
ЗАРОЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ ДОМЕННЫХ ШЛАКОВ. ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ НА ЗАРОЖДЕНИЕ

© 2019 г. Г. А. Сычева*

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: Sycheva_galina@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.10.2018 г.

После доработки 08.10.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Синтезированы стекла на основе доменного шлака. Обнаружено расслоение (химическая дифференциация) в одном из стекол на основе доменных шлаков и изучено ее влияние на процесс зарождения кристаллов в данном стекле. Установлено, что зависимости скорости роста кристаллов мелилита от времени термообработки носят колебательный характер с монотонным уменьшением абсолютной величины колебания. Проведено сравнение характера кристаллизации в стеклах без химической дифференциации с таковым в стекле, в котором процесс химической дифференциации предшествует объемному зарождению кристаллов.

Ключевые слова: стекла на основе доменных шлаков, химическая дифференциация, зарождение кристаллов, автоколебания скорости роста

DOI: 10.1134/S0132665119010098

ВВЕДЕНИЕ

Исследователей всегда интересовал вопрос, как влияет расслоение (химическая дифференциация, ликвация) на процесс зарождения и роста кристаллов в стеклообразных системах. Во многих системах, дающих стеклокристаллические материалы, на начальных стадиях термообработок было обнаружено микрорасслоение, поэтому возникло предположение о связи расслоения и кристаллизации. Примеры такой связи приведены в [1–5]. Авторы [1–4] считают, что процесс расслоения стекла на две стекловидные фазы (ликвация) способствует появлению фазовых границ, которые служат своеобразным катализатором равномерной объемной кристаллизации стекла с образованием мелких кристаллов. Обзор экспериментальных работ показывает, что предшествующее кристаллизации расслоение жидкость–жидкость оказывает воздействие на формирование кристаллической структуры стеклокерамики, по крайней мере, тремя различными способами. Граница между фазами играет роль иницирующего агента. После расслоения состав матричной или дисперсной фазы становится ближе к кристаллизующейся и образование и рост кристаллов происходит легче. Выпадает метастабильная фаза, которая играет роль катализатора для основной кристаллической фазы. Маурер [2], изучавший оптическое рассеяние стекла системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с TiO_2 , показал, что светорассеивающие центры из аморфных становятся кристаллическими. В [3], используя метод электронной микроскопии, обнаружили, что в титаносодержащих стеклах кристаллизация начинается на поверхности капель, образовавшихся в результате фазового расслоения. В [4] в литиево- и

магнезиоалюмосиликатных стеклах с 5% TiO_2 , обнаружили расслоение и зарождение центров кристаллизации в виде кристалликов титаната алюминия размером 50\AA . Расслоение, предшествующее кристаллизации, отмечалось и в работе [5].

В 1969 г. целенаправленно начались работы по изучению связи между расслоением и кристаллизацией, которые проводились на стеклах двухкомпонентных систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и $\text{BaO}-\text{SiO}_2$, в которых было обнаружено расслоение исходных стекол и склонность к гомогенной кристаллизации. В [6] было обнаружена область расслоения в высококремнеземной части (включая 33 мол. % BaO) в системе $\text{BaO}-\text{SiO}_2$. Примерно в той же области составов (33–40 мол. % BaO) в [7] была обнаружена гомогенная кристаллизация. Такие же результаты для системы $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ были получены в [8], однако фазовое расслоение в исследованных стеклах не было выявлено. В [9] была изучена связь между расслоением и кристаллизацией в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и не было выявлено прямой связи между этими процессами.

В трехкомпонентных стеклообразных системах связь между расслоением и кристаллизацией исследовали в [10]. Основным результатом этого расслоения в системе $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ сводится к получению стекол двух составов, одно из которых более склонно к кристаллизации. Доказательств того, что кристаллизация начинается на границе раздела двух стеклофаз, в данной работе не представлены. В системе $\text{BaO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ [11] обнаружена ликвация как в высококремнеземистой так и высокотитанатной областях. В высокотитанатной области наблюдали кристаллизацию ликвирующих образцов стекол. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ [12] были открыты области ликвации и гетерогенное зарождение кристаллов на границе капель.

Параллельно появились работы по изучению влияния оксидных катализаторов на фазовое расслоение в двухкомпонентных стеклообразных системах [13, 14]. В [13] было изучено влияние катализаторов P_2O_5 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 на фазовое расслоение в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ и показано, что введение этих катализаторов уменьшает склонность к расслоению. Такие же результаты были получены для системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с добавками TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 .

Вопрос “Существует ли связь между процессами фазового расслоения и кристаллизации?” всегда занимал исследователей [15–19]. Филипович [15] считал, что процессы ликвации и кристаллизации являются независимыми и образование микрокристаллической структуры вполне достижимо без метастабильной ликвации. Объемное образование зародышей и дальнейшая кристаллизация основных кристаллических фаз может происходить благодаря флуктуационной неоднородности стекол или их эвтектичного строения [20]. Кристаллизация может начаться одновременно с ликвацией или даже раньше ее. Вопрос о том, как отличить систему, в которой прошло спиновое расслоение, от системы, в которой прошло классическое зарождение капель с их последующим диффузным ростом и слиянием в трехмерный каркас окончательно решен не был. Позднее появились новые работы по исследованию механизмов фазового распада и зарождения кристаллов в различных ситализирующихся стеклах [21–36], однако в [21–26, 28, 32–36] акцент сделан на изучении катализированной кристаллизации в стеклах не на основе доменных шлаков, причем в работах [21–26, 28, 32, 33] используется катализатор ZrO_2 , в [33] – $\text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2$, а в [34–36] – TiO_2 .

