

УДК 546.284:54-143

Ерофеева Н. Т., Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г.

**НЕРАВНОВЕСНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ
РASПЛАВАХ СИСТЕМЫ CaO — Al₂O₃ — SiO₂**

Процессы неравновесной кристаллизации в силикатных системах определяют свойства материалов, получаемых в ходе различных технологических процессов, таких, как каменное литье, производство стеклокристаллических материалов и цемента. Неравновесная кристаллизация в силикатных расплавах являлась предметом изучения в ряде работ [1-7].

Представляет интерес изучить влияние малых добавок оксидов на ход неравновесной кристаллизации в расплавах сложного состава, в которых происходит одновременный рост кристаллических фаз, что имеет значение для целенаправленного регулирования фазового состава и микроструктуры продуктов в указанных технологиях. В настоящей работе исследованы зависимости скорости роста кристаллов от температуры в расплавах двух тройных эвтектик системы CaO(C) — Al₂O₃(A) — SiO₂(S): эвт. 1 — (Ca₂Al₂SiO₇ + CaAl₂SiO₈ + CaSiO₃) + добавка 0,1 O_x, эвт. 2 — (Ca₂Al₂SiO₇ + CaAl₂Si₂O₈ + Al₂O₃) + добавка 0,1 O_x, где O_x = FeO_{1,5}, CuO, LiO_{0,5}.

Проведены рентгенофазовый анализ и измерение прочности на изгиб закристаллизованных при 1100°С порошков стекол (время выдержки

Таблица I

Прочность на изгиб σ закристаллизованных при 1100°С порошков стекол
при времени выдержки в течение 10 мин и 1 ч

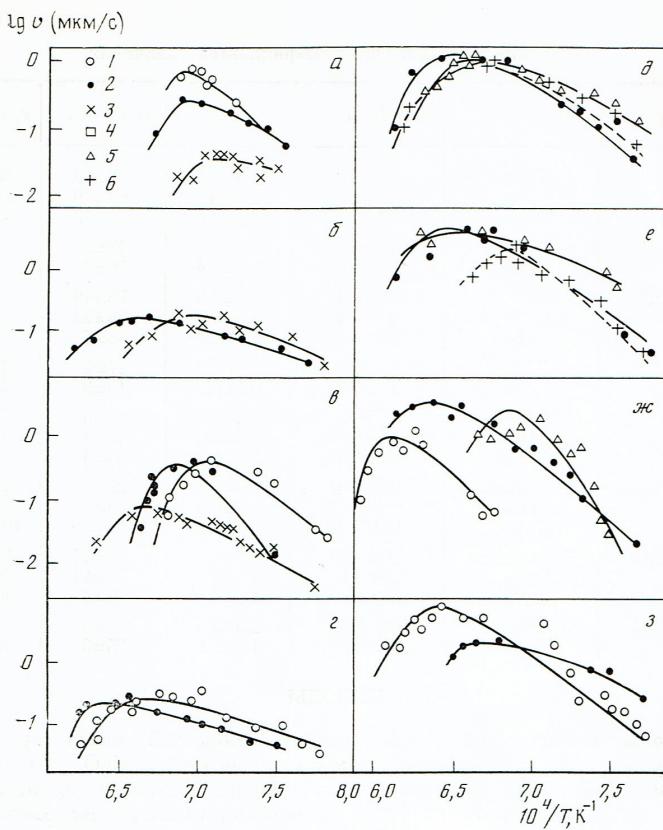
Состав	σ, МПа		Состав	σ, МПа	
	10 мин	1 ч		10 мин	1 ч
Эвт. 1	48	22	Эвт. 2	54	—
Эвт. 1 + Fe ₂ O ₃	113	81	Эвт. 2 + Fe ₂ O ₃	29	40
Эвт. 1 + CuO	101	64	Эвт. 2 + CuO	43	43
Эвт. 1 + Li ₂ O	86	92	Эвт. 2 + Li ₂ O	34	16

10 мин и 1 ч) эвт. 1 и 2 с добавками указанных оксидов и без них. Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах эвт. 1 присутствуют три основные фазы: аортит (CAS_2), геленит (C_2AS) и волластонит (CS); в образцах эвт. 2 — две основные фазы: аортит и геленит.

