

АКАДЕМИЯ
НАУК
СССР

ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА

ТОМ 7

1 9 8 1

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК



«НАУКА»
Ленинградское отделение

Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г.

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ АНОРТИТ—ГЕЛЕНИТ

С развитием исследований по технологии стеклокерамики, а также переработки металлургических шлаков все большую актуальность приобретает вопрос о связи параметров неравновесной кристаллизации с составом маточного расплава.

Впервые систематическое изучение кристаллизации в эвтектической органической системе азобензол—пиперонал было проведено в [1], где были описаны особенности неравновесной эвтектической кристаллизации в расплавах. Систематическому изучению кристаллизации в силикатных эвтектических системах посвящено немного работ, например [2–8], что связано в основном с наличием больших экспериментальных трудностей исследований при высоких температурах.

Указанные обстоятельства стимулировали проведение данной работы, в которой предпринято изучение кристаллизации в системе анортит—геленит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ — $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$).¹ Была поставлена цель разработать методику определения тех параметров кристаллизации, знание которых позволит предсказать поведение расплава при заданных температурно-временных воздействиях.

Для характеристики кристаллизации образца необходимо определить скорость появления зародышей сверхкритического размера и скорость их роста. Понятие скорости роста кристаллов нуждается в дополнительном определении, так как у кристалла, растущего в неравновесных условиях, скорости перемещения фазовых границ существенно отличаются по величине и направлению в разных точках поверхности кристалла. Чтобы охарактеризовать скорость роста кристаллического образования одним числом, вводится понятие линейной скорости роста (л. с. р.), которая равна скорости роста в направлении наибольшей скорости роста кристаллического образования.

Для непосредственного определения л. с. р. обычно используют метод отжига или наблюдения с помощью высокотемпературного микроскопа. Метод отжига применяется для определения л. с. р. до 10^{-1} мкм/с. Условием его применения является значительно большее время выдержки по сравнению с временем охлаждения и нагревания. С помощью высокотемпературного микроскопа [9] возможно определение л. с. р. вплоть до $7 \cdot 10^2$ мкм/с. В [10] были измерены максимальные л. с. р. для 100 составов системы $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ с температурой плавления ниже 1600°C с помощью этих методов. Однако в [10] не была получена вся кривая зависимости л. с. р. каждого состава от температуры.

1. Определение зависимости л. с. р. от температуры в широком интервале переохлаждений с помощью высокотемпературного микроскопа следует проводить, применяя различные способы в зависимости от величины

¹ В дальнейшем сокращено $\text{CAS}_2\text{—C}_2\text{AS}$.

максимальной л. с. р., скорости зародышеобразования, переохлаждения, существования метастабильных кристаллов. Были выделены следующие случаи, которые требовали применения индивидуальной методики.

а. Максимальное значение л. с. р. не превышает $5 \cdot 10^1$ мкм/с. Это — наиболее благоприятный для измерений случай. Закристаллизовавшийся расплав осторожно нагревается до температуры плавления так, чтобы в образце остался только один кристалл, скорость роста которого определяется затем после быстрого охлаждения до температуры опыта, используя для этого шкалу объектива с известной ценой деления и секундомер.

б. Максимальная л. с. р. больше $5 \cdot 10^1$ мкм/с, а кристаллы зарождаются после внешнего механического воздействия на поверхность расплава или стекла. После выключения нагревателя получают стеклообразный образец и, поцарапав его край, нагревают до температуры опыта. Начинать измерять л. с. р. кристаллического образования, зародившегося в месте повреждения поверхности стекла, нужно после того, как установится температура опыта, т. е. через 3—4 с. Тогда при л. с. р. $7 \cdot 10^2$ мкм/с за 10 с кристалл увеличится на 0.7 мм. Образец имеет такие размеры (~ 1 мм), что дальнейшее возрастание л. с. р. уже не позволит достичь приемлемой точности.