Систематический анализ накопленного к настоящему времени экспериментального материала о расслоении стекол и его влиянии на зарождение кристаллов, является достаточно трудной задачей, что можно проиллюстрировать на некоторых примерах. Общим выводом ряда работ [37–42] является утверждение, что наличие расслоения в стекле влияет на скорость зарождения кристаллов в них. Существуют системы, где это влияние не обнаруживается [43–48].

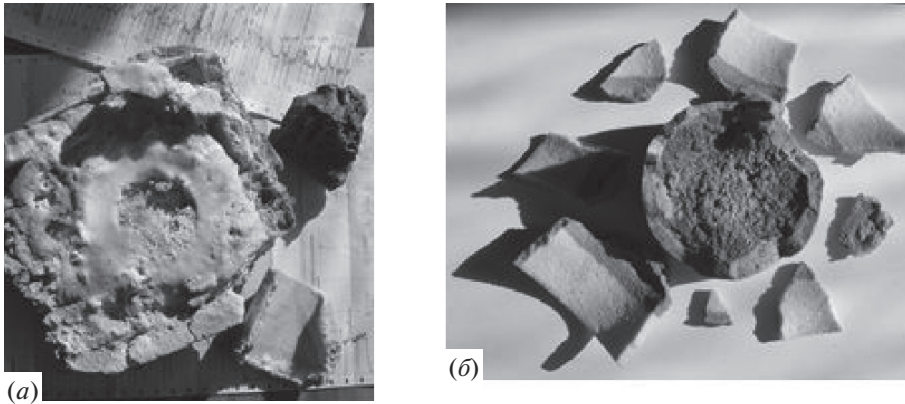


Рис. 1. Внешний вид поддона варочной печи (а) и охрannого тигля (б) после плавки исходного шлака [36].

В представленной работе рассмотрено влияние расслоения в стекле на основе доменного шлака, служащего основой для получения камнелитых изделий и литых стеклокристаллических материалов [49], и его связь с объемным зарождением кристаллов в данном стекле. Ранее исследования такого рода проводили на регулярной основе, то в последующие десятилетия они носили эпизодический характер [50–53].

В [54–57] исследовано зарождение кристаллов в стеклах, полученных подшихтовкой диоксидом кремния реальных металлургических шлаков. Выявлен тип кристаллизации. Показано, что в объемно кристаллизующемся стекле первой кристаллической фазой является перовскит ($\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$) (картотека PCPDFWIN, карточка 83-231), образующийся благодаря взаимодействию оксида титана с оксидом кальция, который является катализатором объемного зарождения кристаллов мелилита (твердого раствора геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в окерманите $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ – PCPDFWIN, карточка 79-2423). Определены их фундаментальные характеристики зарождения: стационарная скорость зарождения $I_{\text{ст}} = dn/dt$ (n – число зарождающихся в единице объема кристаллов, t – время выдержки стекла при каждой заданной температуре T), время нестационарного зарождения τ , связанное со временем индукционного периода, $t_{\text{инд}}$, соотношением ($t_{\text{инд}} = \tau t^2/6$) и скорость роста кристаллов U . Исследованы температурные зависимости $I_{\text{ст}}$, τ и U [57].

В настоящей работе детально исследовано влияние химической дифференциации на скорость роста кристаллов мелилита в стекле на основе доменного шлака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растертые в тонкий порошок шлаки при температурах 700–800°C переходят в маловязкий расплав. Под воздействием шлакового расплава в силу его агрессивности по отношению к футеровке происходит разрушение поддона печи и охрannого тигля. Агрессивность шлаковых расплавов по отношению к огнеупорным материалам печи определяется составом шлаков. На рис. 1 представлен внешний вид футеровки варочной печи и охрannого тигля после плавки исходного шлака.

После выдержки расплавов при 1300°C в течение 1 ч и быстрого охлаждения они превращались в хрупкие поликристаллические материалы, состоящие преимущественно из мервинита $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$, перовскита $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ и окерманита $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ [54].

