

О ПОЛУЧЕНИИ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВАХ ШЛАКОВЫХ СТЕКОЛ С РАЗНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ГРУПП OH^{1-}

За последние годы стало известно, что во многих случаях небольшое количество примесей, в том числе и групп OH^{1-} , играет существенную роль в структуре стекол и шлаков, оказывая влияние на их технологические и физико-химические свойства [1, 2].

В настоящее время не изучено влияние групп OH^{1-} на содержание фтора и сульфидной серы, кристаллизационную способность стекол для белого шлакоситалла и внедрение их в его структуру.

Учитывая известные литературные данные о наличии в силикатах изоморфизма ионов F^{1-} и OH^{1-} вследствие близости ионных радиусов и одинаковой валентности [3], в настоящей работе изучалась возможность замены летучего катализатора фтора на группы OH^{1-}

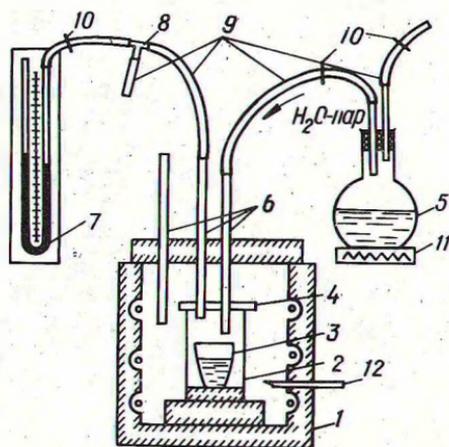


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для насыщения расплавов стекол водяным паром: 1—силитовая печь; 2—карбофрагтовый стакан; 3—корундизовый тигель; 4—шамотная крышка; 5—паробразователь; 6—корундизовые трубки; 7—водяной манометр; 8—тройник; 9—резиновые соединительные трубки; 10—металлические зажимы; 11—электропечь; 12—термомпара.

Приняв во внимание известные методы воздействия водяного пара на расплав стекла [4 - 6], мы разработали методику и создали установку (рис. 1) для получения шлаковых стекол с разным содержанием групп OH^{1-} .

Методика насыщения расплавов стекол водяным паром заключалась в следующем. Сваренное в газопламенной печи стекло измельчалось до состояния гранулята, в количестве 150 г

помещалось в корундизовый тигель (см. рис. 1,3), при температуре 1400°С загружалось в карбофраксовый стакан (2), находящийся в силитовой печи (1), накрывалось крышкой (4), подключались корундизовые трубки (6) к парообразователю (5) и водяному манометру (7) и подавался водяной пар. Для регулирования содержания групп OH^{1-} в стеклах выбиралось время насыщения: 0,5; 1; 2 и 3 ч. По истечении необходимого времени из стекломассы отливались лепешки и отжигались при 650°С.

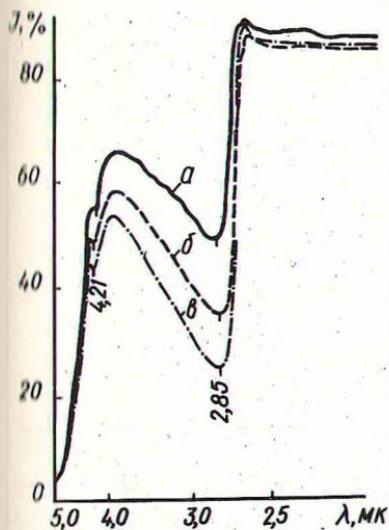


Рис. 2. Инфракрасные спектры стекол с разным содержанием групп OH^{1-} , фтора и сульфидной серы: а—стекло 3; б—стекло 7; в—стекло 8.

