

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. В. ЛАПИН

ДВУОКИСЬ ЦИРКОНИЯ — НОВЫЙ ВИД «КАМНЯ» В СТЕКЛЕ

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 22 III 1952)

В статье Д. С. Белянкина и В. В. Лапина (1) были перечислены по литературным данным все минералы, встречающиеся в «камнях» заводских технических стекол, в том числе и три минерала, впервые установленные для «камней» в стекле авторами статьи (1) (β -глинозем, апатит и кордиерит).

В настоящей статье мы сообщаем еще об одном новом минерале, недавно встреченном мной в одном из «камней» в обычном известково-натровом стекле.

«Камень» этот возник за счет муллитовых брусьев, которыми был выложен верхний ряд стен ванной печи.

Для подтверждения такого генезиса «камня» вкратце остановимся на характеристике химико-минералогического состава изученного нами муллитового бруса № 2434, прослужившего 7 мес. в стекловарной печи. В своей неизменной части А образец имеет голубовато-серую окраску, которая постепенно приобретает буроватый оттенок. Толщина этой горячей буроватой зоны Б колеблется от 15 до 22 мм. Зона Б переходит в наиболее горячую, поверхностную, почти белую, тонкопористую, покрытую тонкой глазурью корочку Г, очень неодинаковую по своей толщине, с колебаниями от 1 до 10 мм.

Химический состав этих зон приводится в табл. 1.

Как видим, для переходной зоны характерно значительное количество щелочей и, главным образом, окиси натрия, мигрировавшей сюда из варившегося в печи стекла. Несколько повысилось по сравнению с неизменной зоной также количество двуокиси циркония. Что касается наиболее «горячей» белой корочки, то для нее характерно полное отсутствие окислов железа, магния, марганца и кальция и сравнительно небольшое

Таблица 1

Химический состав служившего муллитового бруса № 2434 (в %)

	Неизменная часть бруса А*	Переходная часть бруса Б*	«Горячая» корочка бруса Г**
SiO ₂	13,91	13,99	16,24
TiO ₂	1,58	1,34	1,03
Al ₂ O ₃	76,13	72,08	71,28
Fe ₂ O ₃	нет	0,05	нет
FeO	0,58	0,51	"
MgO	0,17	0,29	"
MnO	0,01	0,01	"
CaO	0,88	0,52	"
ZrO ₂	5,64	7,18	6,35
K ₂ O	0,07	0,51	0,42
Na ₂ O	1,33	4,08	4,30
Сумма	100,30	100,56	99,62

* Аналитик Н. И. Забавникова.

** Аналитик В. Г. Старостина.

повышение количества кремнекислоты (в варившемся стекле около 70% SiO_2).

Минералогический состав неизменной части бруса, судя по подсчету в шлифе, был следующий (объемн. %): корунда 43, муллита 37, двуокиси циркония 6, черного точно не установленного минерала (карбид?) 4, стекла 10. Буроватая переходная зона Б характеризуется отсутствием муллита, наличием корунда (около 40%) и буроватого стекла (до 45%) со светопреломлением $N = 1,546$, а также примерно равным с неизменной зоной количеством двуокиси циркония. В стекле видна местами зачаточная скелетная кристаллизация минерала со светопреломлением, близким к таковому стекла; повидимому, это нефелин.

В наиболее нас интересующей в данном случае горячей корочке бруса, наряду с корундом, стеклом и двуокисью циркония, по направлению к рабочей поверхности бруса появляется также еще и щелочной β -глинозем; на контакте с варившимся стек-



Рис. 1. Скопление зерен двуокиси циркония в стекле в горячей зоне служившего муллитового бруса. Без анализатора, $\times 160$. Репрод. 4:5

