

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКЛА ТАЛЬКОВОГО СОСТАВА

П. Г. УСОВ, В. И. ВЕРЕЩАГИН, Н. В. СОБОРА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Стекло талькового состава получено плавлением Онотского талька следующего химического состава в % : $\text{SiO}_2 = 62,0$; $\text{MgO} = 32,22$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,20$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,28$; $\text{CaO} = 0,30$; п. п. п. = 5,00.

Расплав состава талька обладает высокой кристаллизационной способностью и получение из него стекла составляет большую трудность. Полученный без выдержки при высокой температуре (около 1600°) расплав полностью кристаллизуется при резком охлаждении тигля на воздухе. Он частично кристаллизуется даже в случае выливания его в воду (рис. 1), кривая DT (б). Стекло получается, если состав в расплавленном состоянии имел некоторую выдержку при высокой температуре. Кривая DT (а) (рис. 1) характеризует кристаллизацию стекла состава талька, сваренного с 30-минутной выдержкой и охлажденного погружением тигля в воду. Такое стекло визуально кажется однородным, но при исследовании под микроскопом в нем, хотя и слабо, проявляются элементы анизотропии и непостоянства показателя светопреломления, который изменяется в границах 1,561—1,570. Термический анализ порошков из стекол талькового состава устанавливает два тепловых эффекта с максимумами при температурах 320 и 900°. Первый эффект обусловлен кристаллизацией кристобалита из стекла, второй — при температурах 850—900° кристаллизацией метасиликата магния. Этому эффекту предшествует предкристаллизационный эндотермический эффект, начинающийся с температуры 700°, суть которого описана в [1], [2]. Кристаллизация стекол изучена нами следую-

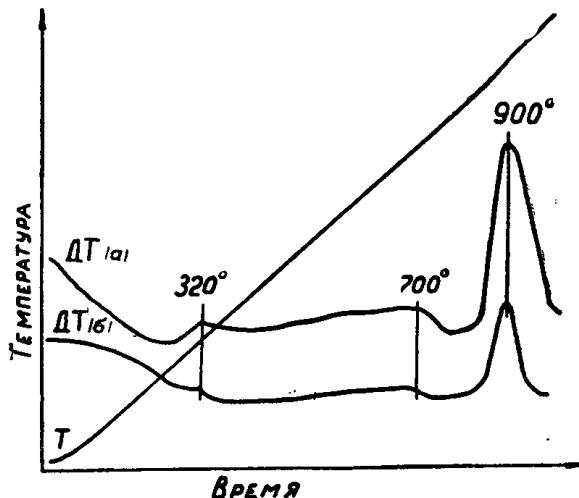


Рис. 1. Термограммы стекол талькового состава: а — стекла с 30-минутной выдержкой при температуре 1600°, б — без выдержки при температуре 1600°

хотя и слабо, проявляются элементы анизотропии и непостоянства показателя светопреломления, который изменяется в границах 1,561—1,570. Термический анализ порошков из стекол талькового состава устанавливает два тепловых эффекта с максимумами при температурах 320 и 900°. Первый эффект обусловлен кристаллизацией кристобалита из стекла, второй — при температурах 850—900° кристаллизацией метасиликата магния. Этому эффекту предшествует предкристаллизационный эндотермический эффект, начинающийся с температуры 700°, суть которого описана в [1], [2]. Кристаллизация стекол изучена нами следую-

щим методом: сначала из стекол готовились порошки, из которых затем на парафиновой связке формовались диски. Диски обжигались при разных температурах с 2-часовой выдержкой. Петрографические исследования выполнены на порошках, в иммерсионных жидкостях. Рентгенограммы получены с дисков, без разрушения структуры. После обжига при температурах 900—1100° преобладающим продуктом кристаллизации стекла является протоэнститит в виде волокнистых и радиально-лучистых агрегатов со средним показателем светопреломления $N_{cp} = 1,618$. Размеры агрегатов достигают 0,030 мм. Аморфная фаза образует самостоятельные скопления размером до 0,008 мм и заполняет центры зерен с радиально-лучистыми агрегатами кристаллов. Наличие изотропных участков в центрах зерен объясняется диффузией ионов магния в зоны кристаллизации метасиликата, которая всегда совершается в направлении от периферии к центру зерна.

