

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

---

ИЗВЕСТИЯ  
АКАДЕМИИ НАУК СССР  
**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ  
МАТЕРИАЛЫ**

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

9

---

МОСКВА · 1986

УДК 546.284:54—143

Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г.

**ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ  
НА КИНЕТИКУ РОСТА КРИСТАЛЛОВ МОНОКАЛЬЦИЕВОГО  
СИЛИКАТА В РАСПЛАВЕ**

Решение проблемы адекватного описания экспериментальных данных по температурным зависимостям линейной скорости роста кристаллов в различных расплавах — одно из необходимых условий целенаправленного управления фазовым составом и микроструктурой продуктов в технологии цемента, ситаллов, каменного литья. В ряде работ [1—11] получены экспериментальные зависимости скорости роста кристаллов от температуры в широком интервале переохлаждений в различных силикатных расплавах.

В [12] экспериментальные данные по кристаллизации в двух модельных силикатных системах описаны с помощью аппроксимации полуэмпирическим уравнением с использованием метода наименьших квадратов. Представляло интерес проследить за влиянием малых добавок оксидов металлов переменной валентности на температурные зависимости скорости роста кристаллов монокальциевого силиката, выбранного в качестве модельного объекта, и сопоставить их с полученными для расплавов, не содержащих таких оксидов, что имеет также практическое значение для направленной кристаллизации промышленных шлаков, содержащих оксиды железа, меди, марганца и других металлов переменной валентности.

В представленной работе с помощью высокотемпературного микроскопа [13] с применением методов, описанных в [10], изучены температурные зависимости скорости роста кристаллов монокальциевого силиката из расплавов с ионно-молекулярным отношением  $M: CaSiO_3 = 1: 10$  ( $M = Mn^{3+}$  или  $Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}, Cu^+$ ). Ионы металлов вводили в расплав в виде соответствующих оксидов.

На рисунке показаны температурные зависимости скоростей роста кристаллов  $CaSiO_3$  в координатах  $\ln v - 1/T$ , где  $v$  — линейная скорость роста,  $T$  — температура. В отличие от ранее изученных авторами аналогичных зависимостей роста кристаллов в расплавах, не содержащих ионов металлов переменной валентности [10—12], аппроксимация известной полуэмпирической формулой

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

(где  $\Delta T = T_0 - T$ ,  $T_0$  — температура ликвидуса;  $k, c, E$  — эмпирические коэффициенты, как видно из рисунка (кривые 1)), не дала удовлетворительных результатов в случае добавок оксидов железа и меди. В табл. 1 представлены значения эмпирических коэффициентов уравнения (1).

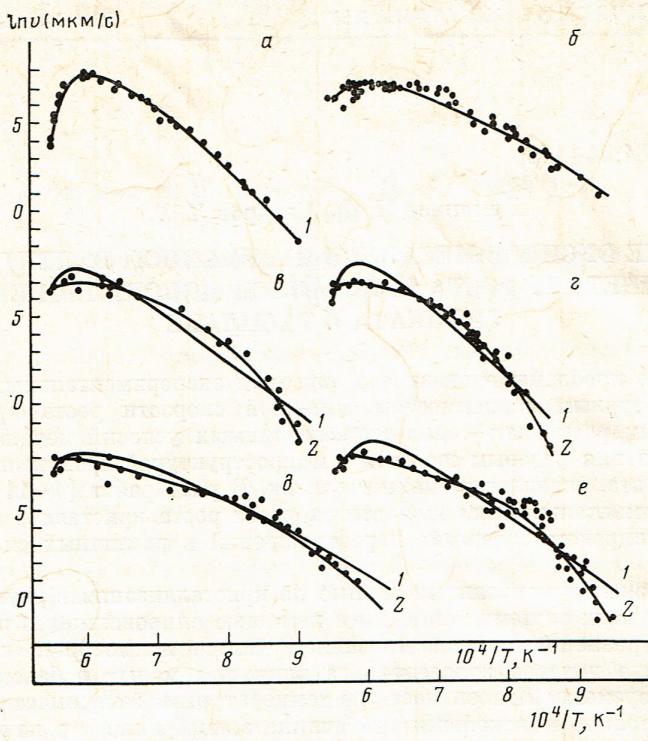
Если, в соответствии с интерпретацией физического смысла эмпирических коэффициентов уравнения (1) [12], предположить, что число степеней свободы, по которым происходит переход структурных элементов из расплава в кристалл, и сумма энтропий активации потенциальных барьеров по этим степеням свободы в первом приближении являются линейными функциями температуры