Таблица 1. Химический состав доменного шлака и стекол на его основе, мол. %

Оксиды	Доменный шлак	Стекло		
		<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
SiO ₂	35.69	37.0	46.0	55.0
Al ₂ O ₃	12.99	12.7	10.9	9.1
MgO	7.42	7.3	6.2	5.2
CaO	36.98	36.2	31.1	25.9
TiO ₂	2.17	2.1	1.8	1.5
Прочие оксиды (Fe ₂ O ₃ , Na ₂ O, K ₂ O, MnO, SO ₃ , V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃)	4.75	4.7	4.0	3.3
<i>K</i>		0.84	1.25	1.79

Таблица 2. Цвет исходного шлака и стекол, полученных на его основе

Исходный шлак	Стекло <i>a</i>	Стекло <i>б</i>	Стекло <i>в</i>
Темно-коричневый	Темно-коричневый с красноватым оттенком	Желтый	Светло-желтый

Для получения стекол на основе доменного шлака последний размельчали, а затем добавляли безводный оксид кремния марки “ч. д. а.” с таким расчетом, чтобы стекла серий *a*, *б* и *в* содержали 37, 46 и 55 мол. % SiO₂, соответственно. Полученные смеси перемешивали в шаровой мельнице в течение нескольких ч. Стекла варили в платиновом тигле при температуре 1450°C в течение 3 ч. Выработку стекломассы производили выливанием расплава на массивную изложницу с закалкой между двух стальных плит. Химический состав доменного шлака (мол. % по анализу) и стекол на его основе (мол. % по синтезу) в табл. 1.

Полученные отливки были прозрачными, рентгеноаморфными, цвет стекол изменялся от темно-коричневого с красноватым оттенком при минимальном содержании SiO₂ в стеклах *a* до светло желтого при максимальном содержании SiO₂ в стеклах *в* (табл. 2). Стекло *a* имеет силикатный модуль меньше единицы ($K = [\text{SiO}_2]/([\text{CaO}] + [\text{MgO}]) = 0.84 < 1$).

Стекло *a*, оставаясь рентгеноаморфным, обладало макроскопически неоднородным строением (рис. 2, *a*).

Количественный электронно-зондовый рентгеновский микроанализ (ЭЗРМА) закаленных из расплава стекол показал, что темные области (фаза 1) на снимке (состав (мол. %): 30.5SiO₂ · 8.4Al₂O₃ · 11.0MgO · 48.2CaO · 1.9TiO₂) слегка отличаются по составу от светлых (33.15SiO₂ · 7.3Al₂O₃ · 13.5MgO · 44.1CaO · 2.0TiO₂ мол. %) (фаза 2) (рис. 2*a*). Темные области, занимающие 34–38% объема стекла, содержат меньше кремнезема и оксида магния, но больше оксида кальция по сравнению со светлыми областями. Термическая обработка усиливает дифференциацию фаз (рис. 2, *б–з*), неоднородности увеличиваются в размерах, и из преимущественно капельных превращаются в лабиринтные. Рентгенофазовый анализ и просмотр в поляризационном микроскопе термообработанных стекол со структурой, подобной представленной на рис. 2, *б–з*, не обнаружил в них признаков кристаллизации. При термообработке менялся как объем фаз, так и их химический состав.

В стекле *a* в отличие от стекол *б* и *в* (табл. 1) присутствуют два типа областей.

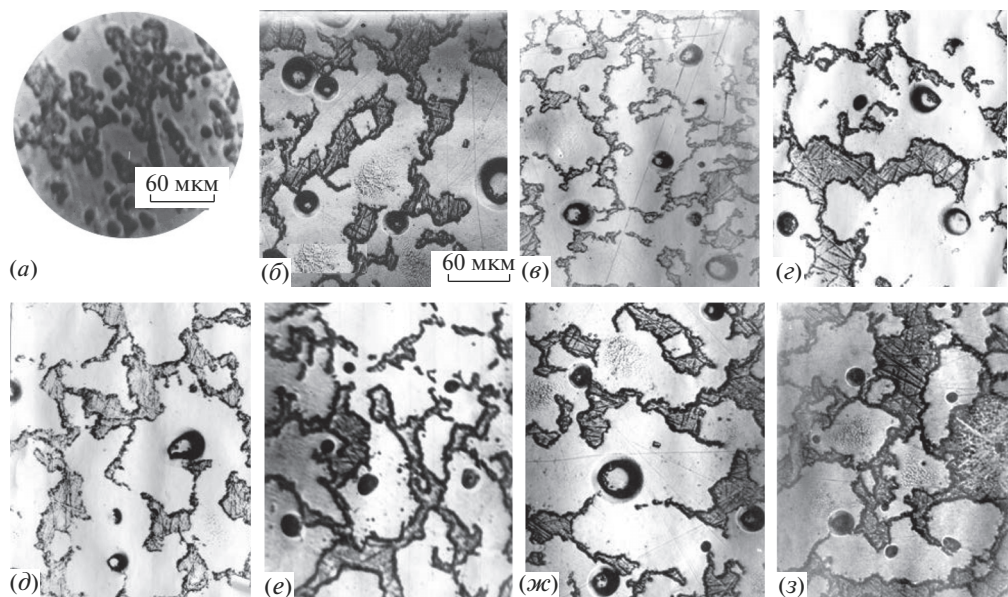


Рис. 2. Микрофотографии неоднородностей в исходном (а) и термообработанных при 760 (б), 780 (в), 800 (г), 817 (д), 855 (е), 870 (ж) и 910 (з)°С в течение 3 ч стекле а.

На рис. 3 приведен объем фазы 1 в стекле а в зависимости от времени изотермической выдержки при различных температурах в дополнение к данным, полученным в [54].