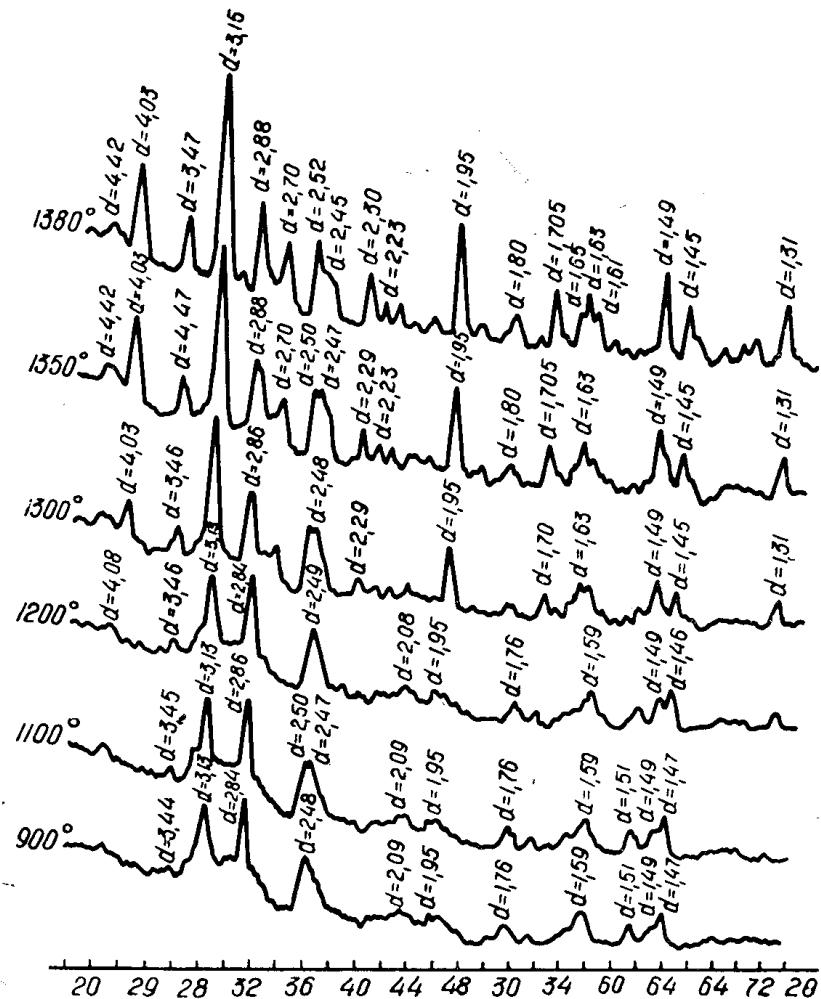


Рис. 2. Рентгенограммы продуктов кристаллизации «стекла» без выдержки при 1600°, обработанных при разных температурах

Устанавливается клиноэнститит в количестве 15—20% площади шлифа, с показателем светопреломления $N_{cp} = 1,658$, в виде зерен размером до 0,015 мм. Клиноэнститит фиксируется и рентгеном индексами $d = 2,09$; $d = 1,76$; $d = 1,59$ (рис. 2, 3). С повышением температу-

ры обжига изменяется форма кристаллов. Волокнистые и радиально-лучистые агрегаты переходят в тонкозернистые путем дробления волокон по длинной оси. Каждое кристаллическое зернышко окутывается стеклом. При этом с повышением температуры обжига суммарный показатель светопреломления тонкозернистых агрегатов понижается.

