

Л. Р. ДАШЧЫНСКІ, Л. А. ЖУНІНА, В. М. ЯГЛОУ,  
М. І. КУЗЬМЯНКОУ

## РЭНТГЕНАГРАФІЧНАЕ ДАСЛЕДАВАННЕ КРЫШТАЛІЗАВАНАГА ШКЛА У СІСТЭМЕ $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ З ДАБАЎКАМІ $\text{Na}_2\text{O}$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Рэнтгенафазаваму аналізу падвяргалася крышталізаванае шкло ў сістэме  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  з дабаўкамі  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , уведзенымі асобна і ў розных спалучэннях.

Шыхты былі сплаўлены як з хімічна чыстых кампанентаў, так і з выкарыстаннем розных прыродных сыравінных матэрыялаў у газавай печы пры тэмпературы  $1450^\circ$  з вытрымкай на працягу 1 гадз. У некаторыя віды шкла ўводзіліся стымулятары крышталізацыі — злучэнні хрому, фтору, тытату і інш., якія забяспечваюць раўнамерную аб'ёмную крышталізацыю, уласціваю шклокрышталічным матэрыялам. Для даследавання браліся ўзоры, якія знаходзіліся ў вобласці шклоўтварэння з розных участкаў сістэмы, здольныя да найбольш поўнай крышталізацыі [2].

Крышталізацыя шкла праводзілася ў градыентнай печы ў тэмпературным інтэрвале  $600-1000^\circ$  і метадам двухступеньчатай тэрмапрацоўкі пры розных тэмпературна-часавых экспазіцыях ( $620-950^\circ$ ; 2—6 гадз).

Даследаванне прадуктаў крышталізацыі з мэтай устанаўлення віду крышталічнай фазы праводзілася на ўстаноўцы УРС-50И з медным антыкатодам.

Ускладненыя саставы шкла ў першым прыбліжэнні праектаваліся ў трохкампанентную сістэму (рыс. 1) [1, 2].

На рыс. 1 паказаны праекцыйныя саставы 3-, 4-, 5-, 6-кампанентных узораў шкла, міжплоскасныя адлегласці дыфракцыйных ліній якіх прыведзены ў табліцы.

Паколькі крышталізацыя шкла праводзілася рознымі метадамі ў шырокім дыяпазоне тэмпературы і даследаваліся прадукты нестымуляванай і стымуляванай крышталізацыі шкла простых і ўскладненых саставаў, была магчымасць прасачыць уплыў тэмпературы, саставу, ўмоў крышталізацыі і стымулятара на фарміраванне крышталічных фаз.

Даследаванне нестымуляванай градыентнай крышталізацыі дазваляе вызначыць крышталізацыйную здольнасць шкла і ўстанавіць уплыў дадаткова ўводзімых кампанентаў на характар крышталічнай фазы і здольнасць да крышталізацыі.

У 1-й серыі шкла рэнтгенаграфічна даследаваўся 41 узор, які падвяргаўся градыентнай крышталізацыі.

Даследаванне паказала, што ў трохкампанентных саставах, дзе вобласць шклоўтварэння распаўсюджваецца ў асноўным у палях валастаніту і часткова дыяпсіду, прадукты крышталізацыі змяшчаюць фазы, якія адпавядаюць палям устойлівасці сістэмы. У саставах 46 і 47 фарміруецца дыяпсід, саставы 24 і 34 змяшчаюць валастаніт (табл. 1).

Увядзенне  $\text{Na}_2\text{O}$  значна расшырае вобласць шклоўтварэння [2]; у 18 даследаваных саставах сістэмы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O})$  фарміруецца дыяпсід (табл. 1). Калі колькасць  $\text{MgO} = 5\%$ , пераважнай фазай з'яўляецца  $\beta$ -валастаніт (саставы 51/5, 58/5, 73/10), пры  $\text{MgO} = 10\%$  крышталізуецца дыяпсід і валастаніт (састаў 52/5). Пры далейшым павелічэнні колькасці  $\text{MgO}$  прадукты крышталізацыі маюць дыфракцыйныя лініі, блізкія да дыяпсиду, што ўзгадняецца з [6]. Саставы 57/7, 63/5,

