

РАЗДЕЛ II. СИТАЛЛЫ

Л.А. Жунина

О МЕХАНИЗМЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОЛ ПИРОКСЕНОвого СОСТАВА

В сложном процессе направленной кристаллизации стекла (ситаллизации) весьма важными факторами наряду с известными [1,2] являются условия образования, последовательность выделения определенных кристаллографических видов минеральных фаз, их стабильность, взаимодействие, размеры и количественное соотношение, превращение и другие изменения, происходящие в непрерывно изменяющейся системе под влиянием внешних условий (температуры, времени, степени окислительно-восстановительного потенциала и др.) [3].

Процессы направленной неравновесной кристаллизации стекла весьма сложны и зависят от тепловой "истории", определяющей в известной мере весь ход кристаллизации [3,4]. Существенную роль в ней играют вид сырьевых материалов, состав, структурное состояние стекла и расплава (наличие флуктуационных, ликвидационных микронеоднородностей и группировок другого происхождения разной степени упорядочения), особенности кристаллохимических мотивов и свойств выделяющихся минеральных фаз, кинетические факторы, малые примеси и др.

Предпосылкой для образования минеральных фаз в числе известных факторов [1,2] является объединение и структурное упорядочение однотипных по химическому составу и структуре группировок.

При неравновесной кристаллизации стекла, особенно многокомпонентного состава, на первом этапе процесса могут выделиться метастабильные фазы, не соответствующие диаграмме состояния. Возможно протекание реакций взаимодействия между фазами в твердом состоянии.

Первая стадия кристаллизационного процесса стекла может протекать по различным схемам и сопровождаться разными явлениями (зарождение центров кристаллизации, эпитаксия, пред-

кристаллизационная ликвиация, образование метастабильных фаз, взаимодействие между ними, формирование твердых растворов и др.) [1,2,3]. Образование центров новой фазы и их рост является диффузионным, а следовательно, флуктуационным процессом. Поэтому первая стадия кристаллизационного процесса стекла сложного состава, и в частности порядок выделения первых минеральных фаз, в ряде случаев не может быть описан диаграммой состояния.

Вторая стадия кристаллизации стекла также способна проходить разные этапы; она, как правило, подчиняется диаграммам состояния, поскольку выделяются более стабильные фазы. Последовательность их образования и изменение фазового состава могут быть описаны соответствующими диаграммами состояния.

Определяющим является процесс, который протекает с наибольшей скоростью [1,2].

При получении ситалла, каменного литья важное значение имеет последовательность выделения минеральных фаз и механизм кристаллизационного процесса, от которых зависит разработка оптимального режима кристаллизации и получение материала с требуемыми свойствами [3].

Однако сочетание вышеуказанных факторов создает большие трудности в описании процесса кристаллизации стекла на всем протяжении его "исторического" развития.

В связи с этим возникает необходимость в поисках путей, позволяющих в какой-то степени описать порядок выделения минеральных фаз в кристаллизующемся стекле или расплаве. Известно [3,5], что существует определенная преемственность между структурными мотивами исходных компонентов, видами фаз, возникающих в шихтах по мере их нагревания, группировками расплава, стекла и минеральными фазами продуктов его кристаллизации.

На основании такой преемственности между структурными мотивами исходных фаз, промежуточных образований, возникающих в процессе нагревания шихты и получения стекла, а также видом минеральных фаз продуктов его кристаллизации может быть условно использован термодинамический анализ [0—12]. Термодинамические расчеты позволяют оценить вероятность образования тех или иных химических соединений, возникающих при взаимодействии компонентов шихт по мере их нагревания.

По этим данным может быть сделано прогнозирование состава минеральных фаз и определена последовательность их вы-

деления. Образования, возникновение которых термодинамически оказывается выгодным, могут переходить в расплав и сохранять там степень упорядочения дальнего порядка, а при благоприятных условиях — и ближнего порядка. При благоприятных сочетаниях кинетических условий и термодинамической выгоды они могут образовывать неоднородности флуктуационного порядка, ликвационные области или микронеоднородности другого происхождения в стекле. В дальнейшем может наблюдаться их последующее структурно-химическое упорядочение, приводящее к кристаллизации стекла.

