

в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавкой TiO_2 - В сб.: Стекло. М., 1963. 9. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1972. 10. Index to the x-ray refraction Powder Data Till, ASTM, 1962.

УДК 666.117.9.038.8.046

И.Н. Одельская

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Одним из важнейших свойств ситаллов, обуславливающих возможность их применения в различных областях техники, является химическая устойчивость [1]. На основе экспериментальных исследований, проведенных нами ранее [2], разработан состав цинксодержащего стекла, пригодного для получения ситалла с повышенными термохимическими свойствами.

Настоящая работа посвящена исследованию щелочеустойчивости цинксодержащего стекла и продуктов его термообработки в интервале температур $750-1050^{\circ}C$ с шагом варьирования $100^{\circ}C$.

Химическую устойчивость по отношению к 1 н NaOH определяли порошковым методом [2, 3]. Фракции зерен $0,5-0,25$ мм испытывали в 1 н NaOH кипячением в течение 1 ч. Химическую устойчивость характеризовали потери массы навески (в %). Содержание ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} и Si^{4+} в фильтрах определяли химическим анализом [3, 4]. Рассмотрение и интерпретация полученных данных проводились в сочетании с результатами электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов.

Как показали исследования, химическая устойчивость образцов к 1 н NaOH по мере повышения температуры термообработки от 750 до $1050^{\circ}C$ равномерно увеличивается; при этом потери массы снижаются от 1,35 до 0,5% (рис. 1). Электронно-микроскопические снимки исходного закаленного стекла обнаруживают микронеоднородную структуру (рис. 2). В исходном стекле, по-видимому, менее устойчивая фаза матрицы, обогащенная окислами MgO и ZnO , не защищена высококремнеземистой фазой, заключенной в микрообласти. В результате происходит усиленное разрушение стекла [5]. В

фильтрах обнаружено достаточно большое количество ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Si^{4+} и Al^{3+} (рис. 3), что подтверждает сделанное предположение.

Термообработка исходного стекла при $750^{\circ}C$ усиливает структурную неоднородность стекла, очевидно, ликвационного

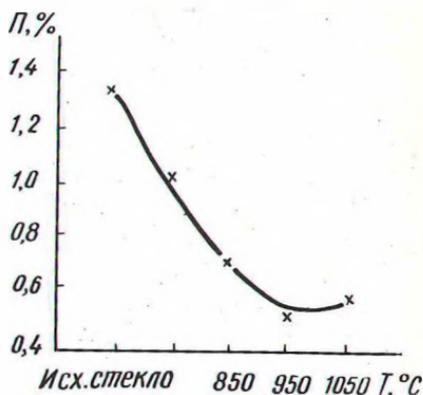


Рис. 1. Изменение щелочестойкости стекла в процессе его термообработки.

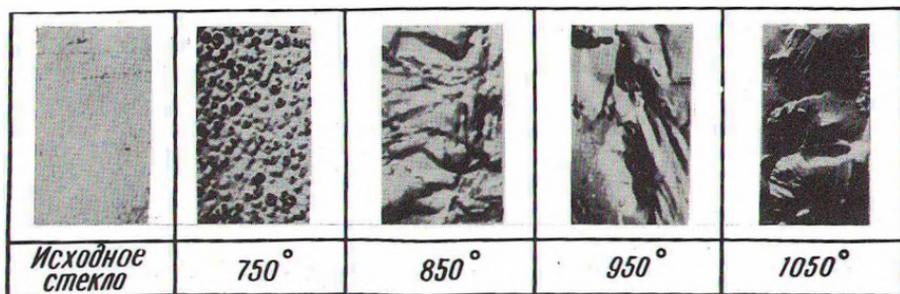


Рис. 2. Электронные снимки исходного стекла и продуктов его термообработки: 1 — исходное стекло; 2 — $750^{\circ}C$; 3 — $850^{\circ}C$; 4 — $950^{\circ}C$; 5 — $1050^{\circ}C$.