Как видно из рис. 3, объемы выделившихся фаз изменялись со временем и с температурой, причем объем фазы 1 рос. При 910°С, через 2 ч выдержки достигалось фазовое равновесие – объемы фаз переставали меняться со временем и становились равными в пределах погрешности [54]. Процесс пространственной дифференциации фаз, развивающийся с увеличением температуры и времени термообработки, сопровождался их химической дифференциацией. По данным ЭЗРМА, после термообработки при 910°С в течение 3 ч фаза теряла часть кремнезема и оксида алюминия, содержание щелочноземельных оксидов увеличивалось. Состав фазы 2 менялся в противоположном направлении, содержание остальных оксидов в этих фазах оставалось в пределах погрешности одинаково (мол. %): $33.7\text{SiO}_2 \cdot 5.8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 14.3\text{MgO} \cdot 44.4\text{CaO} \cdot 1.8\text{TiO}_2$.

Наличие двух типов областей в стеклах а, дифференциация их по составу, аморфное состояние, изменение химического состава с температурой, изменение объемов фаз со временем, все это является характерной чертой ликвации. Размеры наблюдаемых неоднородностей на порядки превосходят характерные для несмешиваемости в силикатных стеклах. По-видимому, помимо известной области ликвации, расположенной в высококремнеземной части системы и ограниченной составом метасиликата, имеется еще одна область ликвации при содержании SiO_2 около 30–40 мол. %.

Кинетика зарождения кристаллов в стеклах а, б, в. Стекло а (с соотношением основных компонентов $\text{TiO}_2 : \text{CaO} : \text{MgO} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 1 : 17.2 : 3.5 : 6 : 17.5$) обладало объемной кристаллизацией. При 750°С в объеме этого стекла появлялся перовскит, в области температур 840–1100°С – мелилит. Кристаллы мелилита зарождались и на поверхности стекла и росли затем внутрь образца в виде кристаллической корочки, и в объеме в виде сферолитов. Кристаллы диопсида $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (PCPDFWIN, карточка 83-1820) зарождались только на поверхности. Кристаллическая корочка, расту-

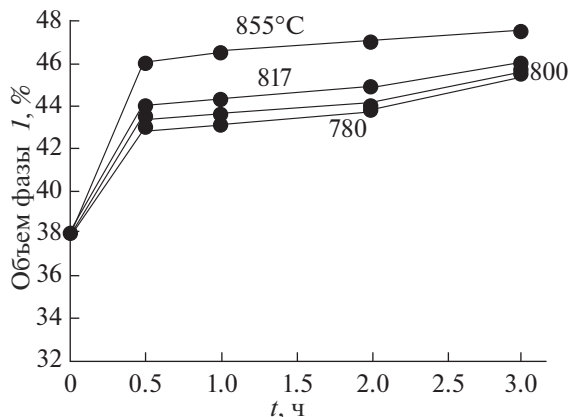


Рис. 3. Объем фазы I в стекле a в зависимости от времени изотермической выдержки при температурах 780, 800, 817 и 855°C (температуры обозначены цифрами у кривых).

щая от поверхности внутрь образца, являлась свидетельством поверхностной кристаллизации образца. Толщина кристаллической корочки увеличивалась со временем изотермических выдержек. Поверхностная кристаллизация мелилита начиналась вблизи температур стеклования [54] для исследованных стекол (730–770°C). При температурах выше 850°C мелилит растет значительно быстрее диопсида. Скорость образования диопсида заметно увеличивается лишь при приближении температуры к 930°C.

Изучение зависимости скорости роста кристаллов от температуры. Для определения скорости роста образцы стекол объемом $\sim 130 \text{ мм}^3$ подвергали термообработкам в интервале температур 750–1000°C в заданном интервале времен и быстро охлаждали на воздухе до комнатной температуры. После термообработки образцы стекол заливали расплавленной серой (или засыпали бутакрилом с последующей заливкой акрилом) в шайбу. После заливки образцов в шайбу с них сошлифовывали поверхностный слой, и полученную поверхность полировали. Для увеличения контрастности границ между кристаллами и стеклом поверхность образца протравливали в 0.01 н растворе плавиковой кислоты в течение 10 с. Толщину кристаллической корочки определяли с помощью оптического микроскопа Neophot в отраженном свете. На рис. 4 приведены зависимости скорости роста кристаллической корочки для различных температур.

Для сравнения со скоростями роста кристаллической корки на рис. 4, б приведена зависимость скорости роста кристаллов перовскита $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ в стекле a . В этом стекле наблюдали два вида зарождения кристаллов: происходит поверхностное зарождение мелилита и диопсида (кривые a – $в$) и объемное – кристаллов перовскита (кривая $г$ на рис. 4, б). Видно, что в шлаковых стеклах скорость роста на поверхности на порядок величины больше скорости роста в объеме.

Используя данные рис. 4, б были рассчитаны зависимости логарифма скорости роста кристаллической корки от обратной температуры $1/T$ (К) для стекол a , б, в (рис. 4, в). Значения энергии активации скорости роста кристаллов E_U , образующихся на поверхности образцов и растущих внутрь образца, составляют значения: $E_{U_a} = 90$, $E_{U_b} = 92$, $E_{U_v} = 96$ ккал/моль. С увеличением количества SiO_2 в стеклах значения E_U растут. С увеличением содержания стеклообразующих оксидов, по-видимому, происходит ухудшение кристаллизационной способности стекол.