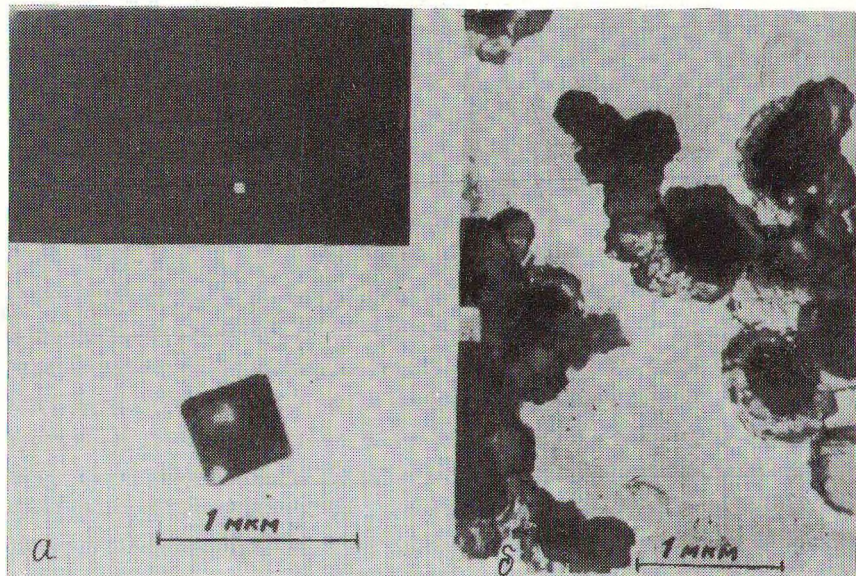


Рис. 1. Электронномикрофотографии шпинелидной (а) и силикатной (б) фаз, выделившихся в продуктах кристаллизации стекла, полученного из химически чистых материалов, при 750°C .

Нами [3, 10—12] сделана попытка использовать термодинамический анализ с целью выяснения вероятности образования кристаллических фаз в нагреваемых шихтах, последовательности их выделения и установления влияния вида исходных компонентов на этот процесс. Это обусловлено тем, что необходимым условием осуществления процесса превращения является прежде всего наличие необходимых термодинамических возможностей; объемный химический потенциал возникающей фазы должен быть ниже объемного химического потенциала исходной фазы [2].

Несмотря на значительное количество работ в области синтеза и исследования ситаллов, петроситаллов, каменного литья пироксенового состава, вопрос последовательности выделения минеральных фаз и механизма кристаллизации стекла и расплава остается недостаточно изученным. Поэтому в качестве объекта исследования нами были выбраны составы железосодержащих пироксеновых ситаллов, синтезированных на основе химически чистых компонентов [13--16], горных пород [17,18] и шлаков [19,20]. Составы относились к системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--Na}_2\text{O}$ и содержали в качестве сти-

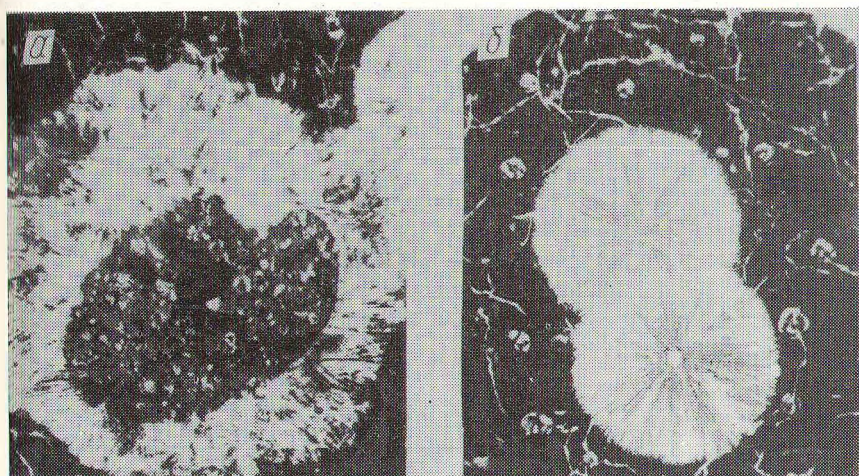


Рис. 2. Микрофотографии (x 40, а) и (x 200, б) шпинелидных образований и пироксеновых сферолитов, сформированных вокруг них, $t = 850^\circ\text{C}$, состав из химически чистых окислов.