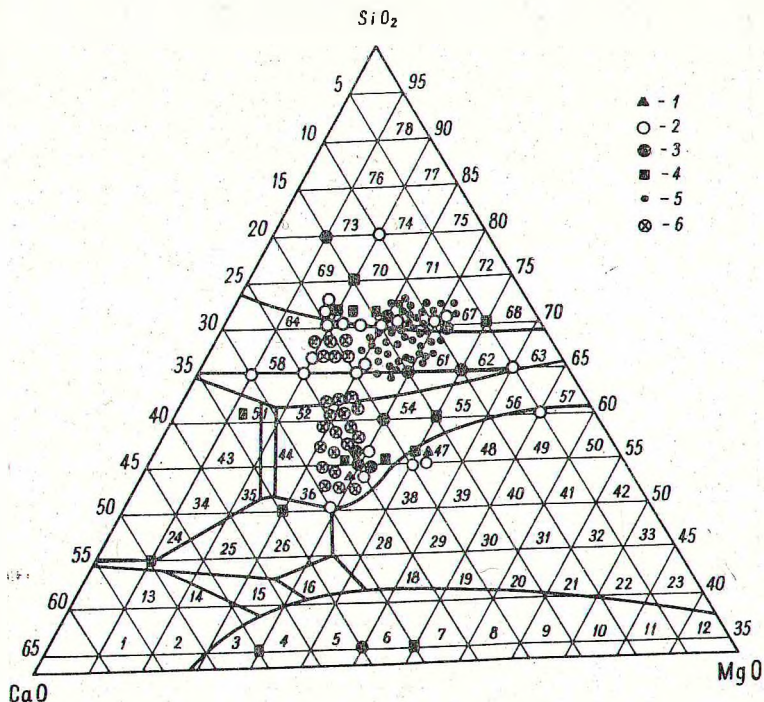


Рис. 1. Праекцыйныя саставы ў частцы сістэмы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  прадуктаў крышталізацыі розных узораў шкла, даследаваных рэнтгенаграфічна:

1—4—узоры градыентнай нестымуляванай крышталізацыі (1—саставы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ , 2— $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 + [\text{Na}_2\text{O} (5,7,10\%)]$ , 3— $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 + [\text{Na}_2\text{O} (5,7,10\%) + \text{Al}_2\text{O}_3 (5,7,10\%)]$ , 4— $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 + [\text{Na}_2\text{O} (5,7,10\%) + \text{Al}_2\text{O}_3 (5,7,10\%) + \text{Fe}_2\text{O}_3 (5,7,10\%)]$ ), 5—узоры стымуляванай крышталізацыі шкла з х. ч. кампанентаў (стымулятары—злучэнні  $\text{Cg}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{Ti}$ ; крышталізацыя праводзілася метадам тэрмаапрацоўкі), 6—узоры стымуляванай крышталізацыі шкла з нярудных выкапняў (стымулятары тэя ж; крышталізацыя праводзілася тэрмаапрацоўкай і градыентным метадам)

якія маюць невялікія колькасці  $\text{CaO}$  (5%) у якасці пераважаючай крышталічнай фазы, змяшчаюць дыяпсід і невялікую колькасць энстатыту.

Для шкла сістэмы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$  дыяпсід выпадае ва ўсіх участках сістэмы; у саставе 51/7—7, які знаходзіцца ў полі валастаніту, асноўнай фазай з'яўляецца валастаніт. Присутнасць  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выклікае, акрамя дыяпсиду, утварэнне у большасці саставаў альбіту  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  і анартыту  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

У шасцікампанентных саставах сістэмы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$  пераважаючай фазай у прадуктах крышталізацыі шкла з'яўляецца таксама дыяпсід, у асобных саставах фіксуецца лініі меліту  $\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Si}) \text{Si}_2\text{O}_7$  і анартыту.