$$c = c_0 + c_1 \Delta T, \quad \Sigma \Delta S_a = \Sigma \Delta S_{a0} + a_1 \Delta T$$

то уравнение (1) можно переписать в виде

$$v = k_0 (\Delta T/T)^{c_0 + c_1 \Delta T} \exp(-E_0/RT + a_1 \Delta T) \quad (2)$$

где  $k_0, c_0, c_1, E_0, a_1$  — эмпирические коэффициенты.



Температурные зависимости линейной скорости роста кристаллов монокальциевого силиката в расплаве 100%-ного  $\text{CaSiO}_3$  (a); с добавками  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (б),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (в),  $\text{FeO}$  (г),  $\text{CuO}$  (д),  $\text{Cu}_2\text{O}$  (е) (кривые: 1 — аппроксимация формулой (1); 2 — формулой (2); верхняя ось абсцисс — для а, в, д, нижняя — для б, г, е)

Аппроксимация экспериментальных данных с помощью уравнения (2) привела к достаточно хорошему совпадению экспериментальных и теоретических зависимостей (рисунок, кривая 2). В табл. 2 приведены значения эмпирических коэффициентов уравнения (2).

Использование в качестве аппроксимирующего уравнения (2) имеет смысл только в случае достаточно существенного отклонения экспериментальных данных от вида уравнения (1). В противном случае процедура приближения экспериментальных данных методом наименьших квадратов теряет устойчивость, и погрешность определения значений эмпирических коэффициентов становится больше их значения.

Существование заметной температурной зависимости механизма процесса роста кристаллов можно объяснить следующим образом. Поскольку

Таблица 1

Эмпирические коэффициенты уравнения (1)

Добавка	$T_0$ , К	$\eta^{**}$	$c$	$\ln k$ (мкм/с)	$E$ , кДж/моль
—	$1845 \pm 10$	0.98	$3.53 \pm 0.12$	$46 \pm 1$	$426 \pm 8$
$\text{Mn}_3\text{O}_4$	$1810 \pm 10$	0.86	$1.11 \pm 0.18$	$24 \pm 1$	$197 \pm 13$
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$1810 \pm 10$	0.92	$0.86 \pm 0.22$	$29 \pm 2$	$267 \pm 25$
$\text{FeO}$	$1810 \pm 10$	0.92	$1.51 \pm 0.19$	$37 \pm 2$	$368 \pm 25$
$\text{CuO}$	$1810 \pm 10$	0.92	$0.84 \pm 0.17$	$23 \pm 2$	$179 \pm 13$
$\text{Cu}_2\text{O}$	$1810 \pm 10$	0.85	$1.68 \pm 0.29$	$33 \pm 2$	$284 \pm 21$

\*  $\eta^2$  — корреляционное отношение.

