
АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

4

МОСКВА · 1985

УДК 546.284:54-143

Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СКОРОСТЬ РОСТА КРИСТАЛЛОВ ВОЛЛАСТОНИТА В РАСПЛАВЕ

Процессы кристаллизации в силикатных расплавах играют важную роль в различных технологических процессах, таких как каменное литье, переработка металлургических шлаков, производство стеклокристаллических материалов [1-9].

Цель работы — изучить влияние добавок оксидов щелочных (Li, Na, K) и щелочноземельных (Mg, Sr, Ba) металлов на скорость роста кристаллов волластонита CaSiO_3 в расплаве. Волластонит был выбран в качестве объекта исследования постольку, поскольку он имеет сравнительно простую хорошо исследованную структуру [10], а также является основной кристаллизующейся фазой в стеклообразных шлаках фосфорного производства.

Температурные зависимости скоростей роста кристаллов волластонита получали с помощью высокотемпературного микроскопа [11]. Особенности кристаллизации расплавов потребовали разработки новых методических приемов. Модернизированный нагреватель-держатель образца, выполненный в виде полоски из сплава Pt+30% Rh с узкой ($\approx 0,1$ мм) прорезью (длиной ≈ 2 мм), в которую помещали капельку расплава, позволил на порядок поднять границу измеряемых скоростей роста кристаллов и фазовых превращений.

Высокая летучесть щелочных оксидов при температурах выше температуры ликвидуса вызывала изменение состава расплава в процессе исследований. Непрерывный контроль состава образца по величине температуры ликвидуса [12, 13] дал возможность изучить на одном образце кинетику роста кристаллов в расплавах разных составов.

На рис. 1 представлены данные по температурным зависимостям скоростей роста кристаллов волластонита из стехиометрического расплава. Происходит рост двух его модификаций: до 1300 К — низкотемпературной, выше этой температуры растет его высокотемпературная модификация — псевдоволластонит. При переходе волластонита в псевдоволластонит визуально фиксировали перемещение границы между двумя модификациями, что способствовало определению температурной зависимости полиморфного превращения.

Данные по температурным зависимостям линейных скоростей роста кристаллов в расплавах волластонита добавками оксидов щелочных и щелочноземельных металлов показаны на рис. 2. Количество добавок выбирали так, чтобы состав расплава оставался в поле кристаллизации волластонита. Температуры ликвидуса исследуемых составов были не ниже 1720 К.

Добавки оксида лития вызывали резкое увеличение скорости роста кристаллов. Зависимости скорости роста кристаллов от состава при одинаковых переохлаждениях $\Delta T = T_0 - T$ имеют максимум в области 4-5,5 масс. % Li_2O , что соответствует соединению с бруттоформулой $\text{Li}_2\text{Ca}_x\text{Si}_x\text{O}_{3x+1}$, где x равно 6-8 (рис. 3). Рентгенограммы закристаллизованных расплавов выявили две новые кристаллические модификации. Высокотемпературная является аналогом псевдоволластонита. На ее рентгенограмме наблюдается расщепление пиков, характерных для псевдоволластонита, что свидетельствует о наличии сверхструктуры. Рентгенограммы низкотемпературной модификации и волластонита не имеют общих пиков.

Скорость роста кристаллов из расплава, содержащего до 3 масс. %

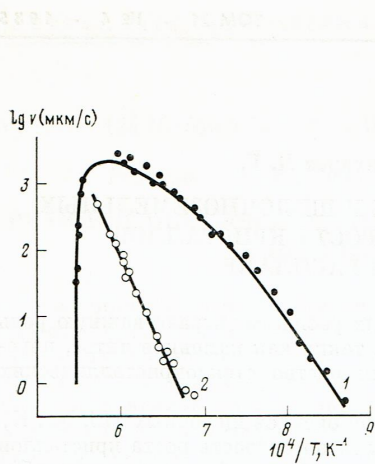


Рис. 1

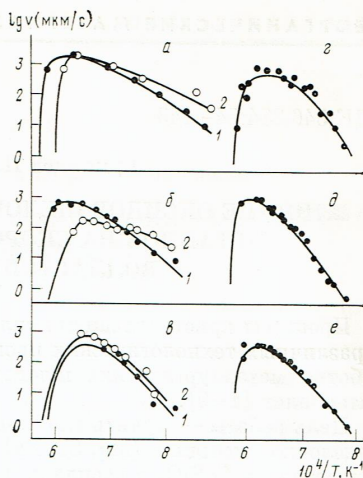


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости линейных скоростей роста кристаллов и фазовых превращений волластонита (1 – рост кристаллов из расплава; 2 – полиморфное превращение волластонита в псевдоволластонит)

Рис. 2. Температурные зависимости линейной скорости роста кристаллов волластонита в расплавах с различными добавками а: Li_2O – 5(1), 7(2); б: Na_2O – 5(1), 10(2); в: K_2O – 5(1), 10(2); г: MgO – 3; д: SrO – 13; е: BaO – 11 масс. %

Na_2O меньше, чем из расплава стехиометрического состава. Увеличение содержания Na_2O несколько увеличивает скорость роста кристаллов при низких температурах за счет образования метастабильной кристаллической фазы, в которую входит натрий.