Кроме основных фаз кристаллизуются в небольшом количестве гросуляр $Ca_3Al_2Si_5O_{12}$ (C_3AS_3) [8] в образцах эвт. 1 и метастабильное соединение $Ca_2Al_6SiO_{14}$ (C_2AS) в образцах эвт. 2. Количество кристаллической фазы незначительно растет при увеличении времени выдержки.

Результаты измерения прочности на изгиб представлены в табл. 1. Добавки оксидов к эвт. 1 повышают прочность образцов почти в 2 раза, наибольший эффект увеличения прочности проявляется при введении Fe₂O₃; добавки оксидов к эвт. 2 снижают. Увеличение времени высокотемпературной выдержки с 10 мин до 1 ч приводит в большинстве случаев к падению прочности, что, вероятно, связано с уменьшением вплоть до исчезновения стеклофазы.

С помощью высокотемпературного микроскопа [9], основываясь на данных по морфологии растущих кристаллов, удалось получить температурные зависимости линейной скорости роста кристаллических фаз, независимо друг от друга кристаллизующихся в исследованных расплавах. Эти зависимости показаны на рисунке, они имеют максимумы скорости



Температурные зависимости линейной скорости роста кристаллов в расплавах двух тройных эвтектик системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($a - g$ – эвт. 1; $\partial - z$ – эвт. 2 с добавками Fe_2O_3 (b, e); CuO ($c, \partial c$); Li_2O (d, β); распущая кристаллическая фаза: 1 – CAS_2 , 2 – C_2AS , 3 – C_3AS_5 , 4 – CS , 5 – эвтектика, 6 – CsAsS)

роста в области $(6.5-7.8) \cdot 10^4/T, \text{ K}^{-1}$; добавки оксидов видоизменяют ход кривых: может наблюдаться смещение максимумов и (или) сужение (расширение) области температур, в которых идет процесс роста кристаллов.

Экспериментальные данные аппроксимированы полумэксприческим уравнением

$$v = k(\Delta T/T)^c \exp(-E/RT)$$

$\Delta T = T_0 - T$, где T_0 – температура ликвидуса, k , c , E – эмпирические коэффициенты.

В табл. 2 представлены результаты математической обработки экспериментальных результатов методом наименьших квадратов на ЭВМ БЭСМ-6. Величина c , определяемая механизмом перехода структурных элементов из расплава в кристалл, изменяется в широких пределах от 0,7 до 4,6, что свидетельствует о влиянии малых добавок оксидов Fe_2O_3 , CuO , Li_2O на механизм неравновесной кристаллизации.

Таким образом, изменение состава расплава, в том числе и в результате малых добавок оксидов Fe_2O_3 , CuO , Li_2O , оказывает существенное влияние на кристаллизацию эвтектических расплавов и на прочностные свойства закристаллизованных порошков стекол, что происходит, вероятно, главным образом за счет существенной модификации строения расплава перед фронтом кристаллизации.

