

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Н. А. ШМЕЛЕВА

**КАМНИ ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В МНОГОКАЛИЕВЫХ
СТЕКЛАХ СВИНЦОВОГО ХРУСТАЛЯ И УСЛОВИЯ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 27 XI 1952)

В производстве свинцовых хрусталей типа легких флинтосов наиболее распространенным пороком в стекле являются камни щелочных алюмосиликатов. Образование этих камней объясняется обычно разрушением огнеупора вследствие плохой его стеклоустойчивости. Однако опыт производственного стекловарения во многих случаях опровергает это мнение, так как часто образуются глиноземистые камни при отличном состоянии огнеупора.

В связи с этим было предпринято изучение глиноземистых камней в зависимости от состава и структуры контактных образований, выделенных на поверхности огнеупора при контактно-метаморфическом воздействии стекломассы на шамот. Было замечено, что на стенках стекловаренных горшков после варки в них многокалиевых свинцовых хрусталей образуется темносерая, с характерным металлическим блеском, контактная прослойка, резко отличающаяся по внешнему виду от светлой каемки на огнеупоре, полученной в процессе варки известково-натриевых стекол. Эта темная прослойка, колеблющаяся по толщине от десятых долей до 3 и более миллиметров, сложена из зерен корунда, кристаллов β -глинозема и из слабо двулучепреломляющих щелочных алюмосиликатов с показателем преломления $1,509 \pm 0,004$. Иногда на контакте встречаются мельчайшие зерна муллита вторичной генерации и кристобалит.

Щелочные алюмосиликаты представлены большей частью стекловатыми образованиями с петлевыми структурами или хорошо образованными полисинтетическими двойниками с прямым и косым погасанием света. По оптическим характеристикам эти образования должны быть отнесены к лейциту и карнегииту. Присутствие лейцита в навахах на шамотных кирпичах устанавливалось ранее в работах Д. С. Белянкина и Б. В. Иванова ⁽¹⁾ и других исследователей.

На микрофотографии рис. 1 (см. вклейку к стр. 779) показан разрез по темному контактному слою (при увеличении 80) на границе стенки горшка со стеклом, где тело горшка находится относительно рисунка с левой, а стекло с правой стороны. Из микрофотографии видно, что элементы контактного слоя располагаются зонально. Непосредственно к шамотной массе горшка примыкает слой стекла с зернами корунда и крупными пластинчатыми кристаллами β -глинозема. Далее, на некотором расстоянии от огнеупора, начинается поле хорошо развитых щелочных алюмосиликатов, ориентированных в стекле, но не находящихся в непосредственном контакте с шамотом. Общая толщина контактного слоя равна 0,4 мм. Подобное строение контактной полосы наблюдалось и в других случаях, когда на огнеупоре образовывалась темная каемка.

На данном типовом образце хорошо видно, что кристаллизация щелочных алюмосиликатов происходит не в пределах самого тела огнеупора, а рядом, в стеклянном слое. Темная окраска контактных образований на огнеупоре должна быть отнесена, по видимому, за счет щелочных алюмосиликатов, так как остальные элементы являются постоянными спутниками светлой контактной полосы.

При сопоставлении контактных масс и глиноземистых камней в стекле был установлен их единый минералогический состав и полное повторение на камнях всех микроструктурных особенностей контактного слоя. Исследования показали, что глиноземистые камни, при всем их внешнем разнообразии, сложены, как и аналогичные образования в контактном слое, из лейцит-карнегиитовых масс и мелких зерен, по видимому β -глинозема. Щелочные алюмосиликаты имеют показатель преломления $1,509 \pm 0,004$. Погасание света на них прямое или, в случае карнегиита, косое. При наличии хорошо образованных щелочных алюмосиликатов камни получают прозрачные, а с развитием петлеватых структур и зерен β -глинозема камни становятся плотными, непрозрачными.

Проведенные исследования устанавливают генетическую связь между камнями и контактными образованиями, выделенными на поверхности огнеупора в результате вторичной кристаллизации. Отслаивание камней хорошо обнаруживается даже невооруженным глазом на стенках отработанных горшков, где темная полоса отрывается частями в виде чешуек, пленок и волокнистых наростов. Зональное расположение элементов в контактном слое позволило установить, что отслаивание происходит только с поверхности, так как камни не содержат элементов из более глубоко расположенных слоев. Хорошо дифференцированные образования муллита, слагающие тело горшка и приконтактный слой, в составе камней обычно не обнаруживаются.