мулятора кристаллизации Cr_2O_3 (0,7--1,0 вес. %). На основании этих составов могут быть получены ситаллы, петроситаллы, каменное литье.

Экспериментально нами установлена общая закономерность: на первой стадии кристаллизации стекол указанных составов в них образуются хромжелезистые шпинелиды (рис. 1--5). Выделяющаяся шпинелидная фаза является метастабильной, стимулирующей формирование пироксена. Установлено и многократно проверено, что шпинелидная фаза взаимодействует с пироксенами в твердом состоянии и практически полностью растворяется в последних. Основной и ведущей фазой во всех составах является пироксен сложного состава.

При детальном исследовании механизма процесса кристаллизации железосодержащих пироксеновых составов стекол, полученных из горных пород, установлено, что шпинелиды образуются в исходном стекле и присутствуют в продуктах его термообработки в широком интервале температур (рис. 3). Они формируются и в составе, полученном на основе доменных шлаков, но в более узком температурном интервале ($650\text{--}950^\circ\text{C}$, рис. 4,5). В составе, полученном из химически чистых компонентов, выделение шпинелидов отмечено в еще более узких пределах температур ($800\text{--}950^\circ\text{C}$, рис. 1,2). Выделению шпинелидов способствуют микропримеси, находящиеся в сырьевых материалах; они сдвигают температурный интервал кристаллизации в сторону более низких температур (на $100\text{--}200^\circ\text{C}$ и более).



Рис. 3. Микрофотографии (x 250 и x 630) продуктов 24-часовой термообработки стекла, полученного на основе горных пород при разных температурах.

Для выяснения этих вопросов нами сделаны на одном из составов, в частности полученном из химически чистых компонентов, термодинамические расчеты с целью проверки вероятности образования ожидаемых химических соединений (шпинелидов, метасиликатов, пироксенов и т.д.). По формуле Гиббса-Гельмгольца [5] рассчитывались изобарно-изотермические потенциалы реакции

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0 \quad \frac{\text{ккал}}{\text{мол}}$$

где ΔH_T^0 — энтальпия реакции, кал/моль; ΔS_T^0 — энтропия реакции, кал/градмоль; T — температура, $^\circ\text{K}$.