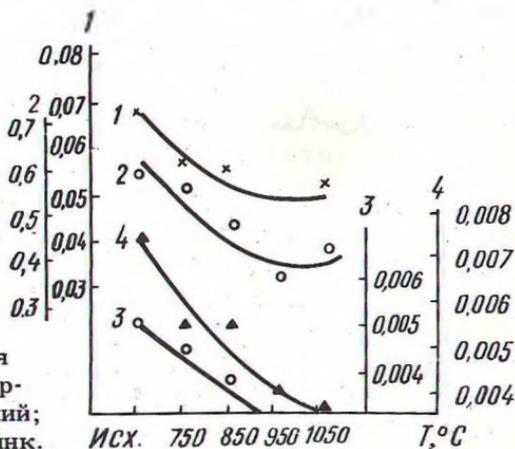


Рис. 3. Изменение содержания ионов в фильтрах в процессе термообработки стекла: 1 — алюминий; 2 — кремний; 3 — магний; 4 — цинк.

характера [6]. Электронно-микроскопические снимки обнаруживают ярко выраженную каплевидную ликвацию стекла (см. рис. 2). Однако стекло при этом остается рентгеноаморфным (рис. 4). Термообработка стекла при 750°C вызывает увеличение ликвационных капель, вероятно, обогащенных MgO и ZnO. При этом происходит блокировка менее устойчивой фазы высококремнеземистой матрицей. В результате таких структурных перестроек, связанных с изменением ликвационной структуры [6], увеличивается химическая устойчивость образцов - потери массы снижаются от 1,35 до 1,0% (см. рис. 1). При этом в фильтрах наблюдается уменьшение содержания ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Si^{4+} и Al^{3+} (см. рис. 3).

Увеличение температуры термообработки до 800-850°C вызывает интенсивную кристаллизацию стекла (см. рис. 4). При этом электронные снимки обнаруживают наличие кристаллических образований в образце (см. рис. 2). Рентгенофазовый анализ (см. рис. 4) показывает наличие двух кристаллических фаз

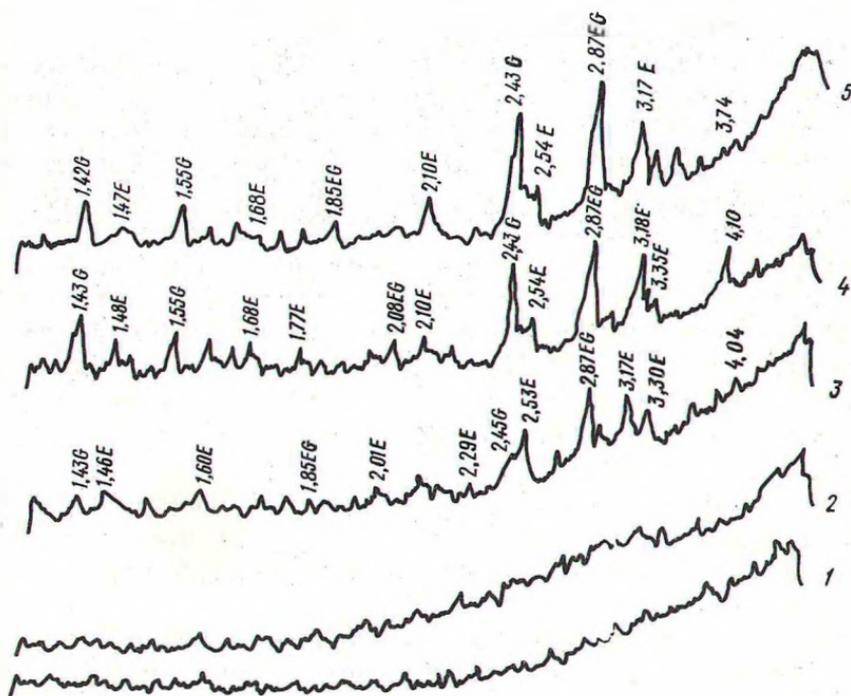


Рис. 4. Рентгенограммы исходного стекла и продуктов его термообработки: E - $MgSiO_3$; G - $ZnAl_2O_4$. Обозначения температурных позиций см. на рис. 2.

энстатита (3,16; 2,86; 2,46 Å) и ганита (1,43; 2,44; 287 Å). Выделение этих химически устойчивых фаз [7, 8] повышает химическую устойчивость образцов (см. рис. 1). Можно полагать, что ликвационные капли, обогащенные MgO и ZnO, кристаллизуются ранее матрицы, поскольку энстатит и ганит относятся к легко кристаллизующимся фазам [9].

