

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

3

МОСКВА · 1981

УДК 546.284:54—143

Румянцев П.Ф., Сахаров Л.Г.

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ КРИСТАЛЛОВ В ПСЕВДОБИНАРНОЙ СИСТЕМЕ ГЕЛЕНИТ — ДВУХКАЛЬЦИЕВЫЙ СИЛИКАТ

Для переработки металлургических и доменных шлаков, а также производства цемента и каменного литья важное значение имеют процессы кристаллизации в силикатных расплавах. Опубликован ряд работ [1—8], в которых исследуется вопрос о связи скорости и механизма роста кристаллов с составом расплава. Такие исследования требуют достижения высоких температур (1070—2070 К), что существенно увеличивает трудность наблюдения за явлениями кристаллизации.

В [8] проведены измерения максимальных значений линейных скоростей роста кристаллов для ~ 100 расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и сделана попытка интерпретации полученных результатов с точки зрения теории непрерывного роста на основе формулы [9]

$$v = K \exp(-E_a/RT) [1 - \exp(-\Delta H \Delta T / RT_{LT})] \quad (1)$$

где K — константа (относительно температуры), E_a — энергия активации диффузии, ΔH — энталпия плавления, $\Delta T = T_L - T$ — переохлаждение. Эта формула, по мнению многих авторов, сравнительно хорошо описывает зависимость скорости роста от температуры. Поскольку непосредственное экспериментальное определение величины E_a для силикатных расплавов затруднено, представляет интерес ее оценка из данных по зависимости $\lg v$ от $1/T$.

Исходя из указанных соображений, проведено изучение неравновесной кристаллизации в псевдобинарной системе геленит — двухкальциевый силикат ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$)¹, охватывающей области составов, имеющих значение для производства цементов и шлакоситаллов. Основными результатами работы явились данные по зависимостям линейных скоростей роста и индукционных периодов зарождения τ от переохлаждения, а также по формам роста кристаллов. В качестве методов исследования применяли высокотемпературную микроскопию и рентгенофазовый анализ образцов, полученных с помощью специально сконструированной малопищирционной высокотемпературной печи с рабочей температурой до 2470 К.

Высокотемпературной микроскопией исследованы шесть составов с температурами ликвидуса ниже 1920 К, так как, с учетом необходимости перегрева расплавов при варке на ~ 100 К, это была предельная температура для нагревателя из сплава Pt+30% Rh. На рис. 1 представлены результаты измерения индукционных периодов зародышеобразования в зависимости от температуры. Зародышеобразование наблюдали в объеме расплава и на границе с нагревателем.

В области 10—30% C_2S могут появляться и расти два различных вида кристаллических образований, которые имеют каждый свою температуру

¹ Далее — в сокращенной записи: $\text{C}_2\text{AS} - \text{C}_2\text{S}$.

плавления и разные формы роста при одинаковых температурах для одного и того же состава. Гетерогенное зарождение на поверхности нагревателя вызывает появление кристаллов с ведущей фазой $\beta_{\text{н}}\text{-C}_2\text{S}$, а затем могут появляться кристаллы C_2AS . При гомогенном зародышеобразовании, которое происходит при более низкой температуре, чем гетерогенное, в объеме появляются кристаллы геленита. При переходе через эвтектический состав ($\sim 34\%$ C_2S) в поле C_2S зарождались и росли кристаллические образования с ведущей фазой $\beta_{\text{н}}\text{-C}_2\text{S}$.

Рентгенофазовый анализ показал, что при росте кристаллов с ведущей фазой C_2AS кристаллические образования содержали также и $\beta_{\text{н}}\text{-C}_2\text{S}$.