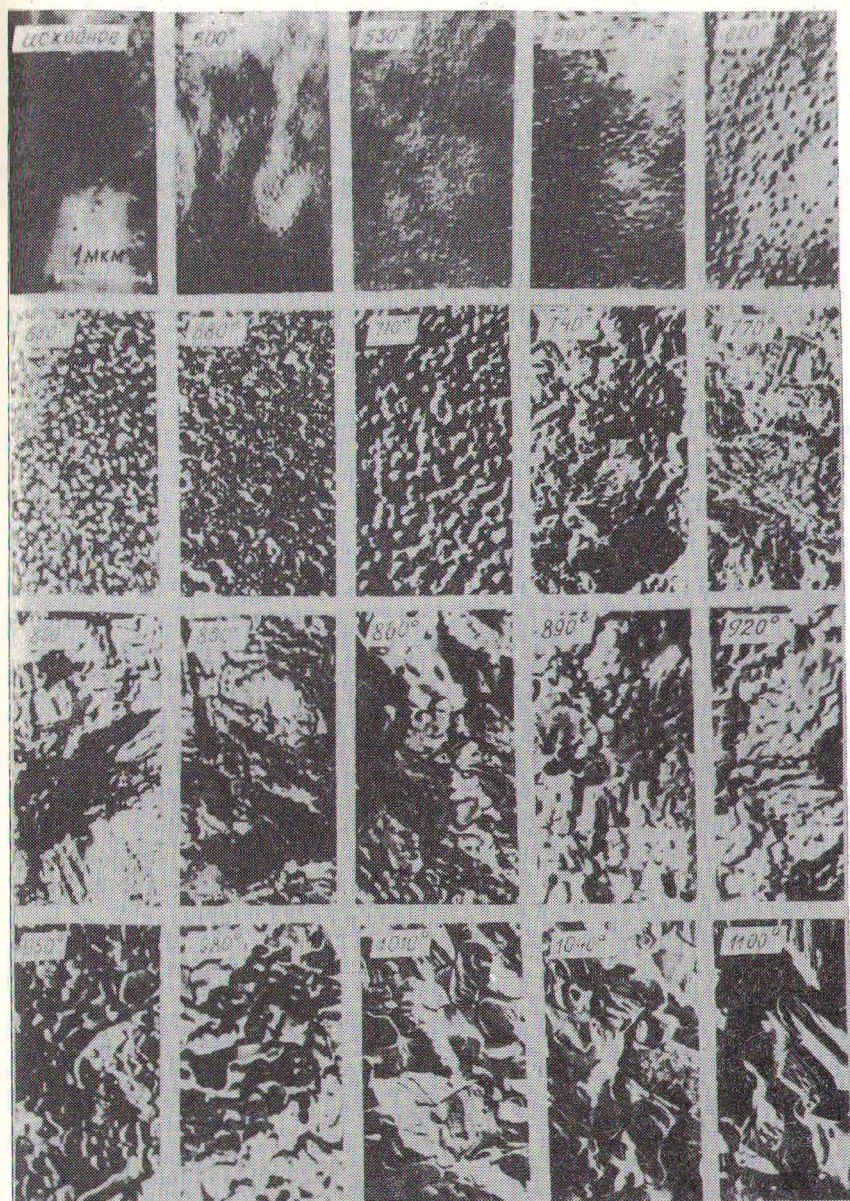


Рис. 4. Электронномикрофотографии продуктов термообработки стекла, полученного на основе доменных шлаков.

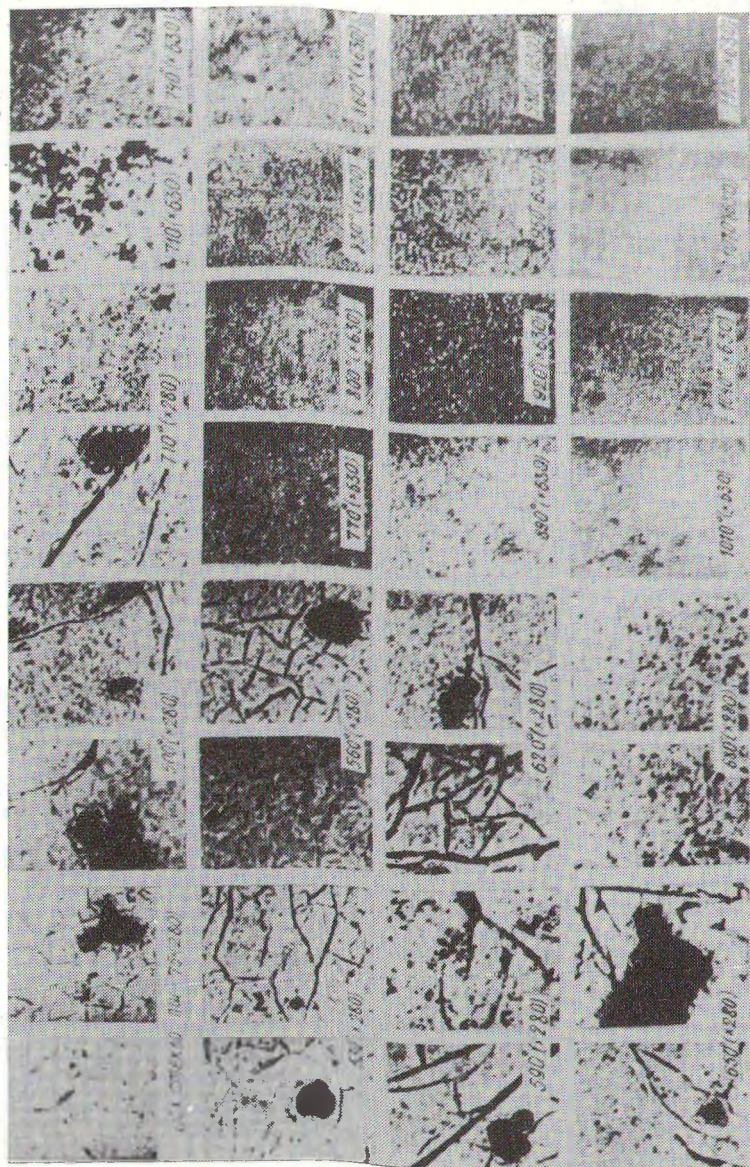


Рис. 5. Микрофотографии (x 280 и x 630) продуктов кристаллизации стекла, полученного на основе доменных шлаков.