Як відаць з табліцы (графы 5), у прадуктах градыентнай крышталізацыі, акрамя ліній, характэрных для дыяпсиду, і адзінаквых ліній, блізкіх

Міжпласкасныя адлегласці дыфракцыйных ліній, атрыманая эксперыментальна ў прадуктах крышталізацыі шкла сістэмы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$

№ узору	Сістэма	Лініі дзяясду $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ і іншых фаз	Адзінакая лініі, блізкія да некаторых фаз	Нерасшэфраваныя лініі (цвёрдыя раствары)	Заўвагі
46	$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$	2,989; 2,515; 1,623	—	—	Стан саставаў на дыяграме гл. на рыс. 1
47		2,980; 2,510; 1,620	—	—	
24		$\beta$ -валастаніт 3,480;	—	—	
34		2,950; 1,712	—	—	
46/7	$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$ (5, 7, 10%)	2,980; 2,510; 1,621	—	—	Градыент тэмпературы 600—1000° Назоўнік у нумары саставаў паказвае колькасць $\text{Na}_2\text{O}$ , уведзеную ў састаў звыш 100%
47/5		2,993; 2,504; 1,622	—	—	
47/7		2,980; 2,511; 1,622	—	—	
51/5		$\beta$ -валастаніт 3,269; 2,964; 1,712	дэясід— $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	4,038	
52/5	2,967; 2,513; 1,620	$\beta$ -валастаніт— $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	3,300; 3,067; 1,714	3,210; 2,930; 2,140	
58/5	(2,970; 2,520; 1,623)	$\beta$ -валастаніт— $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	—	—	
57/7	2,980; 2,511; 1,620	энстатыт— $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	4,039; 3,811; 3,500	—	
59/5	2,978; 2,515; 1,621	—	—	—	
60/10	2,983; 2,520; 1,620	—	—	—	
60/7	2,980; 2,511; 1,620	—	—	—	
63/5	2,980; 2,510; 1,622	энстатыт— $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$	—	—	
65/7	2,980; 2,511; 1,621	—	—	—	
66/7	2,983; 2,513; 1,621	—	—	—	
66/10	2,983; 2,512; 1,620	—	—	4,030; 3,210; 2,880	
67/7	2,986; 2,502; 1,620	—	—	4,051; 2,358	
67/10	2,989; 2,506; 1,622	—	—	4,696; 4,064; 2,372	
				4,056; 3,217	

1. Прадукты градыентнай нестымуляванай крышталізацыі шкла з х. ч. кампанентаў

	$\alpha$ -крыштабаліт—SiO <sub>2</sub>	Лініі валастантгу ярка выражаны
73/10 74/5	(2, 501; 1, 621) $\beta$ -валастаніт—2, 968; 1, 712 2, 980; 2, 508; 1, 621	4, 064; 2, 862; 3, 218 4, 027; 3, 537; 3, 152
6/7—5 46/7—7	CaO—MgO—SiO <sub>2</sub> + +Na <sub>2</sub> O(5, 7, 10%) + +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5, 7, 10%)	— 4, 271; 2, 375; 4, 070
46/10—7 51/7—7	2, 983; 2, 520; 1, 621 2, 981; 2, 513; 1, 620	— 4, 264; 2, 938
54/5—5 61/7—7 65/7—7 66/10—5 4/7—5—10	2, 983; 2, 515; 1, 621 $\beta$ -валастаніт 3, 281; 2, 957; 1, 710 2, 986; 2, 506; 1, 620 2, 989; 2, 506; 1, 621 2, 984; 2, 501; 1, 623 2, 983; 2, 513; 1, 621 2, 989; 2, 513; 1, 623	— — — — 3, 080; 2, 859
7/5—10—10	CaO—MgO—SiO <sub>2</sub> + +Na <sub>2</sub> O(5, 7, 10%) +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	— 4, 027; 3, 880; 3, 758; 3, 532
2/7—5—10	(5, 7, 10%)+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5, 7, 10%)	4, 284; 3, 824; 3, 617; 2, 701; 2, 550
56/10—7—10 45/7—7—7	2, 983; 2, 508; 1, 620 2, 985; 2, 518; 1, 624	— 3, 155, 3, 067; 2, 388
47/10—5—10 47/7—7—5 51/10—5—10 52/7—7—5 53/7—7—7 46/10—7—10	2, 993; 2, 515; 1, 622 2, 989; 2, 515; 1, 620 2, 986; 2, 508; 1, 622 2, 989; 2, 510; 1, 623 2, 986; 2, 508; 1, 621 2, 986; 2, 508; 1, 622	— — — — — 2, 938