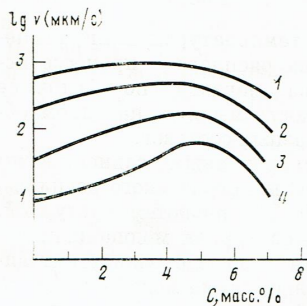


Рис. 3. Зависимости скорости роста кристаллов волластонита от состава расплава при постоянных переохлаждениях (1 – 300; 2 – 400; 3 – 500; 4 – 600 К)

метрического состава. Экспериментальные данные были аппроксимированы полуэмпирическим уравнением [14]

$$v = k (\Delta T/T)^c \exp(-E/RT) \quad (1)$$

где k , c , E – эмпирические коэффициенты. В таблице представлены результаты математической обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов на ЭВМ БЭСМ-6. Величина c , входящая в уравнение (1), определяется механизмом перехода структурных элементов из расплава в кристалл и зависит от структуры расплава и кристалла [14].

Добавки оксида лития приводят к резкому падению коэффициента c , что, видимо, связано с ростом новых кристаллических фаз. Резкое возрастание коэффициента c в случае малых добавок оксида калия, вероятно, обусловлено существенным изменением структуры расплава вблизи расту-

Значения эмпирических коэффициентов уравнения (1) в случае выращивания CaSiO_3 из расплавов с добавками

Добавка	Масс. %	c	$\ln k$ (мкм/с)	E, кДж/моль	η^2	T, К
	—	2.69	39.5	367.5	0.988	1830
Li_2O	5	1.12	27.7	234.5	0.991	1780
Li_2O	7	1.44	26.9	215.5	0.985	1735
Na_2O	5	1.70	34.0	314	0.979	1750
Na_2O	10	2.75	30.7	258	0.90	1720
K_2O	5	5.82	69.0	650	0.994	1750
K_2O	10	3.13	52.6	507	0.999	1725
MgO	3	3.54	56.2	548	0.87	1750
SrO	13	2.03	52.8	550	0.984	1750
BaO	11	2.51	51.2	522	0.989	1740

Примечание. η^2 — корреляционное отношение.

щего кристалла волластонита, вызванное накоплением не входящих в структуру кристаллов ионов калия.

Таким образом, влияние малых добавок оксидов щелочных и щелочноземельных металлов на скорость роста кристаллов из расплава может проявляться не только через снижение температуры ликвидуса и уменьшение движущей силы кристаллизации, но и путем модифицирования структуры расплава и кристалла. Увеличение скорости роста происходит в том случае, если ион металла способен таким образом модифицировать структуру основной фазы, что она приближается к структуре расплава. Если сильно модифицирующий структуру расплава ион не входит в решетку кристалла, он резко замедляет скорость роста.

ВЫВОДЫ

Установлено, что малые добавки оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в расплаве могут как увеличивать, так и уменьшать скорость роста кристаллов волластонита.

Литература

- Zimmer E. The velocity of crystallisation in soda - lime - silica glasses. - Glass Technol., 1929, v. 13, № 49, p. 76.
- Kumm K.-A., Scholze H. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen in System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. - Ztg., 1969, B. 93, № 9 und 10, S. 332.
- Шелудяков Л. Н., Дышлова Т. А. О взаимосвязи между составом, структурой и кристаллизационной способностью расплавов системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. - Хабаровскы вест., т. 35, № 7, 1976, с. 11.
- Школьников Е. В. К кинетике роста кристаллов в стеклах $\text{M}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (M - Li, Na, K). - Физика и химия стекла, т. 6, № 2, 1980, с. 153.
- 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.
- Сироко П. П. Изучение процесса кристаллизации стекол системы геленит - волластонит. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: ИХС АН СССР, 1971.
- Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Зарождение и рост кристаллов в псевдобинарной системе геленит - двухкальциевый силикат - Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1981, т. 17, № 3, с. 466.
- Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Кристаллизация стеклообразующих расплавов системы анортит - геленит. - Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 2, с. 159.
- Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Кристаллизация в псевдобинарных системах анортит - геленит и геленит - двухкальциевый силикат. - В сб.: VI Междунар. конф. по росту кристаллов, Т. 3, М.: Изд. ВИНТИ, 1980, с. 274.
- Минералы. М.: Наука, 1981, т. 3, вып. 2.
- Леонов А. И., Румянцев П. Ф. Высокотемпературный микроскоп. М.: Изд. ВДНХ.
- Белякин Д. С., Лапин В. В., Горюнов Н. А. Физико-химические системы силикатной технологии. М.: Промстройиздат, 1954.
- West A. R. Phase Equilibria in the system $\text{Li}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. - J. Amer. Ceram. Soc., 1978, v. 61, № 3-4, p. 152.
- Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Влияние строения металлических и шлаковых расплавов на кинетику поверхностной реакции роста кристаллов. - В кн.: Повышение качества, надежности и долговечности изделий из конструкционных, жаропрочных, порошковых и инструментальных сталей и сплавов. Л.: Изд. ЛДНТИ, 1983, с. 74.

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

Поступила в редакцию
12.VII.1983