Проведенные нами расчеты (рис. 6) подтверждают термодинамическую целесообразность выделения шпинелидов в широком интервале температур. При сравнительно низких температурах (400°K) и в широком интервале температур (400—1080°K) могут образовываться шпинелиды разных видов, обладающие простой симметричной кубической кристаллической решеткой и высокой степенью ковалентности химических связей [21,22].

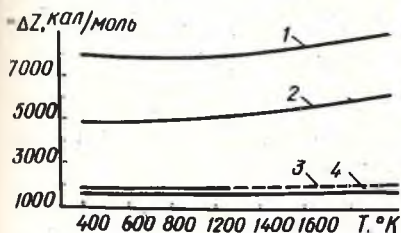


Рис. 6. Зависимость ΔZ реакций шпинелидообразования от температуры

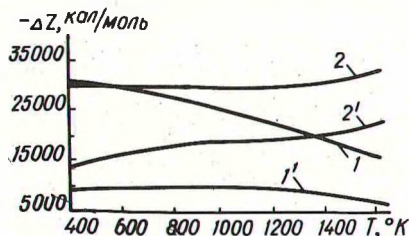
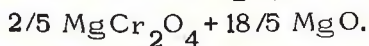
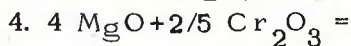
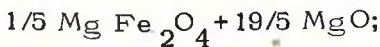
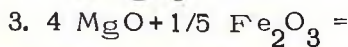
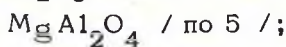
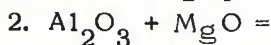
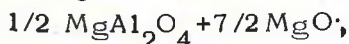
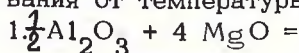
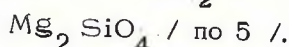
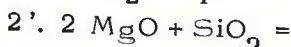
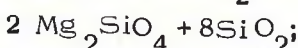
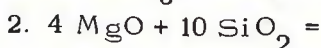
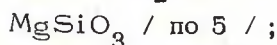
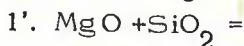
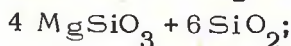
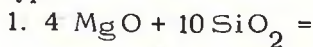


Рис. 7. Зависимость ΔZ реакций образования силикатов магния от температуры



Как видно из рис. 1—5, во всех образцах вокруг шпинелидов образуется силикатная фаза (в интервале 400—850°С). Затем шпинелиды исчезают почти полностью и остается пироксеновая фаза. Можно полагать, что первая силикатная фаза, выделившаяся вокруг шпинелидов, представляет собой структурно неоформленный протопироксен типа протоэнстатита ($\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$), поскольку выделение метасиликатов магния протекает с большей термодинамической вероятностью (рис. 7), чем других метасиликатов (рис. 8,9).

При рассмотрении реакций образования силикатов магния (рис. 7) видна термодинамическая выгодность этого процесса (начало 400—500 до 1500°K). Из одного и того же количества исходных веществ могут образовываться два соединения: ортосиликаты и метасиликаты магния. В сложной шихте ортосиликат возникает раньше вследствие более простой (островной) структуры и является промежуточным продуктом. Метасиликат