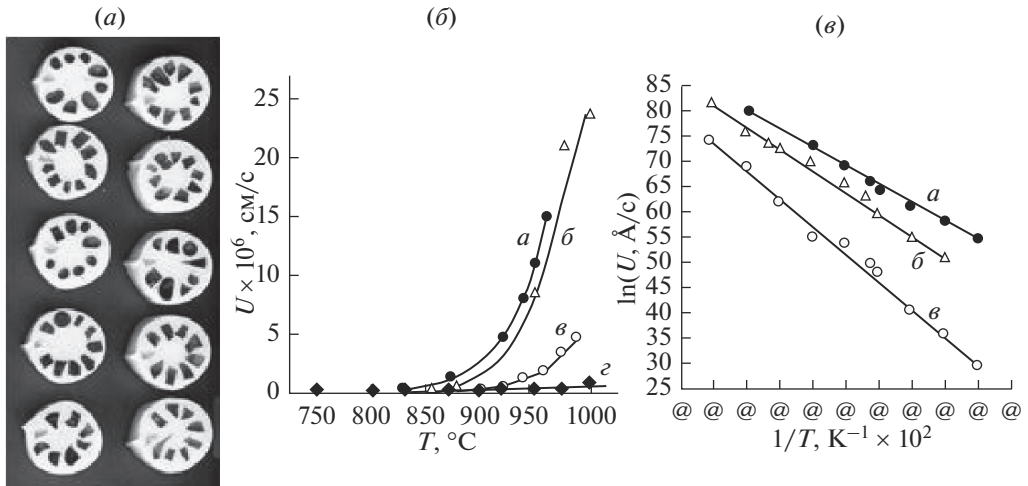


Рис. 4. Внешний вид образцов (а); зависимости скорости роста кристаллической корочки состава мелилит + диоксид от температуры для стекол (б) [39, 40]; зависимости логарифма скорости роста кристаллической корочки состава мелилит + диоксид от обратной температуры $1/T$ (К) для стекол (в). Обозначения кривых на рисунках б и в соответствуют составам стекол в табл. 1. Зависимость скорости роста кристаллов перовскита в объеме стекла а – кривая з (б).

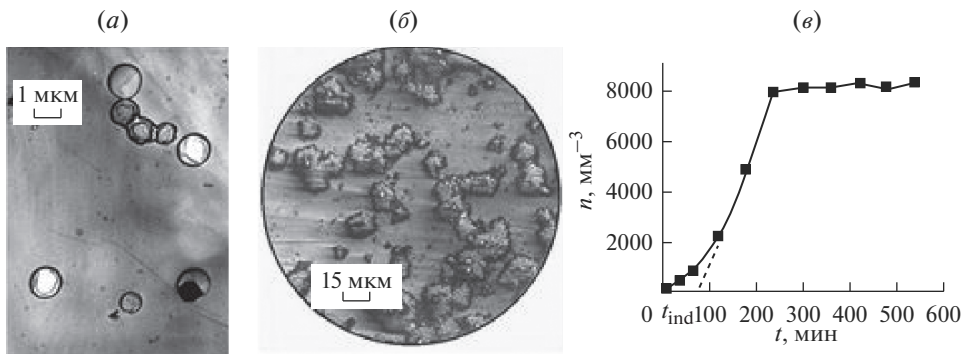


Рис. 5. Электронномикроскопический снимок кристаллов перовскита (а) [35], оптикомикроскопический снимок кристаллов мелилита (б) (масштаб указан на рисунке) в стекле а и зависимость числа кристаллов перовскита n от времени низкотемпературной термообработки при 740°C , время проявления при 930°C – 5 мин (в). Термическая история: 740°C 24 ч – для перовскита (а) и 740°C 24 ч + 930°C 30 мин + 980°C 30 мин – для мелилита (б).

Объемное зарождение кристаллов перовскита и мелилита в стекле а. Объемное зарождение кристаллов перовскита и мелилита в стекле а изучено в [54, 57]. Для зарождения кристаллов катализирующей фазы – перовскита – образцы исходных стекол выдерживали в интервале температур $740\text{--}850^\circ\text{C}$. В этом интервале температур в течение 24 ч последовательно появляются две фазы (рис. 5).

Первой фазой, которая выпадает, является перовскит $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ (рис. 5, *a*), вторая – мелилит, который кристаллизуется в виде розеток на кристаллах перовскита (рис. 5, *б*). Значение $I_{\text{ст}}$ определяли из экспериментально найденных зависимостей числа зарождающихся в единице объема кристаллов $n(t)$ как тангенс угла наклона стационарного участка этих зависимостей от времени выдержки стекла t при каждой заданной температуре T ; $t_{\text{инд}}$ для каждой температуры T находились пересечением продолжения линейного участка зависимостей $n(t)$ с осью времени t . Значения $n(t)$ определяли с использованием оптического микроскопа. Образцы готовили следующим образом. Сначала подвергали нуклеационным термообработкам в заданном интервале температур и быстро охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Затем образцы подвергали повторной термообработке при температуре проявления 930°C в течение 5–30 мин. Число сечений кристаллов N_S и их размер на единице площади поверхности шлифа S определяли с помощью оптического микроскопа Neophot в отраженном свете. Число кристаллов в единице объема и число сечений кристаллов на единице площади связаны соотношением $n = N_S / (SD_{\text{ср}})$, где $D_{\text{ср}} = (D_1 + D_2) / 2$ (D_1 и D_2 максимальный и минимальный размеры следов кристалла на шлифе). При подсчете кристаллов использовали образцы, в которых кристаллы не сливаются друг с другом.

