

Масаси. Явление кристаллизации стекла. Пер. с японского, № 19931/1, М., 1961, 14. 10. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов, Л., 1968, 11. Варгин В.В., Мишель В.Э. Стекловидные и стеклокристаллические химически устойчивые эмали на основе стекол системы $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$. — "Стекло и керамика", 1969, № 10, 20. 12. Гойхман В.Ю., Бабкина Л.К., Статива В.П. Изучение объемных изменений в жаростойких ситаллах, возникающих в процессе термической обработки. — "Изв. АН СССР. Сер. неорган. мат-лы", 1, № 7, 1965, 1229. 13. Минаков А.Г., Минаков В.А., Токарева Л.В. Изменение механических свойств стекла при структурно-фазовых превращениях. — В сб.: Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М., 1972, 249. 14. Филипович В.Н. О связи между структурами расплава, стекла и ситалла. — В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., 1965, 15. 15. Index to the x-ray Powder data, Till, ASTM, 1962.

УДК 666.199

О.С. Бабушкин,
Л.А. Жунина, докт. техн. наук,
С.Е. Баранцева, канд. техн. наук,
Т.И. Томчина, В.Н. Пашкевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ СТИМУЛЯТОРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКОВОГО СТЕКЛА

Известно [1—7], что соединения многих переходных элементов, введенных в различных сочетаниях и концентрациях, активно стимулируют объемную кристаллизацию стекол различных составов. Эффективное действие на кристаллизацию шлаковых стекол оказывают комбинированные катализаторы [1—4, 5—7].

В настоящей работе исследовано влияние стимуляторов TiO_2 , P_2O_5 и MnO_2 в сочетании с Cr_2O_3 , находящемся в шлаке, на кристаллизационные свойства высокоглиноземистого хромсодержащего шлакового стекла оптимального состава, фазовый состав продуктов его кристаллизации и структуру. С целью выбора оптимального вида и количества стимулятора были син-

тезированы на основе шлака феррохромового производства (содержание Cr_2O_3 в шлаке до 4,5 мас.%, Al_2O_3 до мас. 22%) три серии стекол. В каждой из них содержание соответствующих добавок (TiO_2 —I серия, P_2O_5 — II, MnO_2 — III) составляло 2,3,4,5 и 6 мас.% сверх 100. Стекла варили в газовой печи в окислительных условиях при 1500°C .

Кристаллизационная способность стекол с различным содержанием добавок оценивалась методами градиентной кристаллизации в интервале температур 600 — 1200°C и дифференциально-термического анализа, выполненного на приборе Н-359. Фазовый состав продуктов кристаллизации стекол при температуре экзоэффекта определялся на приборе ДРОН-1, а их структура изучалась на электронном микроскопе УЭМВ-100К.

Оценка кристаллизационной способности стекол I—III серий, по данным градиентной кристаллизации, показала, что сочетание Cr_2O_3 , находящегося в шлаке, и добавок TiO_2 , P_2O_5 способствует объемной кристаллизации стекол. Наличие TiO_2 в стеклах I серии значительно снижает температуру нижнего предела кристаллизации — от 840°C (2 мас.% TiO_2) до 770°C (6 мас.% TiO_2) (рис. 1), — что подтверждает влияние TiO_2 как эффективного стимулятора кристаллизации стекол [2]. В стеклах серии II введение P_2O_5 повышает температуру начала кристаллизации от 830°C (2 мас.% P_2O_5) до 940°C (6 мас.% P_2O_5) (см. рис. 1). Последнее свидетельствует о снижении кристаллизационной способности стекол и стеклообразующей роли P_2O_5 . В стеклах III серии введение MnO_2 изменяет температуру нижнего предела кристаллизации стекол незначительно.

Термограммы стекол I серии подтверждают наличие интенсификации их кристаллизации по мере увеличения содержания TiO_2 , что свидетельствует о снижении температуры экзоэффекта на 50°C (см. рис. 1), а также увеличении интенсивности пика экзоэффекта от 60 до 75 усл. ед. (рис. 2).

Роль титана в кристаллизационном процессе стекла очень сложна. Интенсификация объемной кристаллизации титансодержащих стекол объясняется, по [7], ликвиацией, так как титан имеет высокий заряд и достаточно большую силу поля. С другой стороны, в магниевых стеклах ионы Mg^{2+} стабилизируют

алюмотитановые структурные комплексы в стекле, что способствует выделению в продуктах кристаллизации стекла алюмотитанатов магния и шпинелидов [8], а также ульвошпинелидов Fe_2TiO_4 [9] и хромшпинелидов [10]. Вследствие наличия благоприятных возможностей для изоморфных замещений $Fe^{2+} \rightleftharpoons Mg^{2+}$ не исключена вероятность образования титанатов магния Mg_2TiO_4 . В работах [3,4] показана стимулирующая роль шпинелидов в процессе кристаллизации стекол пироксеновых составов, катализированных хромом. Это дает основание полагать, что образование титанатов магния, относящихся к группе шпинелидов, будет также интенсифицировать выделение энстатитовой фазы в продуктах кристаллизации стекла.