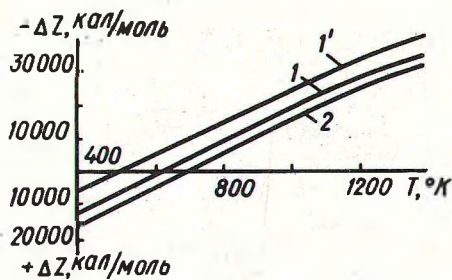


Рис. 8. Зависимость ΔZ реакций образования силикатов кальция от температуры

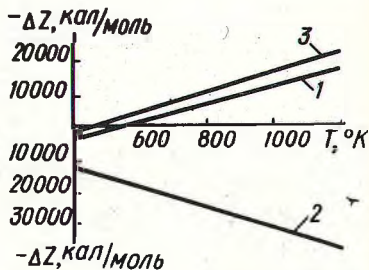
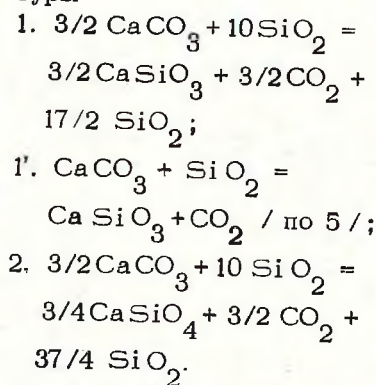
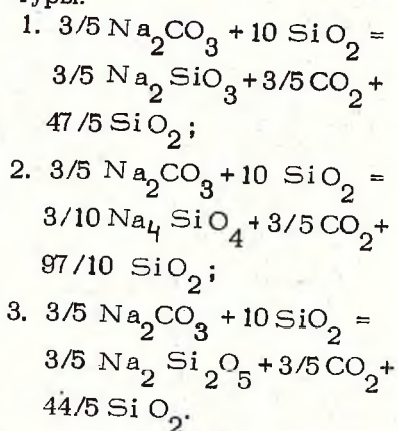


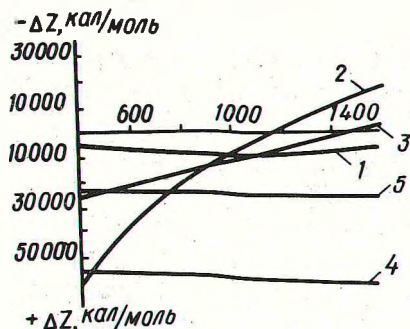
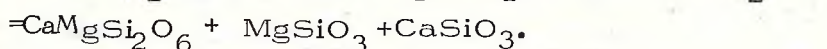
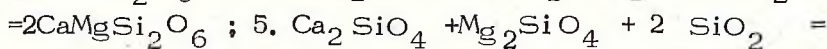
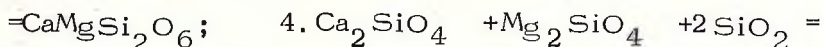
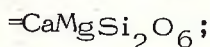
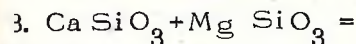
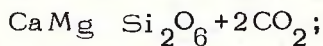
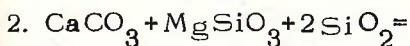
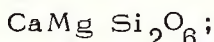
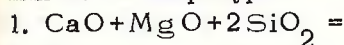
Рис. 9. Зависимость ΔZ реакций образования силикатов натрия от температуры.



магния цепочечного мотива возникает, вероятно, в результате взаимодействия ортосиликата и SiO_2 по реакции: $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{MgSiO}_3$. Термодинамическая целесообразность образования силикатов магния обусловлена также близостью кристаллохимических характеристик структурных элементов $[\text{MgO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$ [3].

Рассмотрение реакций образования силикатов кальция — волластонита и ортосиликата показало (рис. 8), что при данном количестве исходных веществ (избыток SiO_2) обе реакции могут начинаться почти при одинаковых условиях ($500\text{--}600^\circ\text{K}$). Первым, по всей вероятности, должен возникнуть ортосиликат простой островной структуры, но конечным продуктом будет более устойчивый цепочечный метасиликат каль-

Рис. 10. Зависимость Δz реакций диопсидообразования от температуры



ция. Метасиликаты кальция (рис. 8) начинают образовываться в интервале более высоких температур ($500\text{--}600^\circ\text{K}$), чем метасиликаты магния (рис. 7). Это, очевидно, объясняется тем, что крупные структурные комплексы $[\text{CaO}_6]$ несоизмеримы с $[\text{SiO}_4]$. Структурные группы $[\text{CaO}_6]$ соизмеримы с диортогруппами $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ и образуются метасиликатные цепочки пироксеноидного структурного мотива [3,5].

На рис. 9 показана вероятность образования двойного силиката и цепочечного метасиликата натрия при $400\text{--}500^\circ\text{K}$.

Наличие химических связей, характерных для метасиликатных цепочек Si-O-Me (полосы поглощения с максимумами в области $480, 515, 640, 675, 875, 975, 1085\text{ см}^{-1}$), подтверждено с помощью ИК-спектроскопии. Она зафиксирована также в продуктах термообработки стекла в широком интервале температур [23].