На рис. 5, *в* представлена зависимость $n(t)$ для зарождения кристаллов перовскита при температуре 740°C . Аналогичные зависимости были получены для температур: $650, 700, 760, 780, 800, 820, 840$ и 870°C . Сначала они проходили через участок, на котором увеличение числа кристаллов носило нелинейный характер, затем по достижении некоторого времени кривые $n(t)$ становились линейными. На этом участке определяли стационарную скорость зарождения кристаллов перовскита $I_{\text{ст}} = dn/dt$. Уровень насыщения меняется с температурой. Были найдены значения $I(T)$ для построения температурной зависимости скорости зарождения кристаллов перовскита. Максимум скорости зарождения кристаллов перовскита лежит при температуре 740°C , максимальное значение скорости зарождения кристаллов перовскита равно $2 \times 10^3 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

Для получения данных D зарождению мелилита на кристаллах перовскита исходное стекло выдерживали при температуре 740°C , в течение 300 мин. Подготовленные таким образом образцы подвергали термообработкам в интервале температур 840 – 995°C . Максимум I для мелилита (катализируемая фаза) расположен при температуре на 170°C выше, чем для перовскита. Скорость катализируемого зарождения мелилита $I_{\text{мелилита кат}}$ пропорциональна общему числу частиц перовскита $n_{\text{перовскита}}(T, c)$ и средней площади поверхности одной частицы $\bar{S}_{\text{перовскита}}$ ($\bar{S}_{\text{перовскита}} = 4\pi\bar{R}^2$) и составляет в максимуме величину $0.33 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

На рис. 6 представлены температурные зависимости приведенных значений стационарных скоростей зарождения перовскита $I_{\text{пр}}$ и мелилита $I_{\text{мл}}$ для стекла *a*.

Как видно из рис. 6, *a* начиная с 640°C влияние термообработок становилось заметным. Появляются кристаллы перовскита. Мелилит начинает зарождаться с 870°C . Аналогичный результат был получен в работе [58].

Рост кристаллов перовскита и мелилита в объеме стекла a. В стеклах *б* и *в* рост кристаллов происходил только на поверхности (см. рис. 4). В стекле *a* – как на поверхности, так и в объеме образца. Скорость роста кристаллов определяли для каждой температуры из соотношения $U = dR/dt'$, где t' – время выдержки стекла при температуре проявления. При определении скорости роста кристаллов в качестве R брали средний радиус следа максимального кристалла на шлифе. Зависимости радиусов максимальных сферолитов R_{max} от времени проявления в интервале использованных времен от 1

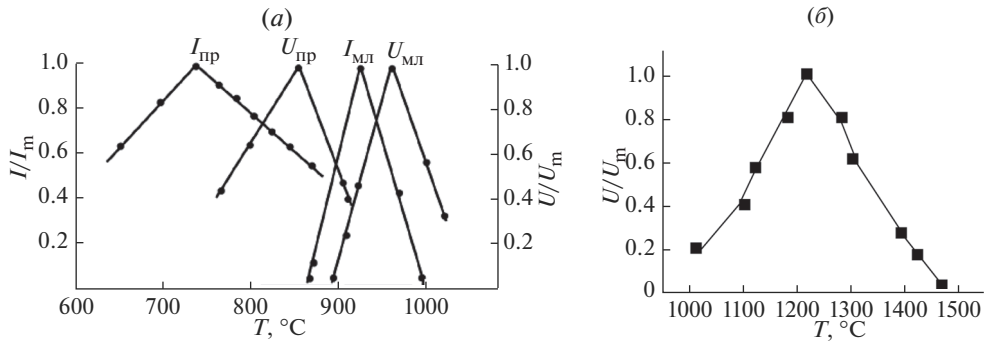


Рис. 6. Температурные зависимости стационарных скоростей зарождения перовскита $I_{пр}$ и мелилита $I_{мл}$ и роста перовскита $U_{пр}$ и мелилита $U_{мл}$ для стекла *a* [39, 40] – (а) и температурная зависимость скорости роста синтетического шлака мелилитового состава $35.4 \text{ SiO}_2 \cdot 37.8 \text{ CaO} \cdot 16.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 8.7 \text{ MgO}$ [41] (б).

до 10 мин имели линейный характер, что позволило определить по ее наклону стационарную скорость роста при данной температуре.