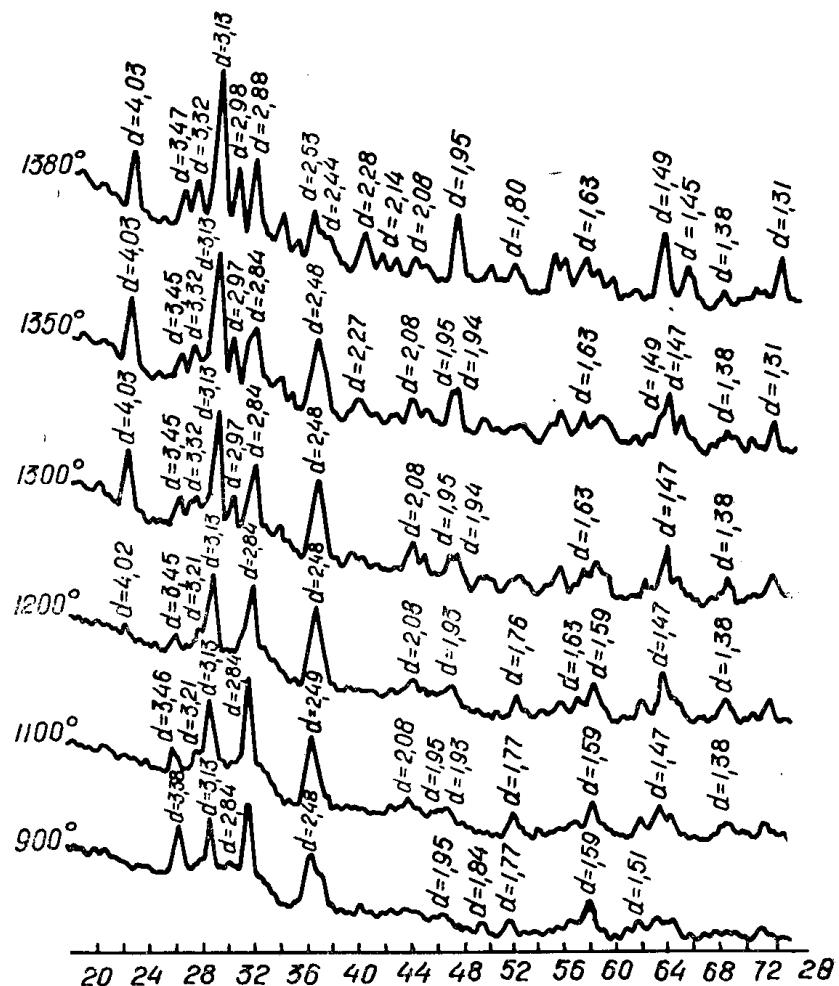


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекла с 30-минутной выдержкой при 1600° , обработанных при разной температуре

В продуктах обжига при температурах ниже 1200° средний показатель светопреломления $N_{cp} = 1,618 \pm 0,003$; при $1200^{\circ} - N_c = 1,612 \pm 0,003$; при $1300^{\circ} - N_{cp} = 1,610 \pm 0,003$; при $1350^{\circ} - N_{cp} = 1,608 \pm 0,003$ и при $1380^{\circ} - N_{cp} = 1,603 \pm 0,003$. Понижение суммарного показателя светопреломления тонкозернистых кристаллических агрегатов мы объясняем повышением тонкости смешивания кристаллической фазы со стеклом, повышением однородности структуры. Продукт кристаллизации стекла при низких температурах обжига представлен крупными кристаллическими образованиями и скоплениями стекла. При низких температурах кристаллизация сопровождается дифференциацией состава и замеряющие показатели преломления в большей степени соответствуют истинным значениям минералов кристаллической фазы и стекла.

После обжига при температуре $1350-1380^{\circ}$ образцы имеют равномерную, чрезвычайно тонкозернистую субмикрокристаллическую струк-

туру. Все зернышки кристаллической фазы окружены пленкой стекла, и показатель светопреломления такой структуры является суммарным стекла и кристаллической фазы. Оптическим методом и рентгеном устанавливаетсяprotoэнститовый состав кристаллической фазы.

Единичными зернами размером до 0,003—0,005 мм встречается клиноэнстит с показателем светопреломления 1,656. Наличие клиноэнстита в продуктах обжига при высоких температурах рентгеном не устанавливается.

Таким образом, основной кристаллической фазой при кристаллизации стекла состава талька при обжиге на температуры до 1380° является protoэнстит. Клиноэнстит и кристобалит имеют подчиненное значение. Клиноэнстит оптическим методом устанавливается единичными зернами.

В продуктах кристаллизации стекла, сваренного с 30-минутной выдержкой при температуре 1600°, рентгеном фиксируется форстерит индексами: $d = 3,32$; $d = 2,98$; $d = 2,27$ (рис. 3). Кристобалитовой фазы в этой пробе меньше, чем в «стекле» без выдержки.

Исследования показывают, что при температуре 900° кристаллизация стекла совершается полностью, метасиликат магния выделяется количественно в соответствии с теоретическим содержанием магния.

Количество аморфной фазы во всем диапазоне температур обжига (от 900 до 1300°) составляет около 15%, и его показатель светопреломления остается постоянным, равным $1,494 \pm 0,008$. В продуктах обжига стекла при температуре 1350 и 1380° не представляется возможным замерить раздельно показатели светопреломления стекла и кристаллической фазы вследствие ситаллоподобной структуры материала.

Выводы

1. Из стекла талькового состава при температуре 900° метасиликат магния кристаллизуется в форме protoэнстита полностью в соответствии с содержанием магния. Продукт кристаллизации при низких температурах представлен сравнительно крупными кристаллами волокнистой и радиально-лучистой формы. С повышением температуры обжига волокнистая форма кристаллов переходит в тонкозернистую, более благоприятную для стабилизации структуры.

2. Из стекла, сваренного с выдержкой, наряду с метасиликатом, кристаллизуется и форстерит.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Китайгородский, Р. Я. Ходаковская. Предкристаллизационный период в стекле и его значение. Сб. «Стеклообразное состояние», вып. I изд. АН СССР, М-Л, 1963.
2. И. И. Китайгородский, Р. Я. Ходаковская. Некоторые закономерности ситаллизации стекла в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, т. 1, № 5, 1965.