Образование диопсида (рис. 10) из цепочечных метасиликатов кальция и магния и SiO_2 термодинамически выгодно и

начинается при 1100—1200° К. Из окислов и ортосиликатов образование диопсида термодинамически невыгодно. Ортосиликаты, очевидно, являются промежуточными продуктами, которые при взаимодействии с SiO_2 дают цепочечные метасиликаты.

Волластонит и энстатит, обладающие цепочечной структурой, образуют при благоприятных условиях более сложный цепочечный силикат—диопсид. Стремление к формированию более сложного силиката кальция и магния—диопсида может быть объяснено термодинамической вероятностью, кристаллохимическими особенностями и близостью энергетических характеристик его структурных элементов [3,5,24,25].

Таким образом, в процессе неравновесной кристаллизации железосодержащих пироксеновых составов стекол, предназначенных для получения ситаллов, каменного литья, на первой стадии выпадают шпинелидные фазы, не соответствующие полю устойчивости на диаграмме состояния. Выделение этих фаз диктуется термодинамической целесообразностью, кинетическими условиями, кристаллохимическими и другими факторами. Известно [2], что раньше и быстрее выделяется фаза наиболее простого кристаллохимического мотива и с более высокой степенью симметрии решетки (в данном случае — шпинелиды кубической сингонии), а затем фаза более сложного цепочечного структурного мотива — пироксен со структурой диопсида. Эта фаза соответствует полю его устойчивости на диаграмме состояния SiO_2 — CaO — MgO .

На основании проведенных исследований нами показано, что в процессе кристаллизации стекла весьма существенное значение имеет вид исходных компонентов, прочность их решетки, термодинамическая вероятность реакционных процессов с образованием новых фаз. Последовательность выделения минеральных фаз в кристаллизующихся стеклах исследуемых составов в известной степени определяет "история" и "предыстория" процесса: вид сырьевых компонентов, их количественные соотношения, условия получения расплава стекла и режим термообработки.

Механизм кристаллизационного процесса железосодержащих стекол пироксенового состава включает этап образования метастабильной промежуточной хром- и железосодержащей шпинелидной фазы, стимулирующей выделение пироксена. Конечной фазой является практически мономинеральный пироксен сложного мотива.

Некоторая невоспроизводимость результатов экспериментов, которая часто имеет место при исследовании стекол, ситаллов, каменного литья, объясняется в числе других причин непостоянством "тепловой истории" и "предыстории" всего процесса. Поэтому все вышеуказанные факторы необходимо учитывать при синтезе и исследовании новых составов стекол, ситаллов, каменного литья.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. — Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Механизм и кинетика кристаллизации. Под ред. Н.Н. Сироты. Минск, 1969.
3. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. — Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
4. Флоринская В.А. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, 15—22.
5. Белов Н.В. — Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961.
6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. — Термодинамика силикатов. М., 1965.
7. Будников П.П., Гинстлинг А.М. — Реакция в смесях твердых веществ. М., 1965, 164—169.
8. Reesman A.Z., Keller W.D. — "Amer. Mineralogist", 50, N10, 1965.
9. Будников П.П., Кербе Ф. Г., Матвеев Г.М. — В сб.: Стеклообразные системы и физико-химические свойства стекла. Рига, 1967.
10. Басова Н.С., Жунина Л.А. В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971, 278—283.
11. Жунина Л.А., Басова Н.С., Калинина А.М. — "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", т. У1, № 1, 1970, 164—165.
12. Жунина Л.А., Басова Н.С., Калинина А.М., — "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", т. У1, № 1, 1970, 82—84.
13. Яглов В.Н., Жунина Л.А. — В сб.: Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1967, 166—173.
14. Яглов В.Н., Жунина Л.А. — "Изв. АН БССР. Сер. хим. наук", 1965, № 3, 120—123.
15. Дашинский Л.Г., Жунина Л.А., Яглов В.Н., Кузьменков М.И. — "Изв. АН БССР. Серия хим. наук", 1965, № 4, 64—72.
16. Басова Н.С., Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. — В сб.: Проблемы каменного литья, вып. 2, Киев, 1968, 41—46.
17. Жунина Л.А., Уахбе А.М. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 136—141.
18. Жунина Л.А., Шарай В.Н. и др. — В сб.: Син-

