

РАЗДЕЛ П. СИТАЛЛЫ

Л.А. Жунина

О РОЛИ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ И ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СТЕКЛА И СИТАЛЛА

Одним из руководящих принципов современного материаловедения является получение материалов с наперед заданными свойствами. Это определяет необходимость использования внутренних резервов, и в частности технологии в ряду состав → структура → свойство материала с целью более полной реализации потенциальных возможностей этого рода, а также разработки и углубления физико-химических и технологических основ направленного структурообразования. Здесь важная роль отводится поиску новых технологических решений, которые позволяют интенсифицировать процессы структурообразования при изготовлении изделий, придавая им новые свойства, или повышении основных качественных показателей для известных материалов [1, 2].

Значительная роль в формировании структуры и управлении свойствами стекол и ситаллов в определенных пределах, кроме тепловой истории процесса и других известных факторов [3, 4], принадлежит газообразной фазе [1, 2], действие которой на разных этапах процесса протекает по-разному и проявляется в комплексном весьма сложном влиянии [1, 2]. В зависимости от условий технологии и требуемых конечных свойств материала действие газообразной среды оказывает существенное влияние на окислительно-восстановительный потенциал системы, формирование структуры и изменение свойств конечного продукта, а также в ряде случаев определяет направление всего процесса [1, 2].

Поэтому газообразная фаза может явиться одной из действенных мер по реализации направленного структурообразования и по приданию требуемых свойств стеклу, ситаллу, силикатному материалу [1-4].

Газообразная фаза в процессе структурообразования может оказывать каталитическое действие, определять кинетику газовой выделения, проявляться как физико-химический фактор, влияющий на адсорбционные и реологические свойства формирующегося материала, и как динамический фактор формирования структуры.

Все эти процессы очень сложны. Они связаны с поверхностными явлениями, окислительно-восстановительными реакциями, газовой выделением, растворением газов в стекле, парциальным давлением, катализом, адсорбцией, диффузией, изменением координации катионов и характером структурных группировок в стекле, изменением характера и величин связей в стекле, а также другими явлениями, определяющими ход структурообразования и конечные свойства материала [1-11].

Влияние окислительно-восстановительного потенциала на структуру и свойства расплава, стекла, ситалла подчиняется теории кислот и оснований [5-7]. Понятие кислотность-основность представляет собой в настоящее время значительный интерес, так как определяет координационное состояние катионов, характер структурных комплексов, степень активности кислорода, его концентрацию в расплаве и стекле, практически все свойства расплава и стекла и в известной мере его строение и структуру.

Согласно ионной теории строения силикатного расплава [5], в нем содержатся ионы различного вида, характера, структуры, сложности, а также свободные катионы, сложные анионы, непрерывно взаимодействующие между собой в зависимости от их структурно-химических, энергетических, кристаллохимических особенностей и внешних условий. В связи с особенностями строения силикатных расплавов они рассматриваются как ионные жидкости, в которых сочетаются свойства полупроводников, полимеров и ионных жидкостей.

Ведущая роль в этих сложных процессах принадлежит кислороду, из которого в основном состоят оксидные расплавы и стекла и за который идет "борьба" между составляющими их компонентами. Поэтому в зависимости от характера среды синтеза стекла стекольный расплав по-разному насыщается кислородом и по-разному происходит его перераспределение между конкурирующими структурными единицами стекла [5-7].

Энергетическое состояние кислорода, в первую очередь (в большей степени, чем его концентрация) как общего иона всей системы, испытывает воздействие электрических полей всех ка-

тионов системы [5]. Таким образом, ответственным за степень основности или кислотности системы является не только концентрация свободных ионов кислорода, но главным образом их активность. Основность окисного расплава тем выше, чем больше концентрация ионов кислорода, не входящих в кремнекислородные комплексы. Окислы с преимущественно ионным характером связи легче отщепляют ионы кислорода (в результате невысокой силы связи $Me-O$), чем окислы с преимущественно ковалентным типом связи. При этом решающую роль играют два основных фактора: сила поля катиона и его координационное число [5-7].

В этом сложном механизме перестроек в стекольном расплаве существенна роль окислительно-восстановительных условий синтеза стекла, так как в зависимости от этого наблюдается разная степень насыщения расплава кислородом и изменяется его распределение между конкурирующими структурными единицами расплава. Последнее в дальнейшем влияет на свойства стекла и ситалла, полученного на его основе [3, 4].