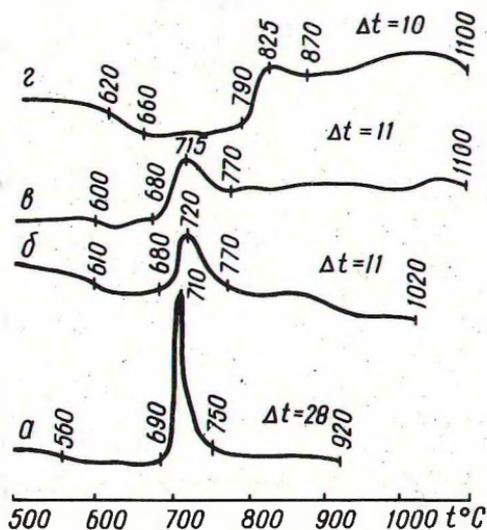


Рис. 3. Термограммы стекол: а—стекла 3; б—стекла 7; в—стекла 8; г—стекла 9.

Во время проведения эксперимента фиксировались следующие параметры: температура, время, давление водяного пара над расплавом и в печи, расход воды; производился сбор конденсата. В идентичных условиях осуществлялся эксперимент сравнения без насыщения водяным паром.

В полученных стеклах определялось содержание групп OH^{1-} методом ИК-спектроскопии [4], фтора и сульфидной серы — ускоренными методами [7, 8]. Изучалась их кристаллизационная способность методами ДТА, измерения низкотемпературной

Табл. 1. Зависимость содержания групп OH^{1-} , сульфидной

Номер стекла	Параметры режимов			
	время, ч	насыщение водяным паром	давление водяного пара, мм вод.ст.	расход воды, л
1	Исходное стекло			
2	0,5	Без насыщения	-	-
3	1	"	-	-
4	2	"	-	-
5	3	"	-	-
6	0,5	С насыщением	120	1,0
7	1	"	162	1,7
8	2	"	166	3,2
9	3	"	137	5,0

вязкости, определения фазового состава продуктов кристаллизации по двухступенчатому режиму (подъем температуры со скоростью 200 град/ч до 700 °С, выдержка 0,5 ч, подъем со скоростью 60 град/ч до 960 °С, выдержка 1 ч; студка со скоростью 60 град/ч до 400 °С, далее произвольная).

Полученные результаты (табл. 1) показывают, что содержание групп OH^{1-} в стеклах зависит от давления водяного пара над расплавом и времени насыщения. Уменьшение содержания групп OH^{1-} от $2,69 \cdot 10^{-2}$ до $1,56 \cdot 10^{-2}$ моль/л при термообработке без насыщения водяным паром объясняется обратимостью процесса растворения водяного пара в расплавах стекол [9].

Сравнение результатов содержания фтора и сульфидной серы в стеклах при насыщении водяным паром и идентичной термообработке (см. табл. 1) показало, что в первом случае происходит более интенсивное уменьшение фтора и сульфидной серы, чем во втором.

Качественный химический анализ конденсата, собранного при насыщении расплавов данных стекол водяным паром, пока-

серы и фтора в стекле от условий режима

Содержание в стекле			Характеристика конденсата	
групп ОН; $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л	F ¹⁻ , вес. %	S ²⁻ , вес. %	pH, ед.	наличие ионов F ¹⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻
-	4,10	0,190	-	-
2,69	4,10	0,152	-	-
2,68	4,03	0,144	-	-
1,67	3,97	0,088	-	-
1,56	3,62	0,072	-	-
3,43	3,57	0,152	1,8	F ¹⁻ , SO ₃ ²⁻
4,20	3,24	0,136	1,8	F ¹⁻ , SO ₃ ²⁻
5,05	2,70	0,080	1,5	F ¹⁻ , SO ₃ ²⁻
7,41	1,86	0,056	1,5	F ¹⁻ , SO ₃ ²⁻

зал наличие в конденсате ионов F¹⁻, SO₃²⁻ и кислую среду (pH = 1,5 и 1,8). Присутствие иона SO₃²⁻ в конденсате объясняется, по [10], окислением S²⁻ водяным паром до SO₂, растворением последнего в воде с образованием сернистой кислоты H₂SO₃ [11]. С фтор-ионом водяной пар образует фтористоводородную кислоту, которая обуславливает кислотность среды конденсата и наличие фтор-иона в нем.