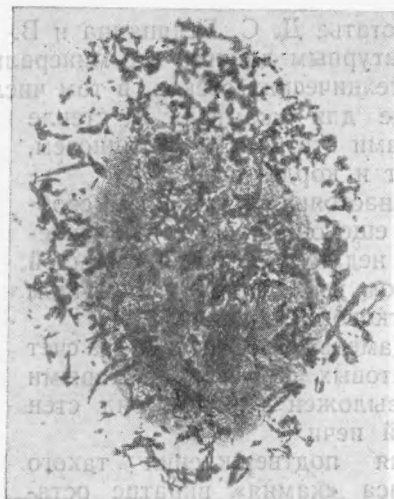


Рис. 2. «Камень» в техническом стекле, богатый зернами двуокиси циркония (темные рельефные зерна). Без анализатора, $\times 76$. Репрод. 4:5

лом наблюдается уже преобладание тонкоскелетных прорастаний слабо дупреломляющего нефелинового минерала со стеклом (суммарное их светопреломление порядка 1,526).

Для двуокиси циркония из горячей зоны определены константы светопреломления: $N_g' = 2,24 \pm 0,03$, $N_p' = 2,19 \pm 0,03$, т. е. несколько повышенные против нормальных ($N_g = 2,20$, $N_m = 2,19$, $N_p = 2,13$). Причина повышения нам неясна, но, во всяком случае, приведенные константы, равно как и химический состав горячей зоны (см. табл. 1) исключают возможность отнесения этого минерала не к двуокиси циркония, а к другим цирконийсодержащим минералам, например к циркону или более сложным цирконосиликатам, цирконатам щелочей и пр.

Следует отметить одно особенно характерное для самой «горячей» части поверхностной белой корочки обстоятельство, а именно, наличие в ней участков, сильно обогащенных двуокисью циркония. Так, в одном из подобных участков было подсчитано под микроскопом следующее количество фаз (приводятся в пересчете на вес. %): корунда 25,8%, β -глинозема 9,9%, двуокиси циркония 17,0%, стекла 47,3%. Участок,

особо обогащенный двуокисью циркония и стеклом и почти не содержащий других фаз, представлен на микрофотографии рис. 1.

Так как эти скопления зерен двуокиси циркония располагаются вблизи от рабочей поверхности бруса, то при постепенном разрушении этой поверхности стекольным расплавом, особенно интенсивно происходящем на участках переменного уровня стекла, можно ожидать появления в стекле «камней», содержащих зерна двуокиси циркония. И это тем более вероятно, что последние, повидимому, обладают достаточной химической стойкостью по отношению к стеклу и медленно в нем растворяются.

Действительно, мы встретились недавно с подобного рода «камнем» в одном из образцов известково-натрового стекла. «Камень» имел в прозрачном шлифе вид эллипса с длиной осей 1,0 и 0,7 мм (см. рис. 2). В центральной части этого «камня» присутствует много мельчайших удлиненных ярко поляризующих зернышек, возможно, относящихся к β -глинозему. По периферии различаются весьма тонкоскелетные, местами с едва заметным двупреломлением образования нефелиноподобного минерала. По всему объему камня, несколько выступая также за пределы нефелиновых скелетов, располагается много грубо рельефных ярко поляризующих зерен двуокиси циркония. Зерна эти или сильно оплавлены и имеют неправильные формы (см. микрофотографию рис. 3) или же образуют елочковидные дендриты. Сопоставление микрофотографий рис. 1 и 3 показывает близкое сходство характера зерен двуокиси циркония.

В итоге нам представляется, что следует в дальнейшем обратить специальное внимание на случай появления в технических стеклах «камней», содержащих двуокись циркония. Если эти случаи будут повторяться в ущерб качеству стекла, то технологам-стеклящикам придется еще раз ⁽²⁾ заняться вопросом о вводе в шихту муллитовых брусьев циркония, за счет которого и возникает в них двуокись циркония ⁽³⁾.



Рис. 3. Деталь снимка рис. 2 при большем увеличении. Без анализатора, $\times 250$. Репрод. 4:5

Поступило
19 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин и В. В. Лапин, Сборн. научн. работ по стеклу, М., 1950, стр. 16—20. ² А. А. Литваковский, Керамика и стекло, № 9, 6 (1950).
³ Д. С. Белянкин и В. В. Лапин, ДАН, 73, № 2 (1950).