

Лилеев И.С., Получение силикатов лантана. - ЖНХ, 1964, 9, №5, с. 925-930. 5. Айлер Р.К. Коллоидная химия кремнезема и силикатов. М., 1959, с. 175-177. 6. Методы изучения осадочных пород. М., 1957, 2, с. 63-65.

УДК 661.536

В.М.Ступенева, А.А.Челноков

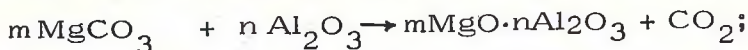
ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ШИХТЫ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$

В работах [1-4] изложены результаты исследований структурных превращений в стекле системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ в зависимости от термообработок. Более полные сведения о процессе кристаллизации стекла можно получить лишь при исследовании явлений, протекающих в расплаве и кристаллизующемся стекле в тесной связи с процессами, происходящими в нагреваемой шихте [5]. Для исследования шихты приготавливались из реактивов: песок, Al_2O_3 , TiO_2 , MgCO_3 и CaCO_3 (квалификации "х.ч." и "ч.д.а.").

Нами проведено термогравиметрическое исследование шихты оптимального состава системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ на дериватографе системы Паулик и Эрдей производства ВНР. Нагрев образца проводили со средней скоростью 11 град/мин. Одновременно регистрировались температура образца (Т), разность температур образца и эталона (ДТА), изменение массы исследуемого вещества (ТГ) и скорость изменения массы образца (ДТГ). Все кривые записывались одновременно на одном листе бумаги (рис. 1).

При температуре 140°C происходит удаление сорбированной влаги шихты. Дальнейшее нагревание сопровождается удалением кристаллизационной воды. Максимальные скорости удаления воды наблюдаются при температурах 220 и 300°C . Содержание общей влаги в шихте составляет 1,05%. В интервале $300\text{-}460^\circ\text{C}$ на линии ДТА появляется максимум, что связано с изменением теплопроводности образца при повышении температуры. При температуре 460°C начинается процесс диссоциации карбоната магния. На этой стадии выделяется 36,5% углекислого газа от общего его количества в этом соединении. Скорость разложения карбоната магния максимальна при 508°C . Повышение температуры образца сопровождается дальнейшей

потерей массы, что объясняется взаимодействием карбоната магния с кремнеземом и окисью алюминия по реакциям [6]:



По этим реакциям выделяется 63,5% углекислого газа, связанного в карбонате магния.

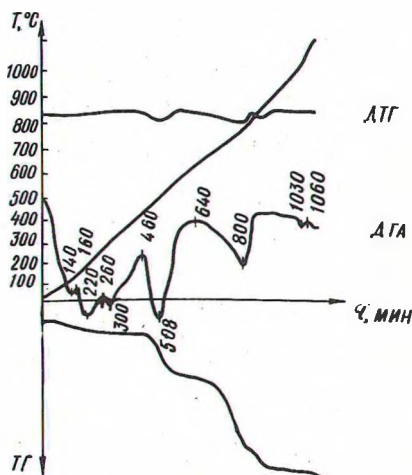


Рис. 1. Дериватограмма состава 17/102 системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$.

Дальнейший подъем температуры приводит к разложению карбоната кальция. Скорость диссоциации последнего максимальна при 800°C , хотя по справочным данным карбонат кальция разлагается при 825°C . Наши данные хорошо согласуются с результатами исследования И.Д.Тыкачинского и С.П. Обидиной [6], которые при изучении поведения смеси $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$ также установили разложение карбоната при более низких температурах. Это явление они объясняют взаимодействием составляющих шихты с карбонатом кальция. При разложении карбоната кальция выделяется весь углекислый газ, связанный в карбонатах. Найденное количество углекислого газа 1,85%, полученного от разложения карбоната кальция, хорошо согласуется с теоретически рассчитанным. Дальнейшее повышение температуры образца идет без потери массы. При 1030°C наблюдается небольшой эндотермический эффект, связанный, по-видимому, с протеканием процессов твердофазовых реакций. Рентгенофазовый анализ шихты, прокаленной при температурах 1100 и 1300°C (рис. 2), показал, что в ней, как и в стекле, прошедшем 2-ступенчатую термообработку, имеются

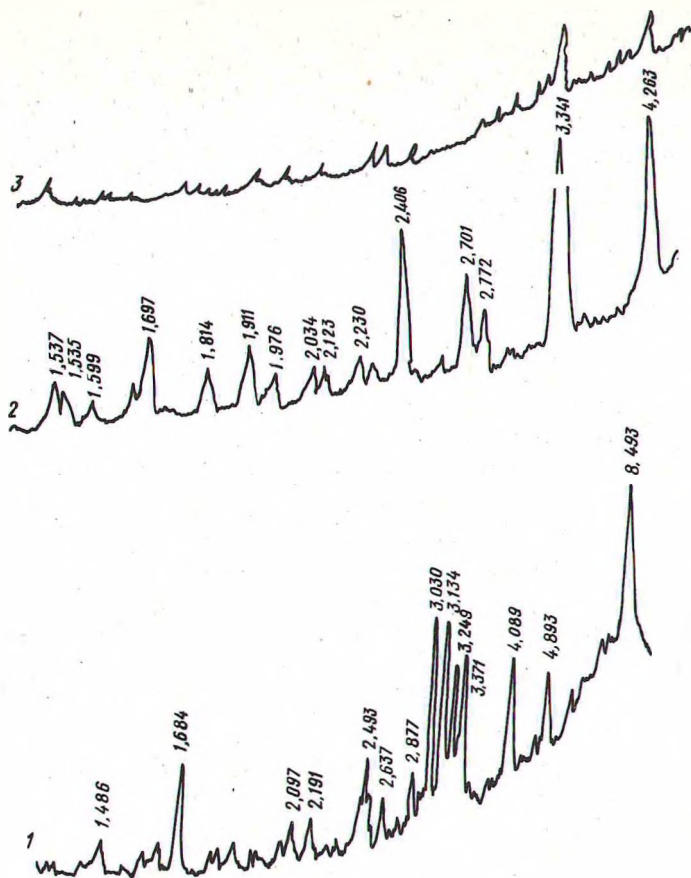


Рис. 2. Дифрактограммы состава 17/102: 1 — стекла, прошедшего термообработку по режиму 725° (4 ч) — 1125° (2 ч); 2, 3 — шихт, прокаленных при 1100 и 1300°C соответственно.

