераменнага саставу. Д. І. Мендзялееў у свой час называў шкло няпэўным хімічным злучэннем пераменнага саставу, што з сучасных пазіцый можна разглядаць як бесперапынна змяняючыся пад уплывам тэрмадынамічных і іншых фактараў гетэрагенную сістэму, якая складаецца з пастаянна ўзаемадзейных паміж сабой субмікраскапічных утварэнняў і матрыцы. Гэтымі ўтварэннямі ў шкле сістэмы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$, дзе ёсць шырокае поле піраксенавых цвёрдых раствораў, з'яўляюцца піраксены пераменнага саставу.

Мікробласці пад уплывам змянення параметраў сістэмы бесперапынна ўзаемадзейнічаюць паміж сабой. Паміж імі адбываецца басперапынны абмен рэчываў, у выніку якога састаў іх змяняецца ў залежнасці ад энергетычнага стану сістэмы.

Прадуктамі крышталізацыі з'яўляюцца таксама піраксены — ўтварэнні з папярэдне зафіксаваных ў шклопадобным стане ліквуючых структурных групавак аналагічнага саставу.

Такім чынам, працэс утварэння піраксенавай крышталічнай фазы трэба разглядаць ва ўзаемасувязі з дыяграмамі стану, з'явамі шклоўтварэння, агрэгатыі, метастабільнай лікваций, крышталізацыйнай здольнасці і інш. Пры такім комплексным разглядзе могуць быць высветлены некаторыя бакі кінетыкі працэсу піраксенаўтварэння.

ЛІТАРАТУРА

1. Торопов Н. А., Барзаковский В. Н. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
2. Торопов Н. А. Стеклообразное состояние, в. I. Катализируемая кристаллизация стекла. Изд. АН СССР, М.—Л., 1963.
3. Демкина Л. И., Акимов В. В., Полухин В. Н. Стеклообразное состояние, т. III, в. 4. Минск, 1964.
4. Алексеев А. Г., Варгин В. В., Верцнер В. Н. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. I. Изд. «Химия», Л.—М., 1964.
5. Говорущко З. И., Жунина Л. А., Кулешова И. И., Лукьянова Т. Т., Яглов В. Н. и др. Сб. «Новые стекла и стекломатериалы». Изд. «Наука и техника», Минск, 1965.
6. Говорущко З. И., Жунина Л. А., Кулешова И. И., Лукьянова Т. Т., Шарай В. В., Яглов В. Н. Сб. «Новые стекла и стекломатериалы». Изд. «Наука и техника», Минск, 1965.
7. Порай-Кошиц Е. А. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. Изд. «Наука», М.—Л., 1965.
8. Китайгородский И. И., Тыкачинский И. Д. ДАН СССР, т. III, № 6, 1948.
9. Тыкачинский И. Д. Журнал всесоюзного химического общества им. Менделеева, т. III, № 1, 1958.
10. Эйтель В. Физическая химия силикатов. ИЛ, 1962.
11. Сырицкая З. М. Стеклообразное состояние, т. III, в. 4. Минск, 1964.

12. Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963.
13. Обидина С. П. Диссертация. ГИС, 1959.
14. Белянкин Д. С., Торопов Н. А., Лапин В. В. Физико-химические системы силикатной технологии. Госстройиздат, 1949.

РЕЗЮМЕ

В процессе нагревания шихты при температуре 1200°C , т. е. еще до появления жидкой фазы, происходит частичное образование пироксенов. В расплаве же этот процесс — процесс образования диопсида (точнее, пироксена со структурой, очень близкой к структуре диопсида) еще более усиливается, что находится в соответствии с агрегативной гипотезой О. К. Ботвинкина. В момент закалки расплава в последнем диопсидовые агрегаты частично сохраняются, образуя затем при повторном нагревании ликвидационные капли, на поверхности которых впоследствии зарождаются центры кристаллизации.