При длительных испытаниях огнеупора в процессе варки было установлено, что степень износа горшков (характеризовавшаяся толщиной стенки горшка после 55 варочных циклов) была у свинцовых хрусталей меньше, чем при стеклах известково-натриевого состава.

Характер разрушения огнеупора, степень износа горшков во времени и данные микроскопических исследований дали основание утверждать, что камни щелочных алюмосиликатов не свидетельствуют еще о плохой стеклоустойчивости огнеупора, так как само тело горшка не разрушается, а отслаиваются лишь контактные образования. Было выяснено, что темная контактная прослойка на огнеупоре является характерным образованием не только для свинцовых стекол, а и для многокалиевых составов вообще, так как щелочные алюмосиликаты получались также на бессвинцовых и баритовых хрусталях.

Небольшие количества Na_2O , введенные в состав многокалиевого хрустала, способствуют кристаллизации лейцита и карнегиита, а при увеличении Na_2O свыше 4% щелочные алюмосиликаты на контакте исчезают. На процесс образования камней щелочных алюмосиликатов оказывают заметное влияние даже такие небольшие изменения количества Na_2O , как 0,25—0,5%.

Более подробно была изучена кристаллизация щелочных алюмосиликатов в зависимости от соотношения и количества в стекле щелочных окислов (Na_2O и K_2O). Составы стекол приведены в табл. 1. В стекле № 1 (при соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} 2 : 13$) получались обильные камни щелочных алюмосиликатов при одновременном развитии на стенках тигля плотного, темного контактного слоя толщиной до 0,7 мм. В стекле № 2 с повышенным содержанием Na_2O (при соотношении $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O} 7 : 8$) щелочные алюмосиликаты не образовывались на контакте, и соответственно этому, отсутствовали глиноземистые камни, несмотря на явные следы разъедания огнеупора стеклом. Состояние огнеупора

после варки стекла № 1 было лучше, чем после варки стекла № 2, т. е. контактная каемка являлась как бы защитным покрытием, в результате чего линия контакта оставалась ровной без затеканий стекла внутрь тела горшка.

При испытании ряда хрусталей с другими соотношениями щелочей, занимающими промежуточное положение между стеклами №№ 1 и 2, был установлен оптимальный состав для данного огнеупора (стекло № 3), при котором контактный слой развивался настолько, что камней в стекле не образовывалось и разъедание огнеупора было незначительным. Отсюда следовало, что контактная полоса может, с одной стороны, являться источником образования камней, а с другой, служить защитным покрытием, предохраняющим огнеупор от разъедания его стеклом.

Многощелочное стекло № 4 с увеличенным содержанием Na_2O и K_2O (при соотношении этих окислов 7 : 13) не давало камней щелочных алюмосиликатов, хотя по зеленой окраске стекла можно было заключить о значительном растворении огнеупора в стекле. Многокремнеземистые и малощелочные свинцовые хрустали более склонны к образованию камней щелочных алюмосиликатов. При варке стекол №№ 5 и 6 в одном и том же горшке получались различные результаты по качеству стекла, причем составы № 5 давали обильные камни щелочных алюмосиликатов, а более агрессивное стекло № 6 получалось чистое, без камней. При чередовании варок стекла №№ 5 и 6 камни в стекле, соответственно, то появлялись, то исчезали.

Объяснить вышеизложенные факты, исходя только из стеклоустойчивости огнеупора, нельзя, так как один и тот же стекловаренный горшок получил бы противоречивую качественную оценку. Необходимо учитывать также наблюдаемые явления кристаллизации щелочных алюмосиликатов.

При рассмотрении процесса кристаллизации этих соединений следует остановиться на некоторых их свойствах. Щелочные алюмосиликаты, представленные в виде камней и темной контактной полосы, являются устойчивыми образованиями в многокалийных стеклах при определенных соотношениях $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ и легко разрушаются в стеклах другого состава. Достаточно было провести в горшке однократную варку многонатриевого бессвинцового или свинцового стекла, чтобы снять сложившийся ранее контактный слой. Цвет контактной каемки становился светлым, так как щелочные алюмосиликаты растворялись и на контакте оставались нерастворенными только устойчивые элементы — корунд и β -глинозем. Контактный слой, образованный на границе шамота со стеклом № 1, легко растворялся при взаимодействии с многонатриевым стеклом № 2, после чего контактная каемка становилась светлой.