На рис. 6 приведены температурные зависимости скоростей роста кристаллов перовскита и мелилита от температуры для стекла *a*. Из рис. 6 видно, что скорость роста кристаллов перовскита $U(T)_{пер}$ увеличивается с температурой, в интервале температур 760–860°C возрастает линейно, при температуре 860°C принимает максимальное значение 2.27×10^{-3} мм/мин, а затем снижается. Скорость роста кристаллов мелилита $U(T)_{мел}$ увеличивается с температурой, в интервале температур 895–970°C она возрастает линейно, при температуре 975°C принимает максимальное значение 11.1×10^{-3} мм/мин, затем снижается. Судить о точной ширине максимума $U(T)$ трудно, т. к. ошибка измерения размеров кристаллов при температурах, превышающих 970°C, может неконтролируемо возрастать по той причине, что время термообработки образца (1–2 мин) сопоставимо с временем нагревания образца до заданной температуры проявления и нет уверенности в том, что рост кристаллов произошел точно при этой температуре.

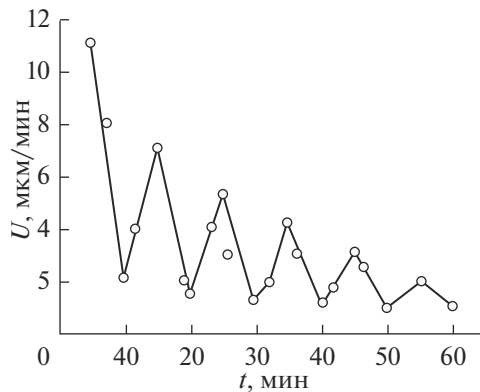


Рис. 7. Зависимости скоростей роста U от времени термообработки при 950°C для стекла *a*.

Максимумы скоростей зарождения располагаются при более низкой температуре, чем максимумы скоростей роста. Теоретически они могут, как находиться на значительном расстоянии друг от друга, так и перекрываться. Для изученного состава максимум скорости зарождения кристаллов перовскита лежит при температуре 740°C, максимум скорости зарождения кристаллов мелилита при 920°C. Положения температурных максимумов скоростей зарождения кристаллов перовскита и мелилита разнесены по температурной шкале на 180°C, а роста – на 120°C. Для сравнения на рис. 6, б приведена температурная зависимость скорости роста синтетического шлака мелилитового состава, полученная в работе [58].

Скорость роста кристаллов мелилита. Зависимость от времени выдержки стекла при температуре 950°C. Изучение зависимости скорости роста кристаллов мелилита от времени выдержки стекла при заданной температуре было проведено на примере температуры 950°C. Время проявления 5–60 мин. Результаты измерений представлены на рис. 7.

Как видно из рис. 7 зависимость скорости роста кристаллов мелилита в стекле *a* от времени термообработки носит колебательный характер с постепенным затуханием амплитуды колебаний и с замедлением процесса роста. В рамках существующих теорий нуклеации и роста на примере металлических сплавов [59] было показано, что к замедлению процесса роста приводит одновременное протекание процессов зарождения, роста и растворения частиц.

Впервые такой результат был получен в [60, 61] для стекол литиевосиликатной системы с содержанием (мол. %) Li_2O 23.4 [60], 26.0 [61] и 29.1 [61], состав которых лежит в области ликвации. Постепенное уменьшение скорости роста кристаллов мелилита со временем выдержки стекла при температуре 950°C для стекла *a*, можно объяснить тем, что рост кристалла происходит в стекле, состав которого попадает в область расслоения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Формирование группировок в расплаве зависит от многих факторов: степени подвижности частиц, кислотно-основности расплава [62], радиусов катионов и их склонностью к комплексообразованию, а также от координации, электроотрицательности, степени ионности связи, конфигурации электронных полей и др. [63]. Стекольный расплав имеет комплексы и отдельные ионы, находящиеся между собой в равновесии, которое в зависимости от температурных условий может смещаться. Огромное значение в процессе кристаллизации имеет ликвация, которая при определенных благоприятных условиях интенсифицирует процесс кристаллизации. Ликвация обусловлена химической дифференциацией расплава, вызванной перераспределением ионов, в результате чего образуются области, представляющие собой самостоятельные химически-индивидуальные участки, которые могут превращаться в упорядоченные элементы, оказывать влияние на процесс кристаллизации расплава и участвовать в построении кристаллических решеток. Именно такой процесс мы наблюдаем в стекле *a*, в котором сначала происходит расслоение стекла, оно вызывает зарождение кристаллов в объеме стекла и влияет на характер роста кристаллов. Расслаивание в стекле *a* не имеет отношения к хорошо известным областям стабильной ликвации, а представляет собой, по-видимому, отдельную замкнутую область внутри многокомпонентной диаграммы. В литературе известно расслаивание в шлаковых расплавах и существование областей несмешиваемости, не связанных ни с одной из образующих подсистем [64, 65]. Согласно [64, 65], химическая дифференциация стекол, полученных на основе шлаков, предвращает их кристаллизацию. Результаты данной работы подтверждают этот экспериментальный факт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано зарождение кристаллов в стеклах на основе доменного шлака. Установлено, что для стекла, дающего объемное зарождение кристаллов, механизм кристаллизации обусловлен протеканием трех основных процессов. Первым является процесс химической дифференциации стекла, обуславливающий образование неоднородной структуры стекла. Вторым процесс — гомогенное образование центров кристаллизации. Он заключается в формировании шпинелидной фазы перовскита, являющейся катализатором для образования основной кристаллической фазы — мелилита. Третий заключается в образовании основной катализируемой кристаллической фазы мелилита. Детально изучена скорость роста кристаллов мелилита. Исследованы изменения скорости роста кристаллов мелилита от температуры и времени термообработки. Установлено, что изменение скорости роста кристаллов мелилита от времени термообработки носит характер затухающих колебаний, это объясняется исчерпанием строительного материала для кристалла и необходимостью определенного времени для его подвода.