в. Максимальная л. с. р. больше $5 \cdot 10^1$ мкм/с и существует область массовой объемной кристаллизации. В этом случае для каждой из ветвей таммановской кривой необходимо использовать свою методику. Для высокотемпературной части ход определения аналогичен указанному в пункте а. В области низкотемпературной ветви после быстрого охлаждения следует остановиться на температуре, при которой осуществляется такая скорость зародышеобразования, чтобы появился один или несколько зародышей. Изменяя затем температуру до температуры опыта, измеряют л. с. р. Область спонтанного зародышеобразования недоступна для измерения л. с. р., если кристаллы выпадают на расстояниях, сравнимых с разрешающей способностью микроскопа.

г. Существуют составы, у которых в зависимости от способа зарождения появляются кристаллы различных видов. Они имеют, вообще говоря, различные л. с. р. для одной температуры. Л. с. р. более «медленной» фазы можно измерить только, если удастся получить ее кристалл, предотвратив появление «быстрой» фазы. В области массового зародышеобразования «быстрой» фазы измерение л. с. р. «медленной» невозможно.

Определение типа первично выпадающих кристаллов, а также степени заторможенности роста вторичной (ведомой) фазы проводилось с помощью рентгенофазового анализа. Получение образцов для рентгеновских исследований для многих силикатных составов сопряжено с той трудностью, что расплав нужно выдерживать при температуре выше температуры плавления на 100 — 200° , а для использования метода отжига необходимо иметь возможность охлаждать расплав за время, при котором не успевают произойти заметная кристаллизация. Поэтому была создана малоинерционная высокотемпературная печь (до 2200°C), с помощью которой можно получать образцы весом несколько граммов для исследования на дифрактометре.

2. На рис. 1 показаны результаты измерения л. с. р. десяти составов системы анортит—геленит. У четырех составов в области 100 — 60% (вес.)² росли две модификации кристаллов анортита. Одна из них, α - CaSi_2 (триклинная) [11], появляется после внешнего воздействия (повреждения поверхности стекла иглой или локального увлажнения). Она могла также самопроизвольно зарождаться в стеклах составов, близких к стехиометрическому. При самопроизвольном зарождении выпадают также и метастабильные кристаллы β -анортита гексагональной сингонии [12]. В области 47 — 0% в начальной стадии растет только геленит [13].

Общая закономерность изменения формы роста кристаллов заключалась в том, что по мере увеличения переохлаждения уменьшалась степень совершенства кристаллов. При малых переохлаждениях порядка 20 — 30°

² Все составы даются в весовых процентах анортита.

наблюдается рост правильных параллелепипедов с прямыми углами у геленита и 120° у гексагонального анортита, у которого наблюдался рост ступеней на поверхности. При увеличении переохлаждения у кристаллов гексагонального анортита края трех ромбов, составляющих шестиугольник, деформируются таким образом, что кристалл напоминает пропеллер. Кристаллы геленита переходят в дендриты в полном соответствии со схемой, описанной в [14].