Роль газовой среды в процессе образования поверхностного слоя [8-11] особенно важна при вхождении в состав стекла или ситалла элементов переменной валентности [3, 4]. Известно [11], что большинство свойств твердого тела являются свойствами массивного вещества. Однако практически в реальных условиях отсутствуют абсолютно чистые поверхности твердых тел. Форма и степень проявления влияния среды на механические свойства тел зависят от многих факторов: характера молекулярных взаимодействий в твердом теле и на границе его со средой; микроструктуры твердого тела (строения границ зерен, распределения дислокаций и других дефектов); кинетических условий деформации и разрушения (температуры и скорости деформации, интенсивности и характера напряженного состояния); продолжительности контакта со средой и других [9]. Природа этого явления заключается в изменении поверхностной энергии твердого тела на границе раздела фаз [8-11].

Установлено [8], что при определенном воздействии газовой среды образуется мономолекулярный слой, который является более активным, чем внутренних. Состав его отличается от состава основной массы и представляет собой микрофазу с наличием дефектов в структуре. Поверхностные слои имеют специфическое строение, структуру и химизм, отличающиеся от обычных соединений и твердых растворов [8].

Существенна роль поверхности структурных и других элементов внутри твердого тела [4, 8-11]. Растворенные в твердом теле примеси, подобно адсорбции газов и паров поверхностью тел, претерпевают внутреннюю адсорбцию поверхностью частиц и пор в межкристаллических и межблочных прослойках и образуют также микрофазы мономолекулярного типа, промежуточные метастабильные соединения с последующим переходом этих соединений при благоприятных условиях в стабильные фазы, твердофазовые продукты и другие образования [8-11].

Особенно поверхностные явления важны при кристаллизации стекла [3, 4]. Свободная поверхностная энергия — важная термодинамическая характеристика, величина которой определяет протекание многих процессов, и в частности кристаллизации. Вероятность образования зародышей новой фазы при фазовых переходах кристаллов зависит от того, могут ли зародыши увеличиться до критических размеров. Росту же зародышей главным образом препятствует общее увеличение свободной энергии за счет их поверхностной энергии [11].

Поверхностная энергия является также определяющим фактором во всех процессах и явлениях, связанных со смачиванием [11], что в значительной степени определяет кристаллизационные процессы в стекле.

Природа процесса адсорбции и адсорбционного слоя является фундаментальной проблемой гетерогенного катализа [11]. Адсорбционный атом способен ионизироваться вследствие обмена зарядом с твердым телом; при этом адсорбционная частица может быть положительно или отрицательно заряженной в зависимости от величины энергетического барьера между адсорбированным атомом и твердым телом [11].

Краткий перечень явлений, связанных с окислительно-восстановительными и поверхностными процессами, свидетельствует об огромной их сложности [1-11] и необходимости учитывать эти факторы при проведении и обработке экспериментальных данных.

Нами на нескольких конкретных примерах показано влияние характера среды на свойства стекол пироксеновых составов и продуктов их кристаллизации [12-21].

На примере получения пироксенового шлакоситалла на основе гранулированных высококальциевых доменных шлаков совместно с С.Е. Баранцевой [12] показано что кристаллизационные процессы шлакосодержащего стекла одного и того же состава, синтезированного в окислительных условиях, протекают

более интенсивно, чем стекла, полученного в нейтральных условиях (см. рис. 1) [3]. При этом более плотная однородная структура продуктов кристаллизации стекла и более высокие показатели их свойств имеют место для образцов, полученных в окислительных условиях, по сравнению с образцами, полученными в нейтральных условиях (см. рис. 2) [3, 13-15].

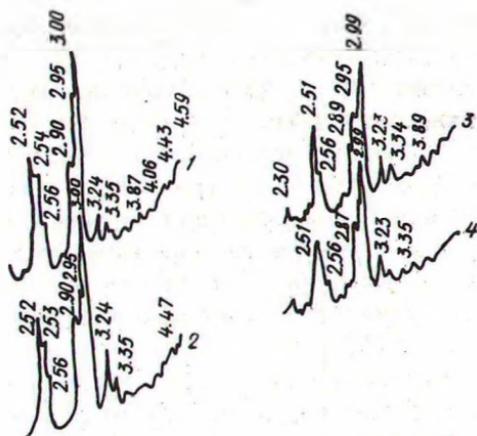


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов термообработки стекла, полученного на основе высококальциевых доменных шлаков в окислительных (1, 2) и нейтральных (3, 4) условиях синтеза.