Таблица 2

Значение эмпирических коэффициентов уравнения

Состав	Кристаллическая фаза	T_0 , К	c	$\ln K$, мкм/с	E , кДж/моль
Эвт. 1	CaS_2	1540 ± 10	3.0 ± 1.5	63 ± 25	660 ± 250
	C_2AS	1540 ± 10	4.6 ± 0.7	69 ± 10	700 ± 100
	C_3AS_3	1470 ± 10	2.0 ± 0.6	40 ± 15	430 ± 150
Эвт. 1 + Fe_2O_3	C_2AS	1590 ± 10	0.8 ± 0.1	17 ± 3	210 ± 30
	C_3AS_3	1540 ± 10	1.8 ± 0.4	30 ± 7	330 ± 70
Эвт. 1 + CuO	CS	1490 ± 10	3.8 ± 0.5	73 ± 10	740 ± 100
	C_2AS	1510 ± 10	2.2 ± 0.7	76 ± 25	850 ± 250
	CAS_2	1600 ± 10	2.6 ± 0.5	43 ± 7	480 ± 70
Эвт. 1 + Li_2O	CAS_2	1600 ± 10	1.8 ± 0.3	27 ± 5	290 ± 50
	C_2AS	1600 ± 10	0.7 ± 0.2	19 ± 3	230 ± 40
Эвт. 2	Эвтектика	1640 ± 10	3.5 ± 0.5	48 ± 6	490 ± 60
	C_2AS	1650 ± 10	2.6 ± 0.3	45 ± 4	480 ± 40
	$\text{C}_3\text{A}_3\text{S}$	1640 ± 10	2.3 ± 0.3	44 ± 4	470 ± 40
Эвт. 2 + Fe_2O_3	Эвтектика	1650 ± 10	1.5 ± 0.8	27 ± 9	270 ± 90
	C_2AS	1640 ± 10	1.8 ± 0.4	40 ± 6	430 ± 60
	$\text{C}_3\text{A}_3\text{S}$	1520 ± 10	4 ± 2	100 ± 30	1000 ± 100
Эвт. 2 + CuO	Эвтектика	1510 ± 10	3 ± 1	90 ± 25	970 ± 250
	CAS_2	1690 ± 10	1.6 ± 0.4	50 ± 10	600 ± 100
	C_2AS	1640 ± 10	1.2 ± 0.4	40 ± 6	460 ± 60
Эвт. 2 + Li_2O	CAS_2	1660 ± 10	2.5 ± 0.5	50 ± 6	540 ± 60
	C_2AS	1560 ± 10	1.0 ± 0.2	25 ± 5	260 ± 30

ВЫВОДЫ

Изучены температурные зависимости скоростей роста кристаллов в расплавах двух тройных эвтектик системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с малыми добавками оксидов железа, меди, лития и влияние этих добавок на прочностные свойства стеклокристаллических материалов, полученных из расплава этих эвтектик методом спекания порошков стекол.

Литература

1. Zchimmer E. The velocity of crystallisation in soda – lime – silica glasses // Glass-Technol. 1929. V. 13. № 49. P. 76.
2. Kumm K. A., Schölze H. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlakenschmelzen in system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (I) // Tonind.–Ztg. 1969. B. 93. № 9. S. 322.
3. Школьников Е. В. К кинетике роста кристаллов в стеклах $\text{M}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) // Физика и химия стекла. 1980. Т. 6. № 2. С. 153.
4. Kirkpatrick R. J. Kinetic of crystal growth in system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 - \text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ // Amer. J. Sci. 1974. V. 274. № 3. P. 215.
5. Сироко И. П. Изучение процесса кристаллизации стекол системы геленит – волластонит: Дис ... канд. техн. наук. Л.: ИХС АН ССР, 1971.
6. Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Зарождение и рост кристаллов в псевдобинарной системе геленит – двухкальциевый силикат // Изв. АН ССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 3. С. 466.
7. Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Кристаллизация стеклообразующих расплавов системы геленит – аортит // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7. № 2. С. 159.
8. Минералы. М.: Наука, 1972. Т. 3. Вып. 1.
9. Леонов А. И., Румянцев П. Ф. Высокотемпературный микроскоп. М., 1964.

Институт химии силикатов
Академии наук ССР

Поступила в редакцию
25.11.1986.

Лаборатория кристаллизации минералов
и стекол под руководством профессора
Г.И. Сироко и кандидата химических наук
И.П. Сироко
исследует кристаллизацию минералов из расплавов
и стекол, а также кристаллизацию силикатов при высоких
температурах. Для этого применяются различные методы
анализа, включая спектрофотометрию, термическую
анализацию, рентгеноспекtrальную и
электронно-спектральную микроскопию, а также
методы термического анализа и дифференциальной термической
анализации.