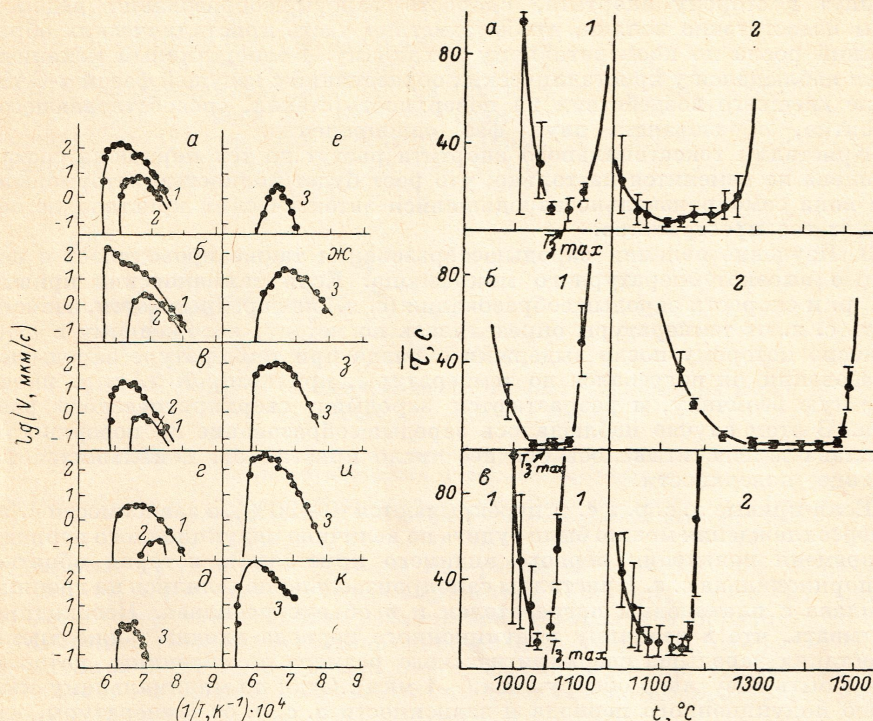


Рис. 1. Зависимость л. с. р. кристаллов от температуры для системы анортит—геленит. Состав расплава: а — 100, б — 85, в — 70, г — 60, д — 52.5, е — 47.5, ж — 40, з — 30, и — 15, к — 0; 1 — триклинный анортит, 2 — гексагональный анортит, 3 — геленит.

Рис. 2. Зависимость индукционного периода появления кристаллов от температуры для расплавов состава: а — 100, б — 85, в — 70.

1 — гомогенное зарождение, 2 — зарождение на поверхности Pt—расплав.
 $T_{з\max}$ — температура максимальной скорости зарождения при гомогенном зародышеобразовании.

Триклинный анортит при переохлаждениях ΔT больше $50-100^\circ$ растет в виде сферолитов. При малых $\Delta T \approx 10^\circ$ удавалось получить монокристаллы в виде игл, однако ограненного кристалла так и не получалось. Дело, по-видимому, заключается в том, что для триклинных кристаллов механизм послойного роста, обеспечивающий образование ограненных монокристаллов, реализуется при столь малых переохлаждениях, что его не удается экспериментально осуществить. Для исследованных переохлаждений осуществляется механизм нормального роста.

Ниже температуры плавления эвтектики термодинамически устойчива смесь двух кристаллов. Однако достижение такой смеси происходит в неравновесных условиях таким образом, что сначала растет ведущая фаза, при кристаллизации которой создаются благоприятные условия для роста ведомой фазы.

Когда ведущей фазой является α -модификация анортита, ведомая фаза, геленит, растет одновременно с ростом сферолита внутри ведущей фазы, так что возникает эвтектическое кристаллическое образование, по-видимому, по кооперативному механизму роста, описанному в [1, 15].

В части диаграммы, где ведущей фазой является геленит, рост ведомой фазы α -CAS₂ разделен во времени с ростом геленита. Это, вероятно, объясняется тем, что хотя между ветвями дендритов состав расплава сдвинут в сторону анортита, скорость зародышеобразования ведомой фазы недостаточно велика, чтобы заметная часть кристаллических образований росла по кооперативному механизму. Кооперативный механизм роста наблюдался у кристаллических образований с ведущей фазой α -CAS₂ после внешнего воздействия на поверхность стекла, способствовавшего, вероятно, образованию двух фаз одновременно.

Кристаллы гексагонального анортита растут до тех пор, пока состав расплава не изменится настолько, что рост будет полностью заторможен, или пока самопроизвольно зародившийся эвтектический кристалл не заполнит все пространство.

3. Изучение явлений зародышеобразования также проводилось с помощью высокотемпературного микроскопа. Если таммановские кривые л. с. р. и скорости зародышеобразования (с. з.) не перекрываются, зависимость с. з. от температуры определялась по методу, изложенному в [16], согласно которому после выдержки образца при температуре зародышеобразования он нагревался до температуры, при которой л. с. р. имеет заметную величину, и разрастаются зародыши сверхкритического размера. В этом случае наблюдалось зародышеобразование на поверхности расплава и подсчитывалось среднее число кристаллов, появившихся на единице поверхности.