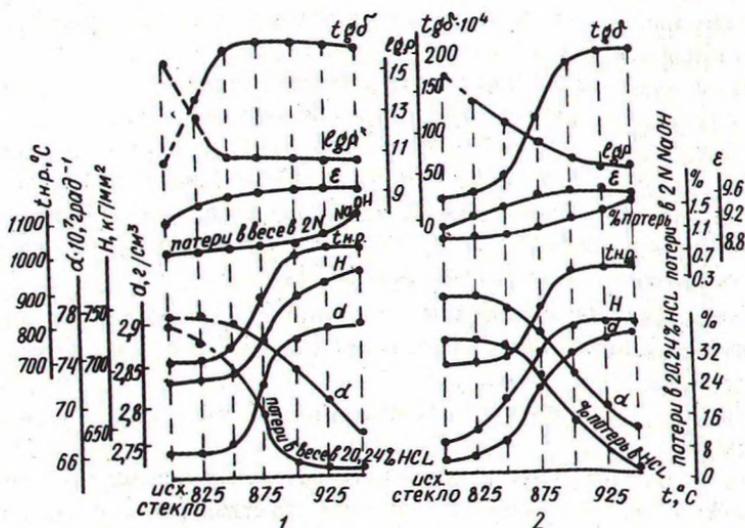


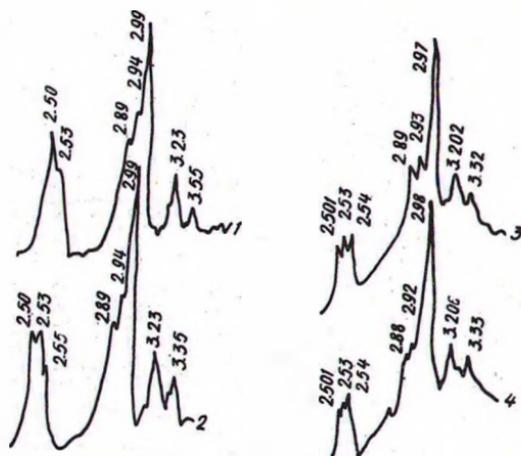
Рис. 2. Свойства продуктов термообработки стекла, полученного на основе высококальциевых шлаков в окислительных (1) и нейтральных (2) условиях синтеза.

Это объясняется тем, что в окислительных условиях синтеза стекла происходит окисление S^{2-} и удаление ее из сферы стекла в виде SO_2 [4]. При этом железо в процессе окисле-

ния в виде FeO_2 и Fe_2O_3 входит в состав легкокристаллизующихся хромжелезистых шпинелидов, являющихся активными стимуляторами кристаллизации стекол пироксеновых составов [3].

В слабовосстановительных или нейтральных условиях синтеза стекла S^{2-} сохраняется, что приводит к выделению сульфидов в виде самостоятельной фазы [4], ограничивающей выделение железистых шпинелидов. В результате кристаллизация пироксеновой фазы ослабляется [3]. Это приводит к понижению показателей свойств и ухудшению структуры образцов (см. рис. 1, 2) [3, 13-15].

Рис. 3. Рентгенограммы продуктов термобработки стекла, полученного на основе высокомагниевого шлака в окислительных (1, 2) и восстановительных (3, 4) условиях синтеза.



Аналогичная картина получена при исследованиях высокомагнезиальных гранулированных доменных шлаков, проведенных совместно с Ю.М. Костюниным [16, 17] с целью получения на их основе шлакоситаллов. Кристаллизация стекол (рис. 3) протекает более интенсивно при его синтезе в окислительных условиях, чем при восстановительных, по той же причине, что и в вышеуказанном случае [3, 13-15]. Свойства продуктов кристаллизации стекол, полученных в окислительных условиях, имеют более высокие значения, чем образцов, полученных в восстановительных условиях. Структура образцов в первом случае более плотная и однородная, чем во втором.

Проведенное исследование показало (см. рис. 1-3), что для получения шлакоситаллов на основе высококальциевых [3, 12-15] и высокомагниевого [16, 17] доменных шлаков синтез стекла следует вести в окислительной среде с целью создания благоприятных условий для кристаллизации шпинелидов и пироксенов [3].

Совместно с Л.Г. Дашинским [18, 19] нами проведено исследование влияния характера газовой среды (при варке стекла) на кристаллизационные (рис. 4) и другие свойства стекол, синтезированных на основе высокожелезистых шлаков медеплавильных производств с целью получения на их основе шлакосталлов.