Першая лічба ў назойні-  
ку паказвае колькасць  
Na<sub>2</sub>O, другая—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
трэцяя—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, уве-  
дзеных у састаў шкла  
звыш 100%

анартыт СаAl<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
(меліліт — Са<sub>2</sub>(Al, Mg,  
Si) Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)  
анартыт СаAl<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>  
тое ж  
»  
»  
»

Працяг табліцы

№ узору	Сістэма	Лініі дыягносту $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ і іншых фаз	Адзінкавая лінія, блізкія да некаторых фаз	Нерасшмфраваныя лініі (цвёрдых раствору)	Заўвагі
Вобласць са- ставаў 60, 61, 66, 67	$\text{CaO}-\text{Mg}-\text{SiO}_2+$ $+\text{Na}_2\text{O}$ (5, 7, 10%) $+\text{Al}_2\text{O}_3$ (5, 7, 10%), стымулятары—злучэнні Сг, F, Ti	2, 980; 2, 998 2, 510; 2, 519 1, 620; 1, 624	альбіт— $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ анартыт— $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	—	Тэрмааналізацыя двух- ступенчатая пры 620—670° і 800—950°; працягласць—2, 4, 6 гадз. Даследавана 33 узоры
Вобласць са- ставаў 45, 46, 53, 54	$\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2+$ $+(\text{K}_2\text{O}; \text{RO}; \text{R}_2\text{O}_3)$ , стымулятары—злучэнні Сг, F, Ti	3, 00; 2, 95 2, 55; 2, 50 1, 74; 1, 75 1, 63; 1, 62 1, 41; 1, 42	анартыт— $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ альбіт— $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	—	Градыент тэмпературы 600—1000°. Умовы тэрмааналізацыі тыя ж. Даследавалася 45 узо- раў

II. Прадукты стымуляванай крышталізацыі шкла з х. ч. кампанентаў  
(атрыманы метадам двухступенчатай тэрмааналізацыі)

III. Прадукты стымуляванай крышталізацыі шкла з нярудных выкапняў  
(атрыманы метадам градыентнай крышталізацыі тэрмааналізацыі)

да некаторых фаз, ёсць значная колькасць нерасшыфраваных ліній. Па даных [3—5], гэта дае падставу дапусціць, што гэтыя лініі характарызуюць наяўнасць цвёрдых раствораў складанага саставу.

У даследаваным шкле ўтварэнне цвёрдых раствораў у працэсе градыентнай крышталізацыі поўнасьцю ўвязваецца з асаблівасцямі сістэмы [1]. Акрамя піраксену, утварэнне плагіяклазавага цвёрдага раствору аказваецца тэрэтычна зусім верагодным. Аналіз рэнтгенаграм паказаў, што, акрамя дыфракцыйных ліній, характэрных для дыяпсіду, ёсць лініі альбіту і анартыту — крайніх злучэнняў плагіяклазавага ізаморфнага рада, — якія прысутнічаюць у меншай колькасці.

Такім чынам, ва ўмовах хуткага нагрэву ў прадуктах градыентнай крышталізацыі шкла, узятага ў розных частках сістэмы, фарміруюцца рады цвёрдых раствораў складанага саставу.

Як паказалі папярэднія даследаванні, найбольш прыймальнай умовай для атрымання сіталу з'явілася двухступеньчатая тэрмаапрацоўка шкла (1-я ступень 620—670° С і 2-я ступень 800—950° С). Па такіх рэжымах вялася апрацоўка 33 узораў у вобласці саставаў 60, 61, 66, 67, змяшчаючых вокіслы хрому і тытану, а таксама фтарыды ў якасці стымулятараў крышталізацыі (рыс. 1, табліца).

Рэнтгенаграфічнае даследаванне ўзораў паказала, што і пры гэтых умовах крышталізацыі фарміруецца дыяпсід (піраксен), альбіт і анартыт; працэс крышталізацыі праходзіць таксама па схеме цвёрдых раствораў.