Если кривые л. с. р. и с. з. перекрываются (0—30%), о зависимости с. з. от переохлаждения можно было судить по величине индукционного периода τ (времени появления первого видимого кристалла), которая обратно пропорциональна с. з. Кристаллы самопроизвольно появлялись на границе расплава с платиновым нагревателем и в объеме расплава. Необходимо учитывать, что в величину индукционного периода входит также время дорастания зародыша сверхкритического размера до величины, которая может быть визуально обнаружена (~1 мкм). Судя по минимальному значению индукционного периода и зависимости л. с. р. от температуры, это время не превышало нескольких секунд. Так как при температурах максимума зародышеобразования после появления первых кристаллов расплав полностью закристаллизовывается уже через несколько секунд, было невозможно надежно выделить вклад нестационарной стадии зародышеобразования.

Анализ статистического разброса τ для одной и той же температуры показал, что при среднем значении $\bar{\tau} \approx 2-5$ с среднее квадратичное отклонение $\left(\Delta\bar{\tau} = \left(\sum_i^n (\tau_i - \bar{\tau})^2 / n \right)^{1/2} \right)$ приближается к аппаратной ошибке ≈ 1 с, а с ростом $\bar{\tau}$ дисперсия $\Delta\bar{\tau}$ приблизительно равна среднему значению $\bar{\tau}$. Это указывает на то, что, согласно [17], величину $\bar{\tau}$ можно считать обратно пропорциональной скорости зародышеобразования $1/I$.

На рис. 2 изображены температурные зависимости $\bar{\tau}$ для составов в области 0—30%. Значения $\bar{\tau}$ получены после 6—10 измерений. На рис. 2 указаны также среднеквадратичные отклонения $\Delta\bar{\tau}$.

На скорость гомогенного зародышеобразования оказывает большое влияние температура и время варки расплава. На рис. 3 изображена зависимость τ от времени варки расплава при температуре 1650° С. Видно, что среднее значение индукционного периода $\bar{\tau}$ и дисперсия при малых временах варки относительно слабо растут с увеличением времени варки. В дальнейшем $\bar{\tau}$ увеличивается нелинейно, возрастая через 1 ч для температуры варки 1650° и через полчаса для 1700° до такой степени, что $\bar{\tau}$

уже не может быть измерена из-за полной кристаллизации образца с краев.

Таким образом, нельзя говорить о с. з. в расплаве при данной температуре, отвлекаясь от истории его получения. Поэтому для характеристики процесса зародышеобразования вместо конкретных значений скорости лучше использовать величину температуры максимальной с. з. $T_{з\max}$, значение которой мало зависит от режима варки расплава. В то же время, для нужд технологии знания $T_{з\max}$ часто вполне достаточно, чтобы выбрать рациональный режим термообработки.

На рис. 4 представлена зависимость $T_{з\max}$ от состава. Значения $T_{з\max}$ для составов 0—30% определялись, исходя из данных рис. 2, а для составов 30—100% на границе расплав—воздух методом предварительных выдержек [16]. Отметим, что на рис. 2, 4 не

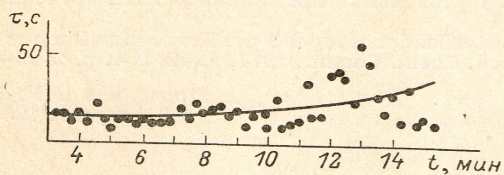


Рис. 3. Зависимость индукционного периода τ от времени варки t .

τ — точки, $\bar{\tau}$ — сплошная кривая.

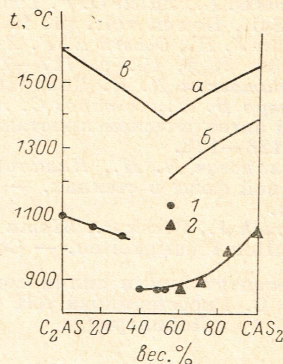


Рис. 4. Диаграмма состояния системы анортит—геленит и значения температур максимальных скоростей зародышеобразования.

Линии ликвидуса: а — триклинного анортита, б — гексагонального анортита, в — геленита. $T_{з\max}$ первичной фазы: 1 — геленит, 2 — гексагональный анортит.