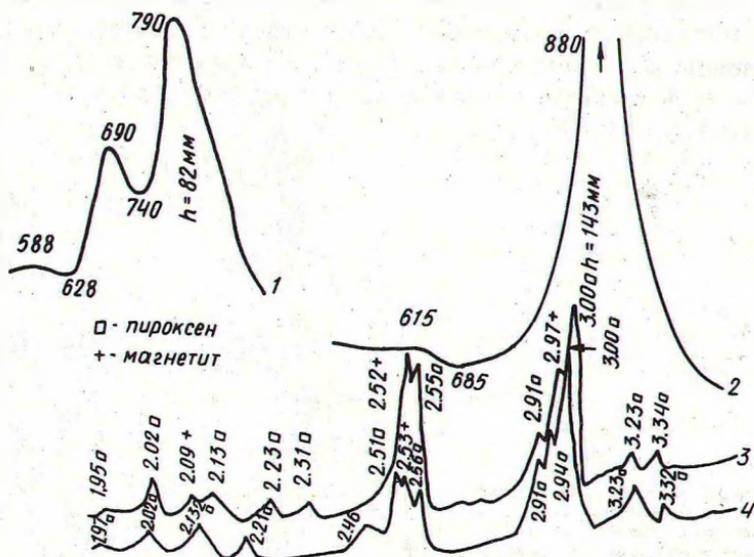


Рис. 4. Термо- и рентгенограммы стекла и продуктов его кристаллизации, полученного на основе высокожелезистых шлаков при окислительных (1,3) и нейтральных (2,4) условиях синтеза.

Установлено, что в зависимости от характера газовой среды существенно изменяется ход минералообразования (см. рис. 4) и интенсивность кристаллизационного процесса стекла. Стекла, синтезированные в окислительных условиях, объемно кристаллизуются при более низких температурах (на 90–130°С ниже), чем стекла, сваренные в нейтральных условиях.

По данным ДТА (см. рис. 4), у стекол, сваренных в окислительных условиях, имеется два экзоэффекта. Это свидетельствует о выделении двух фаз – кубического шпинелида типа магнетита (Fe_3O_4) и цепочечного пироксена со структурой геденбергитдиоксидового твердого раствора типа $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ – $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})(\text{Si}_2\text{O}_6)$, что подтверждают результаты рентгенофазового анализа продуктов кристаллизации стекла.

Стекла, синтезированные в нейтральных условиях, в процессе кристаллизации образуют один экзоэффект большей площади. Это указывает на выделение одной фазы (см. рис. 4). Однако, по данным рентгенофазового анализа, фиксируется также магнетит и пироксен диоксид-геденбергитового ряда, по-видимому, с преобладанием железистой составляющей.

Характер рентгенограмм (дуплеты и триплеты) свидетельствует о том, что между магнетитом и пироксеном протекают реакции в твердых фазах с образованием твердых растворов сложного состава (см. рис. 4). Это согласуется с [3].

Установлено (см. рис. 4), что для получения шлакоситаллов на основе шлаков медеплавильных производств [18, 19] стекла следует синтезировать в окислительных условиях, обеспечивающих более низкотемпературное протекание кристаллизационного процесса стекла, однородную, плотную структуру продуктов его кристаллизации и более высокие показатели их свойств.

При исследовании оловосодержащих стекол пироксеновых составов совместно с А.К. Бабосовой и Г.Г. Скрипки [20, 21] установлено, что восстановительные условия синтеза стекла способствуют преимущественному образованию структурных группировок $[\text{SnO}_4]$, составляющих анионную сферу стекла. При этом растворяется в стекле до 5-7 мол. % SnO_2 . Эти стекла даже со стимуляторами почти не кристаллизуются.

При окислительных условиях образуются преимущественно структурные группировки $[\text{SnO}_6]$, составляющие катионную часть стекла; степень растворимости SnO_2 снижается до 3 мол.%; кристаллизационная способность стекла несколько интенсифицируется [20, 21].

По-видимому, олово, будучи сильнейшим восстановителем, переводит в анионную сферу (уменьшает координацию) и другие структурные комплексы стекла. В результате оловосодержащие составы почти не кристаллизуются [20, 21].

В зависимости от степени растворимости олова в стекле изменяются его физико-химические свойства (см. рис. 5). Стекла, синтезированные в восстановительных условиях, в результате большой растворимости в них олова имеют более высокие показатели свойств, чем стекла, полученные в окислительных условиях. Поэтому оловосодержащие стекла целесообразно варить при восстановительных условиях [20, 21].

Таким образом, на основе краткого анализа обзора литературы и экспериментальных исследований, проведенных на примере различных видов стекол пироксеновых составов и продук-

тов их кристаллизации, показано (см. рис. 1–5), что характер окислительно–восстановительного потенциала, создаваемый газовой средой при варке стекла, существенно влияет на их кристаллизационные и физико–химические свойства и структуру, а также на фазовый состав и ход минералообразования в процессе кристаллизации.