Из этих опытов следует, что щелочные алюмосиликаты являются соединениями, которые не всегда устойчивы и могут то появляться, то исчезать на стенках одного и того же горшка в зависимости от состава стекла.

Установлено, что частичное растворение камней происходит и в свинцовом хрустале при условии длительной выдержки его в печи, даже при температуре 1250° , хотя это стекло по своему составу благоприятствует образованию щелочных алюмосиликатов. При изменении состава свинцового хрустала в сторону большего содержания Na_2O растворимость глиноземистых камней возрастает. В стеклах, содержащих Na_2O

Таблица 1

№ стекло	Состав стекла в %			
	SiO_2	Na_2O	K_2O	PbO
1	65	2	13	20
2	65	7	8	20
3	65	4,5	10,5	20
4	60	7	13	20
5	62	3,5	8,5	26
6	57	4,0	11,0	28

3% и ниже, растворение щелочных алюмосиликатов практически остается малозаметным.

Из тройной диаграммы плавкости системы нефелин — калиофилит — SiO_2 следует, что при изменении соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$ температура начальной кристаллизации лейцита может колебаться в значительных пределах, от 1000 до 1650°. При варьировании составов свинцовых хрусталей можно ожидать, что начальные температуры кристаллизации лейцита в глиноземистом слое пристенного стекла будут также меняться.

На примере вышеприведенных стекол №№ 5 и 6 можно видеть, что образование щелочных алюмосиликатов в одном и том же стекловаренном горшке происходило при разных температурах. В стекле № 5 щелочные алюмосиликаты образовывались при высоких температурах, так как в закаленных пробах, отобранных при 1450°, имелись уже глиноземистые камни в большом количестве. В стекле № 6 температура начальной кристаллизации лейцита была, повидимому, ниже, чем 1450°, так как в закаленных пробах стекла, взятых при этой температуре, наблюдались лишь незначительные количества лейцитокарнегиитовых образований в виде остаточных пленок, близких к полному растворению.

Отсюда следует, что стекла №№ 5 и 6 могут иметь (каждое) свой рациональный режим варки, построенный с таким расчетом, чтобы температура, при которой ведется варка, была выше начальной температуры кристаллизации щелочных алюмосиликатов в пристенных глиноземистых слоях этих стекол.

Таким образом, кристаллизация щелочных алюмосиликатов в контактном слое — явление сложное и может зависеть от ряда условий: составов стекла и огнеупора, примесей в них, режимов варки и др.

Однако проведенные опыты показывают, что в процесс образования камней щелочных алюмосиликатов, несмотря на его сложность, можно активно вмешиваться путем изменения в составе многокалиевых стекол соотношения $\text{Na}_2\text{O} : \text{K}_2\text{O}$. Устранение камня достигается в результате постепенного увеличения содержания Na_2O в составе стекла до того предела, пока не будут подобраны оптимальные условия для эксплуатации данного огнеупора. При превышении этого предела в стекле появляется свиль.

Для предупреждения глиноземистых камней в стекле намечается еще второе направление, связанное с образованием кристобалита в контактном слое. Замечено, что с появлением тонкой, защитной кристобалитовой зоны на огнеупоре прекращается дальнейшее развитие щелочных алюмосиликатов и контактная кайма не отслаивается в стекле. Однако развитие контактного слоя не всегда идет по пути образования кристобалита. Докристаллизация контактного слоя кристобалитом обычно наблюдалась на стенках горшков в тех случаях, когда стекло получалось без камней.

На микрофотографии рис. 2 дан разрез по контактному слою при увеличении 200, где видны хорошо образованные кристаллы кристобалита в виде характерных ветвей, елочек, оплавленных кристаллов, образующих на контакте тонкий защитный слой из кремнеземистых продуктов, выходящих непосредственно в стекло.

Вопрос об условиях образования кристобалита в контактном слое должен быть изучен особо.

Поступило
15 XI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Белянкин, Б. В. Иванов, Изв. АН СССР, ОТН, № 2 (1937).