приведены $T_{з\max}$ на поверхности Pt—расплав, так как они зависят не только от термодинамических параметров системы, но и от микрорельефа поверхности и могут различаться от образца к образцу.

Выводы. Описана методика определения линейных скоростей роста кристаллов и температуры максимальной скорости зародышеобразования в сложных силикатных расплавах с помощью высокотемпературного микроскопа.

Проведено измерение зависимостей л. с. р. от температуры и состава расплава для кристаллов геленита и двух форм кристаллов анортита в псевдобинарной системе анортит—геленит.

Определена зависимость температуры максимальной скорости зародышеобразования от состава расплава.

Измерение морфологии роста кристаллов с увеличением переохлаждения интерпретируется с точки зрения перехода от механизма послойного роста к механизму нормального роста.

Л и т е р а т у р а

1. Бочвар А. А. Исследование механизма и кинетики кристаллизации сплавов эвтектического типа. М.—Л., 1936. 82 с.
2. Zschimmer E. The velocity of crystallisation in soda—lime—silica glasses. — J. Soc. Glass. Technol., 1929, v. 13, N 49, p. 76—84.
3. Kirkpatrick J. R. Kinetic of crystal growth in the system $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ — $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$. — Amer. J. Sci., 1974, v. 274, N 3, p. 215—242.
4. Румянцев П. Ф., Сироко И. П., Деген М. Г. Влияние Cr_2O_3 на кристаллизацию стекол системы геленит-воластонит. Л., 1970. 7 с. (рукопись деп. в ВИНТИ, № 2577-74-Деп.).
5. Румянцев П. Ф., Сироко И. П. Кинетика кристаллизации геленита в стекле. Л., 1970. 10 с. (рукопись деп. в ВИНТИ, № 2576-74-Деп.).
6. Ziemba B., Ziemba W., Hanczak K. Zależność podatności do krystalizacji od składu chemicznego szkła z układu SiO_2 — Al_2O_3 — CaO — MgO — Na_2O . — Szkło i Ceramika, 1976, v. 27, N 3, p. 57—59.

7. Кручинин И. Д., Иванова Л. В., Дорофеева Н. М. Кристаллизация шлаковых стекол. — Изв. АН СССР. Неорган. матер., 1968, т. 4, № 2, с. 269—273.
8. Strad Z., Douglas R. W. Nucleation and crystallisation in the soda—lime—silica system. — Phys. Chem. Glasses, 1973, v. 14, N 2, p. 33—36.
9. Леонов А. И., Румянцев П. Ф. Высокотемпературный микроскоп. М., 1964. 3 с.
10. Kutt K.-A., Scholze H. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen in System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. — Tonind-Ztg., 1969, Bd. 93, N 9, S. 332—337; N 10, S. 360—363.
11. Borg J. Y., Smith D. K. Calculated powder patterns. I. Five plagioclases. — Amer. Mineral., 1968, v. 53, N 9, p. 1709—1723.
12. Davis G. L., Tuttle O. F. Two new crystalline phases of anortite composition. — Amer. J. Sci., Bowen vol., pt. 1, 1952, p. 107—114.
13. Ervin J. R., Osborn E. F. X-ray data on synthetic melilites. — Amer. Mineral., 1938, v. 34, N 9, 10, p. 717—722.
14. Саратовкин Д. Д. Дендритная кристаллизация. М., 1957. 96 с.
15. Мазур В. Н., Осетров С. А., Таран Ю. Н. Диффузионный механизм кооперативной эвтектической кристаллизации. — Изв. АН СССР. Металлы, 1976, т. 6, № 2, с. 126—128.
16. Филипович В. Н., Калинина А. М. О закономерностях зарождения кристаллической фазы в стеклах. — В кн.: Проблемы химии силикатов. Л., 1974, с. 219—232.
17. Horsak J., Pasak P., Slama J. Ein stochastisches Modell der Kristallisation aus unterkühlten Flüssigkeiten. — Coll. Czech. Chem. Comm., 1977, v. 42, N 4, p. 1100—1107.

Институт химии силикатов
им. И. В. Гребенщикова АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
6 февраля 1980 г.