

И. С. КАЙНАРСКИЙ и Э. В. ДЕГТЯРЕВА

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 18 V 1953)

Кварцевое стекло при нагревании, как правило, кристаллизуется с различной скоростью; продуктом его расстекловывания является стабильный чешуйчатый кристобалит. Интенсивность кристаллизации кварцевого стекла зависит от примесей в сырье; известно, что заметное ускорение расстекловывания вызывают щелочные и щелочноземельные окислы (1).

Нами систематически исследовалось влияние добавок, введенных в кварцевое стекло при плавке, на его кристаллизацию в температурной области стабильности тридимита. Плавке подвергался жильный кварц с различными добавками. Куски кварца перед измельчением тщательно промывались водой; для плавки использовались зерна кварца размером 3—0,5 мм, обрабатывавшиеся концентрированной соляной кислотой с последующей промывкой дистиллированной водой до удаления ионов Cl^- . После описанной подготовки зерна кварца 3—0,5 мм содержали 99,04% SiO_2 , 0,42% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$, 0,06% FeO , 0,2% CaO , 0,08% MgO , 0,20 R_2O и 0,04% п. п. п. Все добавки вводились в виде тонких порошков и предварительно смешивались всухую с кварцем. Плавки стекол велись в тиглях из окиси циркония.

Холодный тигель с шихтой сразу вводился в электропечь сопротивления, предварительно нагретую до 1800—1820°, и выдерживался при этой температуре 15 мин., чем обеспечивалось полное проплавление шихты; охлаждение сплавленного кварцевого стекла производилось быстрым погружением тигля в холодную воду. Для проверки полноты плавления кварца и отсутствия расстекловывания стекла просматривались под микроскопом; описанный метод плавки и охлаждения обеспечивал получение однородного нерасстеклованного кварцевого стекла.

Кристаллизация стекол проводилась в совершенно одинаковых условиях; кусочки стекла вводились на подставке в трубчатую криптоловую печь, предварительно нагретую до 1400°, и выдерживались в ней в течение 6 час., после чего подставка с образцами выводилась из печи. Исследование стекла после термической обработки проводилось микроскопическим методом в иммерсии и шлифах.

Было исследовано влияние введения в кварцевое стекло катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , P^{4+} , V^{5+} , Sb^{5+} , Bi^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{7+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} и анионов BO_3^- , PO_4^{3-} , VO_3^- , SO_4^{2-} и WO_4^{2-} . Катионы вводились в виде окислов, карбонатов или других солей с летучим анионом, а анионы, наоборот,—с летучим катионом. Количество добавки во всех случаях составляло 1,5% по весу в расчете на окисел; для сравнения плавилось также стекло без какой-либо добавки.

В результате микроскопического изучения расстеклованных образцов

кварцевого стекла с добавками установлено, что по влиянию на кристаллизацию все исследованные добавки можно разбить на 3 группы:

1. Добавки, которые обеспечивают тридимитизацию кварцевого стекла в температурной области стабильности тридимита.

2. Добавки, которые не изменяют обычной для чистого кварцевого стекла (без добавки) кристаллизации в кристобалит в температурной области стабильности тридимита.

3. Добавки, уменьшающие интенсивность кристаллизации кварцевого стекла в кристобалит.

В 1-ю группу добавок входят окислы щелочных металлов Li_2O , Na_2O и K_2O . Стекла, сплавленные с ними, не отличаются по внешнему виду от кварцевого стекла без добавки. После термической обработки при 1400° стекла приобретают белую матовую окраску и фазовый состав, представленный в табл. 1.

Стекло, сваренное со щелочными добавками, после расстекловывания в своей основной массе тридимитизировано, причем наибольшую степень тридимитизации (при одинаковом весовом

количестве) обеспечивает добавка Li_2O , а наименьшую — K_2O . Тридимит, выкристаллизовавшийся в этих стеклах, имеет нормальный коэффициент преломления ($N_g = 1,473$, $N_p = 1,469$), представлен копьевидными двойниками, менее вытянутыми коротко - призматическими пластинками и призмами, образующими между собой хороший кристаллический сросток.