кристаллические образования магнизиальных титанатов и дититанатов (межплоскостные расстояния: $1,814; 2,191; 2,701 \text{ \AA}$), рутила ($1,486; 1,684; 1,697; 2,191; 2,230; 3,249 \text{ \AA}$) и кордиерита ($1,599; 1,684; 1,697; 2,123; 2,493; 2,877; 3,030; 3,134; 3,341; 3,371; 4,089; 4,263; 4,893; 8,493 \text{ \AA}$).

Дальнейшее повышение температуры от 1300 до 1500°C приводит к разрушению кристаллических соединений, возникших в шихте. Однако, вероятно, полное разрушение не наступает даже при 1500°C , о чем свидетельствует наличие аналогичных полос поглощения на ИК-спектрах исходного стекла, полученного при 1500°C и закристаллизованного по двухступенчатым

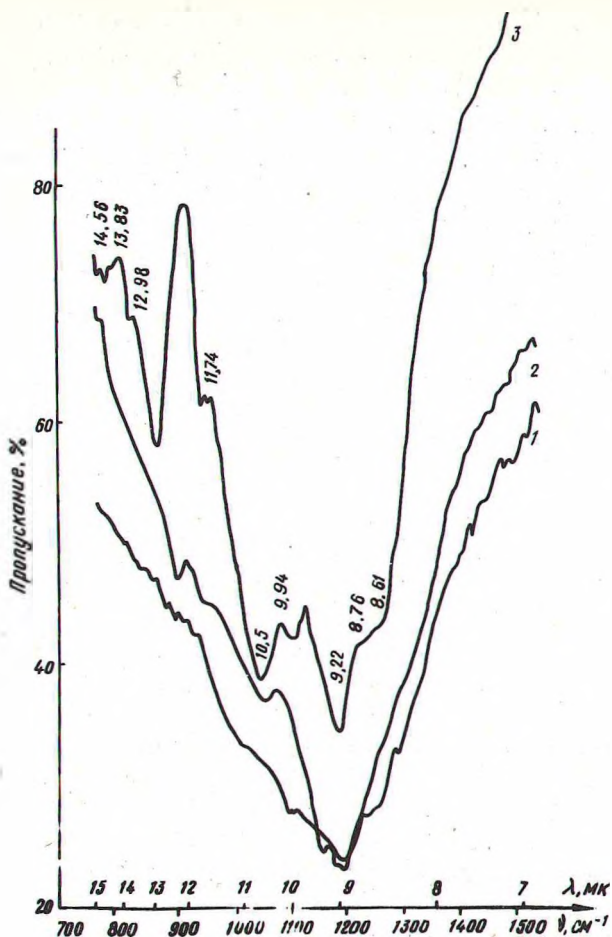


Рис. 3. Инфракрасные спектры пропускания: 1 — исходного стекла; 2, 3 — стекло, прошедших термообработку по режимам: 725° (4 ч) — 900° (2 ч) и 725° (4 ч) — 1125° (4 ч) соответственно.

режимам, в котором в виде первых кристаллических фаз выпадают алюмомагниево-титанаты, магниезиальные титанаты и дититанаты, а также кварцеподобные твердые растворы (рис.3). По-видимому, прочность связей в структурных группировках, сформировавшихся в процессе нагревания шихты до 1500° С, оказывается сильнее стремления системы перейти в гомогенное состояние. Вполне возможно, что в расплаве, помимо остатков структур шихтного происхождения, существуют и аналогичные группировки, образовавшиеся в процессе охлаждения расплава.

Известно, что в стекле при температуре выше температуры ликвидуса возможны образования флуктуационного характера, ближний порядок которых то нарушается вследствие их распада, то восстанавливается. При приближении температуры расплава к температуре ликвидуса растут количество, размеры и упорядоченность флуктуационных группировок [7]. Следовательно, при охлаждении расплава состава $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ идет процесс развития титанатовых и кварцеподобных группировок.

Таким образом, первичные кристаллические фазы образуются в процессе твердофазных реакций при нагревании шихты одновременно даже при температуре варки стекла. Вследствие этого можно предположить о наличии в расплаве n -групп, обладающих такими же химическими связями, как и последующие кристаллические фазы.

Л и т е р а т у р а

1. Ступенева В.М., Ермоленко Н.Н. Исследование влияния тепловой обработки на структуру стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$ методом инфракрасной спектроскопии. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 1. Минск, 1970, с.118-123.
2. Ступенева В.М., Ермоленко Н.Н. Формирование кристаллических фаз при кристаллизации стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. - В сб.: Производство и исследование стекол и силикатных материалов. М., 1969, с.21-27.
3. Ермоленко Н.Н., Ступенева В.М., Дятлова Е.М. Влияние температурных режимов кристаллизации на минералообразование при охлаждении и нагреве стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1973.
5. Флоринская В.А. Исследование структуры натриево-силикатных стекол методом инфракрасной спектроскопии. Автореф. докт. дис. Минск, 1966.
6. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, 1968, с.134.
7. Ботвинкин О.К., Запорожский А.Н. Кварцевое стекло. М., 1965.