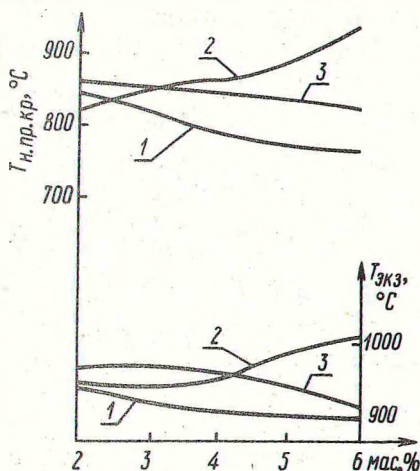


Рис. 1. Изменение температуры нижнего предела кристаллизации ($T_{кр}$) и температуры экзотермического эффекта ($T_{экз}$) в зависимости от содержания добавок PiO_2 (1), P_2O_5 (2) и MnO_2 (3) в стекле.

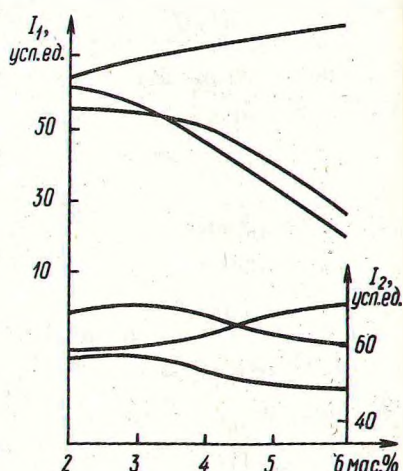


Рис. 2. Влияние добавок PiO_2 (1), P_2O_5 (2) и MnO_2 (3) на изменение интенсивностей максимума экзотермического эффекта (I_1) по данным ДТА и дифракционного максимума энстатита $2,87 \text{ \AA}$ (I_2) по данным рентгенофазового анализа.

Для фосфорсодержащих стекол II серии увеличение содержания P_2O_5 снижает кристаллизационную способность стекол, что выражается в повышении температуры экзотермического эффекта на $90^\circ C$ (см. рис. 1). Уменьшение интенсивности пика экзотермического эффекта почти в 2 раза (см. рис. 2), более пологий контур кривых подтверждают снижение скорости процесса кристаллообразования. Уменьшение кристаллизационной способности стекол II серии по мере

роста содержания P_2O_5 , вероятно, объясняется эффектом совместного присутствия структурных группировок $[AlO_4]$ и $[PO_4]$ в стекле и формированием комплексных структурных единиц, которые при достаточных количествах Al_2O_3 образуют анионную сферу стекла [7].

С введением MnO_2 температура экзотермического эффекта незначительно снижается — на $30^\circ C$ (см. рис. 1). Однако при этом существенно уменьшается скорость процесса кристаллизации (интенсивность пиков ниже почти в три раза) (см. рис. 2). На основании проведенных исследований не представляется возможным однозначно оценить действие марганца в исследуемых стеклах ни как стимулятора кристаллизации (группировки $[MnO_6]$, которые могут изоморфно встраиваться в пироксен [3,11]), ни как стеклообразователя (группировки $[MnO_4]$ [12,13]). Поскольку для указанных стекол отношение $Al_2O_3 / Na_2O > 1$, то это, по данным [11], способствует смещению равновесия $[MnO_4] \rightleftharpoons [MnO_6]$ в сторону образования октаэдрических группировок марганца. Однако наличие в составе стекла сильнейшего окислителя Cr_2O_3 [14], а также окислительные условия варки компенсируют в стекле дефицит кислорода и, очевидно, способствуют образованию преимущественно группировок $[MnO_4]$. По-видимому, динамическое равновесие между координационными группировками $[MnO_4] \rightleftharpoons [MnO_6]$ в стекле не позволяет марганцу проявить себя в качестве либо стеклообразователя, либо стимулятора.

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации стекол серий I—III, термообработанных при соответствующих температурах экзоэффектов, показал наличие во всех образцах энстатитового твердого раствора с основными дифракционными максимумами 3,14; 2,87; 2,49 Å. Изучение структуры продуктов кристаллизации стекол серии I—III (рис. 3) показало, что с увеличением содержания TiO_2 уменьшается количество стеклофазы и увеличивается количество кристаллической фазы (рис. 3). Это также подтверждается повышением интенсивностей основных дифракционных максимумов энстатита (см. рис. 2).

Структура продуктов кристаллизации фосфорсодержащих стекол II серии представлена крупными кристаллами (более 1

мкм) и большим содержанием стеклофазы (см. рис. 3). Уменьшение интенсивности дифракционных максимумов энстатита на рентгенограммах (см. рис. 2) с увеличением содержания P_2O_5 в стекле также подтверждает уменьшение интенсивности его кристаллизации. В связи с этим введение P_2O_5 в качестве стимулятора кристаллизации нецелесообразно.