В образце с добавкой Li_2O двойники встречаются реже, а преобладают призмы и пластинки; спайность кристаллов тридимита выражена слабо. В образцах с добавками Na_2O и K_2O (рис. 1) кристаллы тридимита представлены в основном копьевидными двойниками и призмами; спайность их при добавке Na_2O выражена слабо, а при добавке K_2O хорошо и идет параллельно удлинению. Кристаллы тридимита в этих образцах имеют резкие очертания и значительно большие размеры, чем в образце с добавкой Li_2O (см. табл. 1). Анизотропный чешуйчатый кристобалит в образце с добавкой Li_2O отсутствует, а в образцах с добавками Na_2O и K_2O распределен равномерно в небольших количествах (7—10%) в виде удлинённых участков. В шлифах хорошо видно, что кристобалит перекристаллизовывается в тридимит. Среди сростков кристаллов тридимита встречаются червеобразной формы полосы стекла, имеющие больший коэффициент преломления.

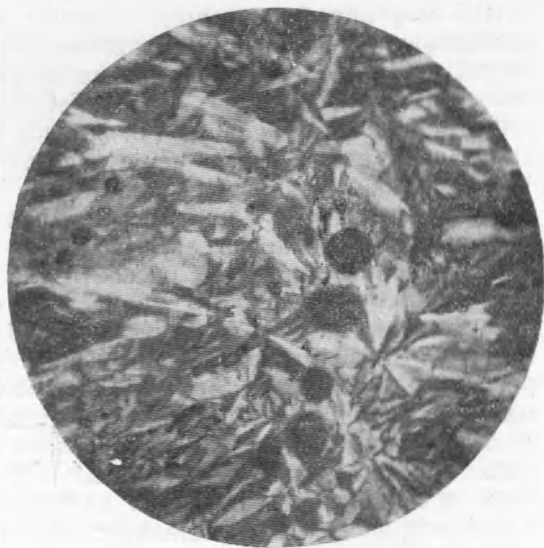


Рис. 1. Кварцевое стекло с добавкой 1,5% K_2O после кристаллизации при 1400° в течение 6 час. Двойники и призмы тридимита. Николи + ; $\times 80$

Таким образом, при добавлении при плавке кварцевого стекла 1,5 вес. % Li_2O , Na_2O и K_2O продуктом расстекловывания при 1400° является тридимит. Снижение содержания щелочных окислов в кварцевом стекле приводит к уменьшению выделения тридимита при кристаллизации, причем количество кристобалита соответственно возрастает (рис. 2). Характерно, что уменьшение количества добавки приводит к увеличению размера кристаллов тридимита (табл. 2) в одинаковых условиях кристаллизации кварцевого стекла.

Во 2-ю группу добавок входит большинство исследованных катионов и все анионы (см. выше). После расстекловывания стекла в основном принимают белую окраску. Продуктом кристаллизации кварцевого стекла со всеми добавками этой группы является стабильный чешуйчатый кристобалит с нормальными коэффициентами преломления. Во всех образцах встречается незначительное количество остаточного стекла и непроплавленного кварца.

К 3-й группе добавок, уменьшающих интенсивность кристаллизации кварцевого стекла, относятся Al_2O_3 , MnO и FeO .

Глинозем вводился в виде окиси и ортофосфата алюминия, причем

Таблица 2
Размер кристаллов тридимита в зависимости от количества добавки щелочного окисла

Колич. добавки в %	Размер кристаллов тридимита для добавок в мм		
	Li_2O	Na_2O	K_2O
1,5	0,09—0,1	0,2—0,3	0,3—0,4
1,0	0,25	0,4	0,4—0,5
0,65	0,25—0,3	0,45—0,5	—
0,3	0,3	0,5	—

обе добавки в равной степени задерживают кристаллизацию кварцевого стекла. Основная масса образцов (70—65%) после термической обработки представляет неизменное кварцевое стекло; выделившаяся же кристаллическая фаза — стабильный чешуйчатый кристобалит. В этих же условиях кристаллизации кварцевого стекла без добавки основная масса его состоит из кристобалита.

Кварцевое стекло, сплавленное с добавками FeO и MnO , после термической обработки приобретает белую матовую окраску с черными прожилками. Микроскопическое исследование обнаруживает, что основную массу представляет кварцевое стекло бурого цвета, разделенное трещинами на отдельные участки, в краевой части которых лишь начинает выделяться кристобалит. Непосредственно вокруг участков стекла имеются полоски метастабильного внешне бесструктурного кристобалита, который затем переходит в краевой части в стабильный чешуйчатый кристобалит. Таким образом, тридимитизирующее действие из всех исследованных добавок, введенных в количестве 1,5 вес. %, оказывают только щелочные окислы.