тез стекол и силикатных материалов. Минск, 1963, 55—66. 10. Жунина Л.А., Баранцева С.Е., Костюнин Ю.М., Дашинский Л.Г. — IX Всесоюзн. совещ. по эксперимент. и техн. минералогии и петрографии. Тез. докл. Иркутск, 1973, 320—321. 20. Баранцева С.Е., Жунина Л.А., Шарай В.Н., Костюнин Ю.М., Мазуренко В.Д. — В сб.: Теория и практика производства камнелитых труб. Алма-Ата, 1972, 153—163. 21. Дир У. А., Хауи Р.А., Зусман Дж. — Породообразующие минералы, т. 5. М., 1966, 148. 22. Бережной А.С. — В сб.: тр., посвящ. 60-летию П.П. Будникова. М., 1946, 169. 23. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967. 24. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. — Породообразующие минералы, т. 2. М., 1965, 9, 52. 25. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1967, 131.

Л.М. Силич, Л.Н. Викарук

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Материалы на основе систем $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ и $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ представляют несомненный интерес для многих отраслей техники, вследствие уникальности ряда физико-механических свойств основных кристаллических фаз этих систем, а именно цельзиана и стронциевого анортита, температура ликвидуса которых составляет 1740° и 1765°C соответственно [1, 2].

С целью получения жаропрочных материалов нами исследовались кристаллизационная способность стекол и минералообразование в системе $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$.

В результате исследования нами были замечены некоторые особенности кристаллизации стекол, синтезированных при температуре $1500 - 1600^\circ\text{C}$ в сечениях с 5, 10, 15, 20 мол. % BaO и с 12,5 и 15 % TiO_2 . Так, изучение стекол методом градиентной кристаллизации в интервале температур $600 - 1400^\circ\text{C}$ в течение 4 часов показало, что в данной системе образуется обширная область стекол, кристаллизующихся с образованием мелкодисперсной структуры. Повышение количества BaO приводит к сужению этой области стекол. Возможно, увеличение

количества кислорода, вводимого с относительно слабыми катионами Ba^{2+} и Sr^{2+} оказывает экранирующее действие на сильные катионы кремния и, таким образом, препятствует расщеплению [3], играющему положительную роль в процессе формирования тоннокристаллической структуры.

Нижний предел видимой кристаллизации изученной серии стекол находится в интервале температур $800 - 1000^{\circ}C$, повышаясь при увеличении содержания Al_2O_3 . Большое влияние Al_2O_3 на кристаллизационную способность опытных стекол сказывается и в том, что с увеличением Al_2O_3 температура начала деформации стекол в процессе кристаллизации возрастает от 950° до $1200^{\circ}C$ и более.

Устойчивость стекол к деформации при кристаллизации обусловлена скоростью формирования кристаллических фаз и их количеством в целом. Высокая скорость кристаллизации способствует быстрому образованию каркаса из кристаллов и снижению деформационных свойств материала при высоких температурах. В исследуемой системе на процессы кристаллизации, по всей вероятности, оказывает влияние соотношение между SrO и Al_2O_3 . При их равном количестве или превышении Al_2O_3 над SrO при кристаллизации формируются более жаропрочные материалы.

Исследование кристаллизационной способности методом дифференциального термического анализа позволило проследить за влиянием ряда окислов на кристаллизацию стекол.

Характер экзотермических эффектов, их высота, площадь под пиком, температура их позволяет формально судить об энергии активации процесса кристаллизации. Энергия активации процесса кристаллизации обратно пропорциональна высоте экзотермического пика и повышается с увеличением температуры максимума экзотермического эффекта. Количество же выпадающей кристаллической фазы пропорционально площади под пиком теплового эффекта.

Малая интенсивность пиков экзотермических эффектов исследуемых алюмосиликатных стекол с незначительным содержанием RO (порядка $10 - 15$ мол.%) указывает на высокую энергию активации процесса кристаллизации (рис. 1). Повышенная энергия активации перегруппировки атомов таких стекол обусловлена высокой степенью ковалентности всего комплекса связей, обеспечивающей повышенную жесткость структурного каркаса.