Таблица 2

## Эмпирические коэффициенты уравнения (2)

Добавка	$T_0$ , К	$\eta^2$	$c_0$	$c_1$ , К $^{-1}$	$\ln k_0$ , (МКМ/с)	$E_0$ , кДж/моль	$a_1$ , К $^{-1}$
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1810±10	0,98	1,04±0,54	0,021±0,008	133±27	1811±360	0,097±0,021
FeO	1810±10	0,98	1,82±0,43	0,027±0,006	175±22	2376±297	0,124±0,017
CuO	1810±10	0,96	2,16±0,78	0,022±0,007	93±18	1113±225	0,056±0,012
Cu <sub>2</sub> O	1810±10	0,93	2,77±1,00	0,034±0,009	150±28	1924±330	0,102±0,018

в расплаве при любой температуре существует равновесное распределение ионов в различных степенях окисления, которое отличается от заданного при синтезе, степень отклонения от равновесного состояния расплава является функцией температуры. Число дефектов структуры расплава не отвечает аррениусовой функции температуры.

Возможно, что замеченное во время выполнения работы явление обратимого термического окрашивания расплава с добавками оксидов железа есть следствие резкого нарастания концентрации дефектов при увеличении температуры выше  $\approx 1000$  К.

Предложенная интерпретация экспериментальных данных позволяет также объяснить увеличение разброса экспериментальных точек по сравнению с ростом в расплаве стехиометрического состава, поскольку степень отклонения фактического отношения числа ионов разных степеней окисления от равновесного за счет взаимодействия с кислородом воздуха должна зависеть от термической предыстории образца.

## ВЫВОДЫ

Методом высокотемпературной микроскопии изучена температурная зависимость скорости роста кристаллов монокальциевого силиката в расплавах с добавками оксидов металлов переменной валентности Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, CuO, Cu<sub>2</sub>O. Полученные зависимости удалось аппроксимировать с помощью предложенного полуэмпирического уравнения, учитывающего температурную зависимость механизма процесса встраивания структурных элементов в кристалл.

## Литература

1. Zchimer E. The velocity of crystallisation in soda - lime - silica glasses. — J. Soc. Glass Technology, 1929, v. 13, № 49, p. 76.
2. Kumm K.-A., Scholze H. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlakenschmelzen in System CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> (I). — Tonind.- Ztg., 1969, B. 93, № 9, S. 332.
3. Kumm K.-A., Scholze H. Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlakenschmelzen in System CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> (II). — Tonind.- Ztg., 1969, B. 93, № 10, S. 360.
4. Школьников Е. В. К кинетике роста кристаллов в стеклах МO - 2SiO<sub>2</sub> (M=Li, Na, K). — Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 2, с. 153.
5. Kirkpatrick R. J. Kinetic of crystal growth in the system CaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - CaAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub>. — Amer. J. Sci., 1974, v. 274, № 3, p. 245.
6. Kirkpatrick R. J., Robinson G. R., Hays J. F. Kinetics of crystal growth from silicate melts. Anortite and diopside. — J. Geophys. Res., 1976, v. 81, № 32, p. 5715.
7. Scott W. D., Pack J. A. Nucleation and growth of sodium disilicate crystals in sodium disilicate glass. — J. Amer. Soc., 1961, v. 44, № 4, p. 181.
8. Сирохо И. П. Изучение процесса кристаллизации стекол системы геленит -- волластонит: Дисс. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. Л.: Ин-т химии силикатов АН СССР, 1971.
9. Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Кристаллизация в псевдобинарных системах анонит -- геленит и геленит -- двухкальциевый силикат. — Тр. VI Междунар. конф. по росту кристаллов. Т. 3. М.: Изд. ВИНИТИ, 1980, с. 274.
10. Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Кристаллизация стеклообразующих расплавов системы анонит -- геленит. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 2, с. 159.
11. Румянцев П. Ф., Сахаров Л. Г. Зарождение и рост кристаллов в псевдобинарной системе геленит -- двухкальциевый силикат. — Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1981, т. 17, № 3, с. 466.
12. Сахаров Л. Г. Процессы кристаллизации в системах анонит -- геленит и геленит -- двухкальциевый силикат: Автореф. дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: Ин-т химии силикатов, 1984.
13. Леонов А. И., Румянцев П. Ф. Высокотемпературный микроскоп. — М.: Изд. ВДНХ, 1964.

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

Поступила в редакцию  
3.XII.1984