По последним данным ⁽²⁾, превращение кварца в тридимит под воздействием минерализаторов происходит после растворения в силикатном расплаве промежуточно образующегося из кварца метастабильного кри-

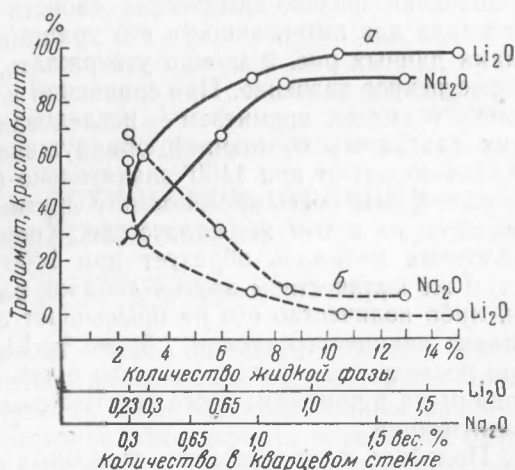


Рис. 2. Кристаллизация кварцевого стекла с добавками Li_2O и Na_2O при 1400° в течение 6 час. а — тридимит, б — кристобалит

стобалита. В отсутствие минерализаторов, т. е. в отсутствие жидкой фазы, в температурной области стабильности тридимита кристобалит не перекристаллизовывается в тридимит и может существовать в этих условиях неопределенно долго (3).

Аналогичный механизм действия минерализатора имеет место и при кристаллизации кварцевого стекла. Не касаясь в данной статье вопроса о значении физико-химических свойств образуемого минерализатором расплава для интенсивности его тридимитизирующего действия, на основании данных рис. 2 можно утверждать, что количество расплава имеет существенное значение. При сравнении количеств жидкой фазы, образующейся в смесях кремнезем — исследованный окисел (для систем, имеющих диаграммы состояния), обнаруживается, что окислы щелочных металлов образуют при 1400° значительно большие количества силикатного расплава, чем смесь кремнезема с другими опробованными окислами при введении их в том же количестве. Кремнезем с добавкой 1,5% окислов щелочных металлов образует при 1400° 11—14% расплава, тогда как с тем же количеством других добавок расплавов либо вовсе не образуется, либо количество его не превышает 3—4%. Поэтому добавление при плавке кварцевого стекла 1,5 вес. % Li_2O , Na_2O или K_2O обеспечивает при последующем нагревании его в температурной области стабильности тридимита в конечном итоге расстекловывание в тридимит вместо кристобалитизации.

Подобное же воздействие щелочных окислов на кварцевое стекло наблюдалось в процессе его службы в стекловаренной печи (4).

В одинаковых условиях кристаллизации кварцевого стекла тридимитизирующее действие щелочных окислов, введенных в него в одинаковых весовых количествах, уменьшается в ряду: $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{O}$. Полной тридимитизации кварцевого стекла можно достигнуть в течение нескольких часов добавкой 0,65—1% Li_2O , 1% Na_2O или 1,5% K_2O . Уменьшение содержания щелочных окислов в кварцевом стекле снижает количество тридимита при кристаллизации, причем количество кристобалита при этом соответственно возрастает (рис. 2).

Существенное практическое значение тридимитизации кварцевого стекла при расстекловывании заключается в том, что его структура при этом не разрушается и поэтому механическая прочность не снижается. При кристобалитизации кварцевого стекла имеет место интенсивное разрушение структуры со снижением механической прочности. Этим в значительной степени ухудшается устойчивость в службе кварцевого стекла как огнеупорного материала.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт огнеупоров

Поступило
27 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. А. Безбородов, Н. Д. Завьялов, Ф. А. Курлянкин, Огнеупоры, 10 (1936). ² И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 86, № 1 (1952). ³ И. С. Кайнарский, Л. И. Карякин, ДАН, 81, № 5 (1951). ⁴ Б. В. Иванов, А. И. Полинковская, ДАН, 85, № 6 (1952).