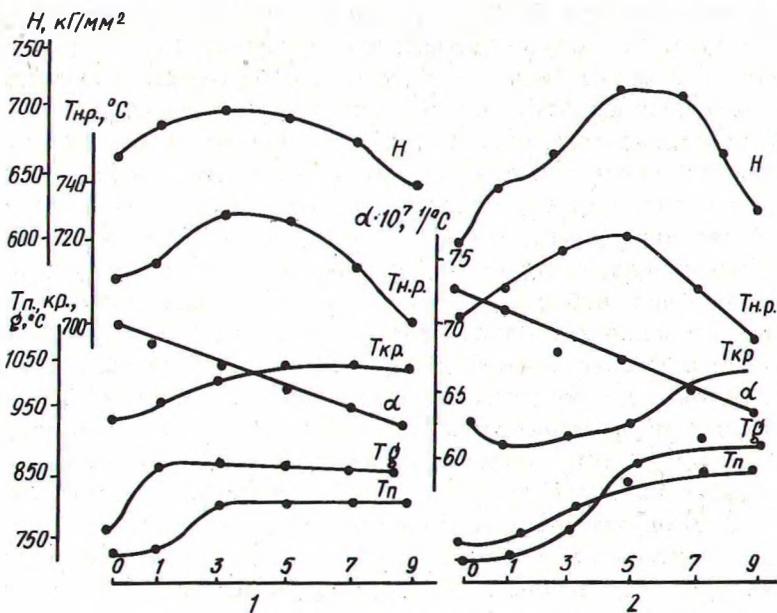


Рис. 5. Свойства оловосодержащего стекла при окислительных (1) и восстановительных (2) условиях синтеза.

Газовая среда может являться действенным технологическим фактором в процессе направленного минералообразования на разных этапах получения ситаллов, а также определять в известной мере свойства стекол, содержащих элементы переменной валентности. Поэтому при синтезе стекол и получении ситаллов этот фактор необходимо учитывать.

Л и т е р а т у р а

1. Влияние газовой среды на химические реакции в производстве силикатных материалов. Тез. докл. Всесоюзн. совещ. Вильнюс, 1974.
2. Окислительно–восстановительные процессы в силикатных системах. Матер. научн. конф. Вильнюс, 1968.
3. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксено-

вые ситаллы. Минск, 1974. 4. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970. 5. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов, ч. II. М., 1966. 6. Шварцман Л.А., Томилин И.А. - В сб.: Вопросы шлакопереработки. Челябинск, 1960. 7. Малкин В.И.-Сб. Вопросы шлакопереработки. Челябинск, 1960. 8. Химия и технология силикатов. XI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. и сообщ. М., 1975. 9. Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Тез. докл. четвертой Всесоюзн. конф. Кишинев, 1968. 10. Физическая химия поверхностных явлений в расплавах. Сб. Киев, 1971. 11. Хенней Н. Химия твердого тела. М., 1971. 12. Жунина Л.А., Баранцева С.Е., Костюнин Ю.М. Авт. свид. № 391073 от 10.05.71. 13. Жунина Л.А., Баранцева С.Е., Костюнин Ю.М. - Всесоюзн. семинар по теории и практике производства камнелитных труб. Тез. докл. Чимкент, 1970. 14. Жунина Л.А., Костюнин Ю.М., Баранцева С.Е. Влияние окислительно-восстановительных условий варки на свойства шлако-ситалла. Техн. информ. Сер. "Стекольная промышленность", ВНИИЭСМ, вып. 1. М., 1972, 19-23. 15. Баранцева С.Е. и др. - В сб.: Теория и практика производства камнелитных труб. Алма-Ата, 1972. 16. Костюнин Ю.М. и др. Разработка режима ситаллизации шлакосодержащих стекол на основе магнезиального доменного шлака. - "Стекло и керамика", № 8, 1975, 16-18. 17. Костюнин Ю.М. и др. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974. 18. Жунина Л.А. и др. Влияние газовой среды на химические реакции в производстве силикатных материалов. Тез. докл. Всесоюзн. совещ. Вильнюс, 1974. 19. Дашинский Л.Г. и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 4. Минск, 1975. 20. Жунина Л.А. и др. - В сб.: Стекло, ситаллы, силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974. 21. Жунина Л.А., Бабосова А.К., Скрипко Г.Г. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 4. Минск, 1975.