Для 45 узораў, праектуемых у вобласці саставаў 45, 46, 53 і 54, даследаваліся прадукты градыентнай крышталізацыі і крышталізаванае шкло, прайшоўшае двухступеньчатую тэрмаапрацоўку ў муфельнай печы. Шкло сінтэзавалася на аснове прыроднай сыравіны. Даследаванне паказала, што і ў дадзеным выпадку фарміруецца таксама піраксен і плагіяклаз (табліца).

Рэнтгенаграфічнае даследаванне 119 узораў закрышталізаванага шкла саставаў  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$ ;  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , атрыманых з х. ч. кампанентаў, а таксама з прыроднай сыравіны саставу  $\text{CaO—MgO—SiO}_2+(\text{R}_2\text{O}; \text{RO}; \text{R}_2\text{O}_3)$ , паказала, што пры дадзеных умовах эксперымента ва ўсіх выпадках прадуктамі крышталізацыі з'яўляюцца цвёрдыя растворы складанага саставу. Прычым незалежна ад поля, у якім праектуецца фігуратыўны пункт саставу, віду дабаўляемых кампанентаў, характару стымулюючай дабаўкі, фактару тэмпературы, фарміруюцца складаныя цвёрдыя растворы.

Натуральна, што гэтыя цвёрдыя растворы з'яўляюцца метастабільнай фазай, г. зн. амаль ва ўсіх выпадках крышталічная фаза не адпавядае полю дыяграмы стану, куды праектуецца саставы закрышталізаванага шкла.

Разглядаючы асаблівасці кампанентаў, уваходзячых у саставы вывучаемага шкла, трэба падкрэсліць, што ўсе яны здольныя да ізамарфізму: дыяпсід  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  і энстатыт утвараюць безупынный рад піраксенаў тыпу  $m[\text{CaMgSi}_2\text{O}_6]n \cdot \text{MgSiO}_3$ , анартыт  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  з альбітам  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$  фарміруюць плагіяклазавы ізаморфны рад тыпу  $m\text{Na} \times \times [\text{AlSi}_3\text{O}_8]n \cdot \text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ , анартыт з нефелінам  $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  даюць перарывісты ізаморфны рад; у валастаніце  $\text{CaSiO}_3$  раствараецца пэўная колькасць  $\text{Na}_2\text{O}$ ; вокіслы жалеза, хрому, злучэнні фтору таксама здольны да ўтварэння цвёрдых раствораў [1].

На рыс. 2 прыведзены рэнтгенаграмы шкла розных саставаў, міжплоскасныя адлегласці дыфракцыйных ліній якіх могуць быць аднесены да дыяпсіду, анартыту, альбіту.