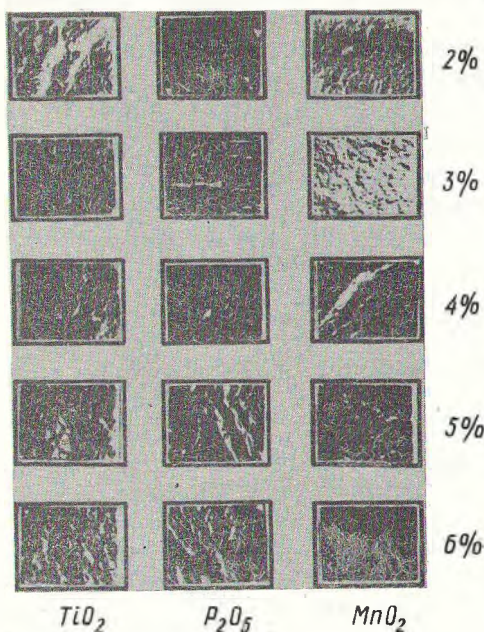


Рис. 3. Изменение структуры продуктов кристаллизации стекол в зависимости от содержания добавок TiO_2 (1); P_2O_5 (2) и MnO_2 (3).

Электронно-микроскопические снимки структуры продуктов кристаллизации марганецсодержащих стекол III серии (см. рис. 3) показали, что по мере увеличения содержания MnO_2 в стекле уменьшается количество кристаллической фазы и повышается содержание стеклофазы. Изменение интенсивности дифракционных максимумов энстатита с увеличением содержания MnO_2 в стеклах показывает также снижение содержания кристаллической фазы в образцах (см. рис. 2). Таким образом, введение MnO_2 в качестве стимулятора

кристаллизации неэффективно.

Выводы. Установлено, что сочетание стимуляторов TiO_2 (от 2 до 6 мас.%) и Cr_2O_3 (2,5 мас.%) вызывает объемную однородную кристаллизацию высокоглиноземистых хромсодержащих стекол, полученных на основе шлака феррохромового производства.

Добавка P_2O_5 (от 2 до 6 мас.%) в сочетании с Cr_2O_3 (2,5 мас.%), введенного со шлаком в состав стекла, ослабляет кристаллизационные свойства стекол. Не интенсифицируется кристаллизация стекол также при совместном присутствии в стекле MnO_2 (от 2 до 6 мас.%) и Cr_2O_3 (2,5 мас.%).

Введение добавок TiO_2 , P_2O_5 , MnO_2 в количествах 2,3,4, 5 и 6 мас.% в стекло не приводит к изменению фазового состава (твердого раствора на основе энстатита) продуктов кристаллизации стекол.

Шлаковое стекло энстатитового состава с добавками TiO_2 (до 6 мас.%) по кристаллизационным свойствам может быть рекомендовано для получения на его основе шлакоситалла с использованием шлака феррохромового производства.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. и др. Кристаллизация шлаковых стекол. Титансодержащие стекла. -- "Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы", 1967, 3, 4, 733--736.
2. Павлушкин Н.М. и др. Кристаллизация шлаковых фосфор- и титансодержащих стекол. -- "Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы", 1967, 3, 5, 915--918.
3. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
4. Костюнин Ю.М. и др. Изменение физико-химических свойств, структуры и фазового состава шлакосодержащего стекла в процессе его термообработки. -- В сб.: Теоретические направления в развитии науки и технологии производства цемента, огнеупоров, стекла и эмалей. Тез. докл. Днепропетровск, 1975, 72.
5. Скопина Л.В. Изучение некоторых катализаторов кристаллизации шлаковых стекол. Автореф. канд. дис. М., 1971.
6. Кручинин Ю.Д., Кузина Т.В., Гурулиева Г.Ю. О последовательности кристаллизации железосодержащего стекла пироксенового состава. -- В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974, 81--84.
7. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
8. Варшал Б.Г., Княжер Г.Б. Ликвация и кристаллизация стекол в системе SiO_2 -- Al_2O_3 -- CaO -- MgO -- TiO_2 . -- "Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы", 1975, 11, 12.
9. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. М., 1966, 69--82.
10. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966, 234--236.
11. Кручинин Ю.Д., Иванова Л.В., Дорофеева Н.М. Кристаллизационные свойства шлаковых стекол. -- "Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы", 1968, 4, 2, 269--273.
12. Шеглова М.Д., Садомская Т.А. О роли марганца в структуре стекла. -- Украинск. хим. журнал. Киев, 1976, 42, 6, 581--584.
13. Зарубина Т.В., Мокеева Г.А., Степанов С.А. Влияние структуры алюмосили-