ИК-спектры стекол, насыщенных водяным паром и термообработанных без насыщения, характеризуются основной полосой поглощения при 2,85 мк, соответствующей свободным группам OH¹⁻ (связь ≡ Si - OH) и небольшой полосой поглощения при 4,21 мк, соответствующей очень сильной мостиковой водородной связи ≡ Si - O...OH [4]. В качестве примера на рис. 2 показаны ИК-спектры стекла 3, термообработанного без насыщения водяным паром, и стекол 7 и 8 - с насыщением.

Дифференциально-термическому анализу подвергались стекла 3, 7, 8, 9 - с разным содержанием групп OH¹⁻, S²⁻ и F¹⁻ (рис. 3). Экзотермический пик при 710°С на термограмме "а" стекла 3 узкий и вытянутый. По мере увеличения содержания

групп OH^{1-} и одновременном уменьшении фтора и сульфидной серы в стеклах 7, 8 и 9 (см. табл. 1) на термограммах "б", "в" и "г" видно погасание главного экзотермического эффекта с уменьшением его интенсивности от 28 до 11⁰С и увеличением температуры на 115⁰С.

Продукты кристаллизации по двухступенчатому режиму стекол 1 - 7 имеют мелкозернистую структуру, тогда как стекло 8 дает крупнокристаллический материал, закристаллизованное стекло 9 имеет неоднородную структуру со стекловидными прослойками.

Фазовый состав продуктов кристаллизации стекол 1,3,6 - 8 представлен волластонитом ($\beta - \text{CaSiO}_3$), куспидином ($\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$), последний также обнаружен в закристаллизованных стеклах 4 и 5. Следы флюорита (CaF_2) присутствуют в закристаллизованном стекле 2, псевдоволластонита - стекле 9. Ксенолитоподобная фаза $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$ выявлена в закристаллизованных стеклах 1 - 3, 6 - 8, т.е. в стеклах, содержащих увеличенное количество групп OH^{1-} , F^{1-} и S^{2-} (см. табл.).

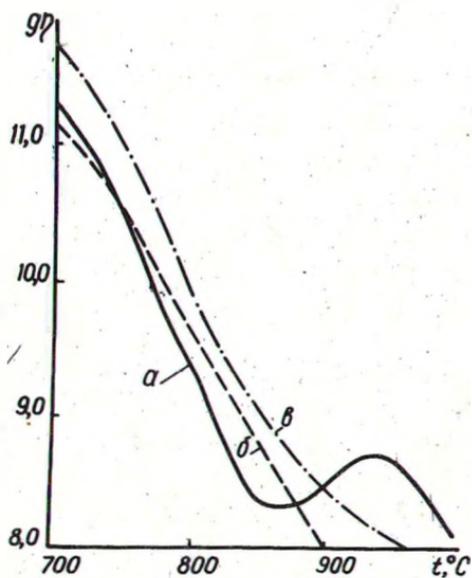


Рис. 4. Кривые низкотемпературной вязкости стекол: а—стекла 3; б—стекла 7; в—стекла 8.

Многофазность продуктов кристаллизации стекол 3,7 и 8 и различная их кристаллизационная способность подтверждаются кривыми низкотемпературной вязкости (рис.4). Кривые низкотемпературной вязкости "б" и "в" стекол 7 и 8 показывают высоковязкое течение в интервале температур 700 - 960⁰С.

Из вышеизложенного следует, что кристаллизационная способность стекол 3, 7 - 9 по мере увеличения количества групп OH^{1-} от $2,68 \cdot 10^{-2}$ до $7,41 \cdot 10^{-2}$ моль/л с одновременным уменьшением содержания F^{1-} и S^{2-} ухудшается; группы OH^{1-} не являются аналогами фтора как минерализатора.