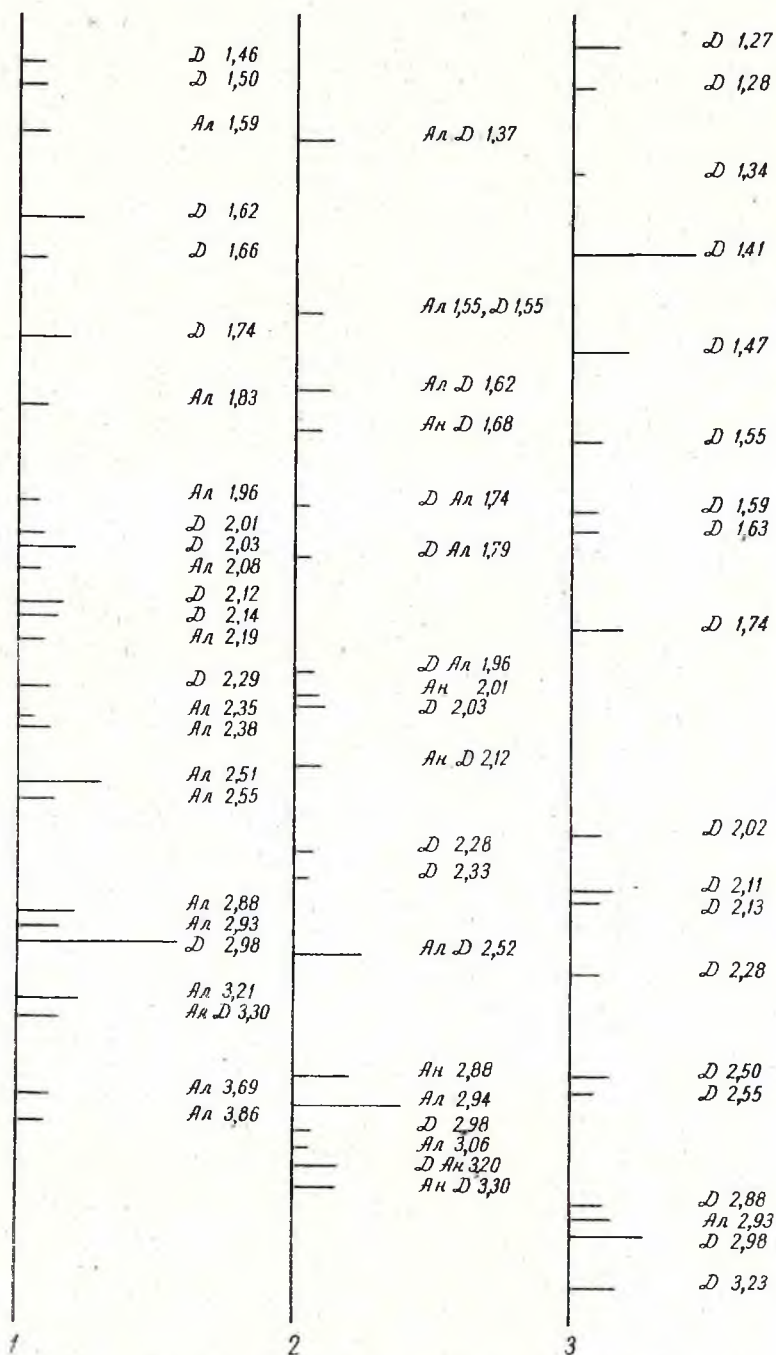


Рис. 2. Рэнтгенаграмы саставаў з дыфракцыйнымі лініямі, блізкімі да дыпасіду (D), альбіту (Al) і анартыту (An):

1 — састаў 46/7—7 з х. ч. кампанентаў; 2 — 46 з нярудных выкапняў; 3 — 66 з нярудных выкапняў

Паколькі ва ўсіх выпадках эксперымента рэнтгенаграфічна фіксуецца дыяпсід, можна лічыць, што піраксенавая крышталічная фаза ў прадуктах крышталізацыі шкла саставу  $\text{CaO—MgO—SiO}_2 + (\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)$  з'яўляецца пераважаючай.

Праведзенае даследаванне паказвае, што піраксенавыя прадукты крышталізацыі шкла можна атрымаць у шырокім дыяпазоне саставаў пры розных умовах крышталізацыі. Гэта адкрывае шырокую перспектыву для сінтэзу піраксенавых сіталаў з зададзенымі тэхнічнымі характарыстыкамі на аснове рознай прыроднай сыравіны.

#### ЛІТАРАТУРА

1. Белянкин Д. С., Лапин В. В., Торопов Н. А. Физико-химические системы силикатной технологии. Промстройиздат, М., 1954.
2. Жунина Л. А., Кузьмянкоў М. І., Яглоў В. М., Куляшова І. І. Гэты часопіс, стар. 52.
3. Михеев В. И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
4. Index to the X-Ray Powder Data File. American society for testing materials. 1961.
5. Фандерлик М. Пороки стекла. Перевод с чешского. М., 1964, 313.
6. Справочник по производству стекла, т. 1. М., 1963.

#### РЕЗЮМЕ

На 119 рентгенограммах исследованных кристаллизованных стекол в системе  $\text{CaO—MgO—SiO}_2$  с добавками  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в присутствии стимулирующих кристаллизацию окислов титана, хрома и фторидов обнаружены линии диопсида как основной кристаллической фазы, а также небольшое количество альбита, апортита, экстатита и др.

Сделан вывод, что формирование кристаллической пироксеновой фазы идет по схеме образования твердых растворов сложного состава, что открывает перспективу использования указанной системы как основы для производства технических ситаллов с использованием природного сырья.