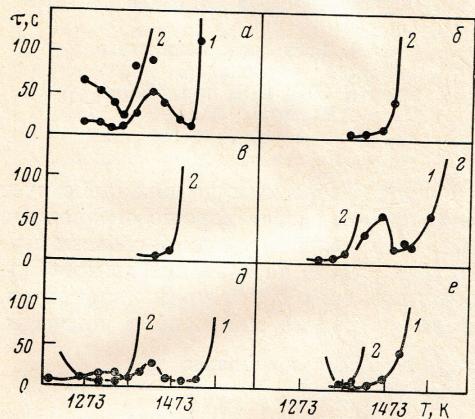


Рис. 1

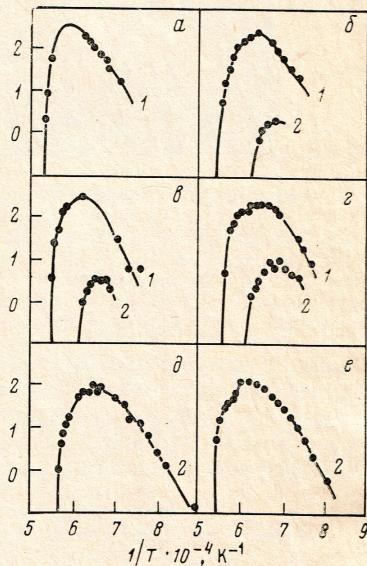


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость индукционных периодов зарождения кристаллов от температуры при: $a - 0$, $b - 10$, $c - 20$, $d - 30$, $e - 45\%$ C_2S ; 1 — гетерогенное, 2 — гомогенное зарождение

Рис. 2. Зависимость линейной скорости роста кристаллов (мкм/с) от температуры при: $a - 0$, $b - 10$, $c - 20$, $d - 30$, $e - 45\%$ C_2S ; ведущая фаза: 1 — C_2AS , 2 — $\beta_{\text{н}}\text{-C}_2\text{S}$

Интенсивности характеристических пиков обеих фаз были приблизительно одинаковы для одного и того же состава исходного расплава. Отсюда делается вывод, что в расплаве растут кристаллические образования стехиометрического состава, которые образуются по механизму кооперативной эвтектической кристаллизации [10].

Охлаждение образцов, содержащих кристаллические образования с ведущей фазой $\beta_{\text{н}}\text{-C}_2\text{S}$, сопровождалось полиморфным переходом в γ -форму двухкальциевого силиката при 373–673 К, тем более активным, чем больше было содержание $\beta_{\text{н}}\text{-C}_2\text{S}$ в образце. Закалкой в дистиллированной воде удавалось предотвратить этот переход для всех составов, кроме чистого C_2S .

Зная температурные режимы появления двух видов кристаллических образований, удалось измерить зависимости линейных скоростей роста от температуры. Результаты измерения показаны на рис. 2. Температура «равновесия» кристаллов $\beta_{\text{н}}\text{-C}_2\text{S}$ с расплавом в поле геленита — около 1650 К — резко возрастает, начиная с состава 30% C_2S . Эта температура существенно меньше температуры плавления эвтектики, которая по литературным данным [11] равна 1818 К (явление переохлаждения).

Из рис. 2 видно, что при больших переохлаждениях, когда в уравнении (1) член в квадратных скобках близок к единице, в первом приближении выполняется простой экспоненциальный закон. В таблице приведены данные по эффективным энергиям активации диффузии для тех температурных областей, где зависимость $\lg v$ от $1/T$ асимптотически приближается к прямой.

Существуют три области переохлаждений, для которых реализуются различные механизмы поверхностной реакции и соответственно разные

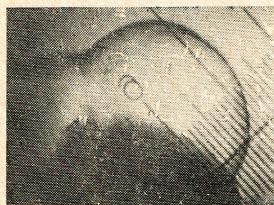


Рис. 3. Рост геленита (сфера) из двухкальциевого силиката (дендрит) в расплаве, содержащем 30% C_2S , при 1520 К.
Масштаб 70:1

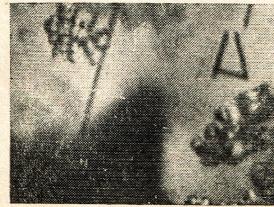


Рис. 4. Рост двухкальциевого силиката в расплаве, содержащем 30% C_2S , при 1620 К.
Масштаб 130:1

формы роста кристаллов [12]. При малых переохлаждениях действует механизм послойного роста, в результате чего растут хорошо ограниченные кристаллы. С увеличением переохлаждения после переходной области осуществляется механизм непрерывного роста, когда на поверхности кристаллов все точки доступны для встраивания новых структурных элементов.