Поверхность продуктов кристаллизации стекол 1 - 5 гладкая, 6 - 9 - покрыта выпуклостями, состоящими из стекловидной фазы и пузырей. Анализ газов в пузырях по методу ГОИ и Энса [12] показал отсутствие O_2 , SO_2 , CO_2 , H_2S и возможное наличие H_2 , N_2 , H_2O .

Ввиду того что анализируемые пузыри являются поверхностными, состав последних в соответствии с [13] не всегда может дать однозначное объяснение механизма физико-химических процессов их образования. Тем не менее полученные результаты в сочетании с литературными источниками [9, 14] дают возможность предположить следующее.

По [14], пузыри кварцевого стекла с увеличенным количеством групп OH^{1-} состоят из чистого водорода вследствие установления равновесия $\equiv \text{Si} - \text{O} \dots \text{OH} \rightleftharpoons \text{Si O}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2$. Авторы [9] не обнаружили H_2O в составе газовых пузырей в обычных производственных стеклах ни методом хроматографии, ни по падению давления в полости пузырей.

В исследуемых стеклах имеется водородная связь $\equiv \text{Si} - \text{O} \dots \text{OH}$ (см. рис. 2), разрыв которой при кристаллизации может произойти вышеуказанным путем. Следовательно, снижение кристаллизационной способности стекол с увеличенным количеством групп OH^{1-} происходит в результате возможного образования газов H_2 , N_2

В ы в о д ы

1. Разработана методика и создана установка для получения шлаковых стекол с разным содержанием групп OH^{1-} .

2. Установлено, что водяной пар в процессе насыщения расплавов шлаковых стекол, содержащих сульфидную серу и фтор совместно, взаимодействует с указанными компонентами, уменьшая их содержание; группы OH^{1-} внедряются в структуру стекол с образованием связей $\equiv \text{Si} - \text{OH}$.

3. В продуктах кристаллизации стекол с увеличенным количеством групп OH^{1-} , фтора и сульфидной серы идентифицирована ксонотлитоподобная фаза $[\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2]$. Кристаллизационная способность стекол при увеличении количества

групп OH^{1-} и одновременном уменьшении F^{1-} и S^{2-} снижается. Группы OH^{1-} не являются аналогами фтора как минерализатора кристаллизации.

Л и т е р а т у р а

1. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, 1968.
2. Чучмарев С.К., Есин О.А., Бармин А.Н. - "Изв. вузов. Черная металлургия", 1961, № 8,9.
3. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
4. Scholze H. *Glastechn. Ber.*, т.32, 1959, N4.
5. Kreide N.J. and Maklad M.S. *Journ.Americ.Cer. Soc.*, т. 52, 1969, N9.
6. Fernstermacher J.E. et.al. - *The Glass Industry*, т. 46, 1965, N9.
7. Жемела Н.А., Гнедашевская Е.С., Минаков В.А. - *Стекло. Тр. ГИС*, 1973, № 2.
8. Гнедашевская Е.С., Гладышева М.Н. - "Стекло и керамика", 1973, № 7.
9. Панкова Н.А., Левитин Л.Я. - *Стекло. Тр. ГИС*, 1971, № 1.
10. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М., 1971.
11. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М., 1962.
12. Славянский В.Т. Газы в стекле. М., 1957.
13. Панкова Н.А., Варламова Л.К., Барашкова Т.А. - *Стекло. Тр. ГИС*, 1969, № 1.
14. Bell H. et. al. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1962.

Н.Н. Ермоленко, З.Ф. Манченко

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{Li}_2\text{O}$

Проведено исследование стеклообразования, кристаллизационных и других свойств стекол пятикомпонентной системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{Li}_2\text{O}$ с постоянным содержанием TiO_2 и Li_2O , равным 5 мол. %.

Титансодержащая литиевоалюмосиликатная система в настоящее время изучается отечественными и зарубежными исследователями. В ней с помощью небольших добавок катализаторов кристаллизации синтезируются ситаллы с низким тепловым расширением. В качестве катализаторов одними авторами предлагаются только TiO_2 [1 - 7], другими - ZrO_2 или P_2O_5