Дальнейшее повышение температуры термообработки стекла до 950°C увеличивает интенсивность кристаллизационного процесса, что способствует образованию плотной, однородной структуры образца (размер кристаллов 0,5–0,2 мкм, рис. 2). При этом наблюдаются минимальные потери массы (0,5%), что свидетельствует о почти полной завершенности процесса кристаллизации стекла. На рентгенограммах отмечается увеличение интенсивности основных пиков энстатита и ганита (см. рис. 4).

При увеличении химической устойчивости образца, обработанного при 950°C, одновременно отмечается минимальное количество ионов Si^{4+} и Al^{3+} в фильтратах (см. рис. 3), что свидетельствует об участии окислов Al_2O_3 и SiO_2 в формировании кристаллических фаз энстатита и ганита.

Вероятно, ответственной за переход ионов в фильтрат является остаточная стеклофаза. Практическое отсутствие ионов Mg^{2+} и Zn^{2+} в фильтрате свидетельствует о том, что они активно участвуют в формировании кристаллических фаз энстатита и ганита [6].

Термообработка стекла до 1050°C (см. рис. 1) приводит к некоторому снижению щелочестойкости образцов (0,6%) по сравнению с образцами, обработанными при 950°C, что, вероятно, связано с кристаллохимическим распадом твердых растворов энстатита [10, 11] и ганита [9], а также ростом кристаллов до 0,8–1,0 мкм (см. рис. 2). Это подтверждается некоторым увеличением концентрации ионов Al^{3+} и Si^{4+} в растворе (см. рис. 3).

Рентгенофазовый анализ (см. рис. 4) показывает, что кристаллизация стекла при 1050°C протекает с достаточной активностью с образованием тех же кристаллических фаз – энстатита и ганита.

Проведенное исследование подтвердило, что путем направленных ликвации и кристаллизации можно управлять в известной мере химической устойчивостью ситалла.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Одельская И.Н., Врубель А.А. Технологические и крис-

таллизационные свойства стекол, полученных на основе системы $ZnO-MgO-SiO_2$. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, с. 95. 3. Гришина Н.П. и др. Применение метода экстрагирования для исследования цинксодержащих пироксеновых составов стекол. Методы исследования свойств стекол. Техн. информация, ВНИИЭСМ М., 1970, с.17. 4. Гришина Н.П., Врубель А.А., Одельская И.Н. Комплексное исследование химической устойчивости стекла в системе $SiO_2-CaO-Al_2O_3-TiO_2-MgO-ZnO-Na_2O$ и продуктов его кристаллизации. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, с.199. 5. Варгин В.В., Иванов В.В.; Мишель В.Э. Кислотостойкость малощелочных цинкалюмосиликатных стекол. - ЖПХ АН СССР, 1973, XL У1, 3, с.641. 6. Явления ликвации в стеклах. Л., 1974. 7. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., 1961. 8. Китайгородский И.И., Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я. Исследование возможности применения метода количественного анализа к стеклокристаллическим материалам. - Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1966, №11, 4, с.726. 6. Будников П.П., Гинстлинг А.М. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1971. 10. Поваренных А.С. Кристаллическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 11. Торопов Н.А., Хотимченко В.С. Кристаллизация и распад твердых растворов в системе $MgSiO_3-CaMgSi_2O_6$ Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1966, №11, 5, с. 907.

УДК 666.651

Л.М.Силич, Н.М.Бобкова, Н.А.Борушко, Е.М.Курпан
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СПЕКАНИЕ И СВОЙСТВА
ТИАЛИТА

Данная работа имела целью выявить некоторые общие закономерности, устанавливающие зависимость между кристаллохимическими, энергетическими параметрами добавок и их влиянием на синтез тиалита (Al_2TiO_5).

Исследовалось влияние следующих добавок на спекание и свойства тиалита $Li_2O, Na_2O, K_2O, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Cr_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, ZrO_2$ в количестве 2,5;5;10;15 и 20% от веса шихты. Окислы щелочных и щелочноземельных элементов вводились в виде карбонатов в пересчете на указанные количества окислов.