Наблюдения с помощью высокотемпературного микроскопа показали,

Эффективные энергии активации роста кристаллов

Состав, %		Ведущая фаза	$T, \text{К}$	Энергия активации, ккал/моль
C_2AS	C_2S			
100	0	C_2AS	1623–1423	68
90	10	C_2AS	1523–1373	64
80	20	C_2AS	1473–1373	73
70	30	C_2AS	1473–1323	87
65	35	$\beta_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$	1423–1123	66
55	45	$\beta_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$	1523–1373	54
55	45	$\beta_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$	1373–1273	108

что для кристаллов геленита область послойного роста простирается до переохлаждений ~ 30 – 50 К, после чего края кристаллов начинают округляться и, начиная с $\Delta T \approx 150$ К, происходит рост правильных сфер (рис. 3). Даже при минимально достижимом с помощью высокотемпературного микроскопа переохлаждении (~ 5 К) не наблюдался послойный рост ограниченных кристаллов двухкальциевого силиката. Основными элементами кристаллических образований были сферы диаметром 10–20 мкм, которые имели касательное соединение друг с другом (рис. 4) и образовывали более или менее симметричные структуры.

Такой механизм роста, вероятно, осуществляется из-за того, что зависимость скорости роста от радиуса кривизны поверхности имеет резкий максимум при $r_{\max} \approx 5$ мкм, и по какой-то, пока еще не ясной причине, не растут иглы. Такое положение должно приводить к наблюдаемой картине, когда после случайного возмущения роста поверхности с образованием выступа радиусом, большим критического, он быстро разрастается

до r_{\max} , а затем рост резко замедляется. Наличие определенной симметрии вызвано тем, что место возникновения новой сферы наиболее вероятно в направлении граней с большими кристаллографическими индексами, так как там скорость поверхностной реакции максимальна. При больших переохлаждениях двухкальциевый силикат рос в виде дендритов.

ВЫВОДЫ

Приведены данные по линейным скоростям роста и индукционным периодам зарождения кристаллов в зависимости от температуры и состава в псевдобинарной системе геленит — двухкальциевый силикат. Обнаружена метастабильная область роста кристаллов двухкальциевого силиката в поле геленита, имеющих температуру плавления ниже температуры плавления эвтектики (явление переохлаждения).

Литература

1. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. М.—Л.: ОНТИ, 1936, с. 82.
2. Zchimer E. The velocity of crystallisation in soda — lime — silica glasses.— J. Soc. Glass. Technology, 1929, v. 13, № 49, p. 76.
3. Kirkpatrick James R. Kinetic of crystal growth in the system CaMgSiO₆ — CaAl₂SiO₅.— Amer. J. Sci., 1974, v. 274, № 3, p. 215.
4. Румянцев П. Ф., Сирокко И. П., Деген М. Г. Влияние Cr₂O₃ на кристаллизацию стекол системы геленит — воластонит.— Рук. деп. ВИНТИ, 1970, № 2577-71.
5. Румянцев П. Ф., Сирокко И. П. Кинетика кристаллизации геленита в стекле.— Рук. деп. ВИНТИ, 1970, № 2576-71.
6. Ziembka B., Ziembka W., Hanczak K. Zależność podatności do krystallizacji od składu chemicznego szkła z układu SiO₂ — Al₂O₃ — CaO — MgO — Na₂O.— Szkło i ceram., 1976, v. 27, № 3, p. 57.
7. Кручинин И. Д., Иванова Л. В., Дорофеева Н. М. Кристаллизационные свойства шлаковых стекол.— Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1968, т. 4, № 2, с. 269.
8. Kumm K.-A., Scholze H. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Shlackenschmelzen in System CaO — Al₂O₃ — SiO₂.— Tonind-Ztg, 1969, v. 93, № 9; p. 332, № 10, p. 360.
9. Turnball D., Cohen M. H. Crystallisation kinetic and glass formation.— In: Modern aspects of the vitreous state, v. 1. London, Butterworths, 1960, p. 38.
10. Мазур В. И., Осетров С. А., Таран Ю. Н. Диффузионный механизм кооперативной эвтектической кристаллизации.— Изв. АН СССР. Металлы, 1976, № 2, с. 126.
11. Prince A. T. Phase equilibrium relationships in a portion of the system MgO — Al₂O₃ — 2CaO · SiO₂.— J. Amer. Ceram. Soc., 1951, v. 34, № 2, p. 44.
12. Cahn I. W., Hillig W. B., Sears G. W. The molecular mechanism of solidification.— Acta Met., 1964, v. 12, № 12, p. 1421.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
19.III.1980