Таким образом, на основании проведенного исследования можно сделать следующий вывод. Объемное зарождение кристаллов происходит только в стекле, в котором кристаллизации предшествовал процесс расслоения жидкость—жидкость. Впервые получены количественные результаты по влиянию расслоения в стеклах на основе доменных шлаков на скорость роста кристаллов в них.

Подтверждено существование областей несмешиваемости, не связанных ни с одной из образующих подсистем.

Полученные данные по зарождению и росту кристаллов помогают найти оптимальные составы и температурно-временные режимы для получения многих стеклокристаллических наноматериалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vogel W., Gerth K. Catalyzed crystallization in glass. Proceedings of the Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts, Columbus, April 1961, 11–22.
2. Maurer R.D. Crystal nucleation in a glass containing titanium // Appl. Phys. 1962. V. 33. № 6. P. 2132–2139. doi 10.1063/1.1728909
3. Olberg S.M., Golob H.R., Strickler D.W. Crystal nucleation by glass in glass separation // in “Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts”, Ed. Margie K. Reser (Amer. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1962). P. 55–62.
4. Doherty P.E., Lee D.W. Direct observation of the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses containing TiO_2 // Am. Cer. Soc. 1967. V. 50. P. 77–81.
5. Roy R. Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation // Am. Cer. Soc. 1960. V. 43. P. 670–671.
6. Sevard T.P., Uhlmann D.R., Turnbull D. Phase separation in the system $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ // Am. Cer. Soc. 1968. V. 51. P. 278–285.
7. MacDovel J.P., Beal G.H. Immiscibility and crystallization in $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses // Am. Cer. Soc. 1969. V. 52. P. 17–25.
8. Маишковиц М.Д., Варшал Б.Г. Диэлектрические свойства ситаллов в системе SiO_2-BaO // Изв. АН СССР, сер. Неорган. Матер. 1969. Т. 5. № 2. С. 335–339.
9. Harper H., James P.F., MacMillan P.W. Crystal nucleation in lithium silicate glasses // Dics. of the Faraday Soc. 1970. V. 50. P. 206–213.
10. Burnett D.G., Douglass R.W. Immiscibility, nucleation and crystal growth of the Soda-Baria-Silica system // Dics. of the Faraday Soc. 1970. V. 50. P. 200–205.
11. Hillig W.B. A theoretical and experimental investigation of nucleation leading to uniform crystallisation of glass // in “Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts”, Ed. Margie K. Reser (Amer. Ceram. Soc. Columbus, Ohio, 1962). P. 77–89.
12. Bayer G., Florke O.W., Hoffman W., Scheel H.-J. Entmischung und kristallisation in glasern des systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (Demixing and crystallization in glasses of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$) // Glas-techn. Berichte. 1966. V. 39. № 5. P. 242–261.

13. *Tomozawa M.* Liquid phase separation and crystal growth in $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glass // *Physics and Chemistry of Glasses*. 1973. V. 14. P. 112–113.
14. *Rincon J.Ma., Gonzalez-Oliver C.J.R., James P.F.* Phase separation in $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses with additions of V_2O_5 , MnO_2 and Cr_2O_3 // *J. Materials Science*. 1988. V. 23. № 7. P. 2512–2516.
15. *Филипович В.Н.* О связи между структурами расплава, стекла и ситалла. В кн. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., изд-во АН СССР, 1965. С. 15–29.
16. *Cahn W., Charles R.J.* The initial stages of phase separation in glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1965. V. 6. № 3. P. 181–191.
17. *Cahn J.W.* The metastable liquidus and its effect on the crystallization of glass // *J. The American Ceramic Society*. 1969. V. 52. № 3. P. 118–121.
18. *Goldstein M.* General discussion // *Discs. of the Faraday Soc.* 1970. V. 50. P. 222.
19. *Haller W., Macedo P.B.* The origin of phase connectivity in microheterogeneous glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1968. V. 9. № 5. P. 153–155.
20. *Полякова И.Г.* Структура стекол в окрестностях эвтектик фазовых диаграмм на примере бариевообратной системы по данным ДТА // *Физ. и хим. стекла*. 2015. Т. 41. № 1. С. 71–78.
21. *Dymshits O.S., Zhilin A.A., Petrov V.I., Tsenter M.Y., Chuvaeva T.I., Golubkov V.V.* A Raman spectroscopic study of phase transformations in titanium-containing lithium aluminosilicate glasses // *Glass. Phys. Chem.* 1998. V. 24. P. 79–96.
22. *Golubkov V.V., Dymshits O.S., Zhilin A.A., Chuvaeva T.I., Shashkin A.V.* On the phase separation and crystallization of glasses in the $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ system // *Glass. Phys. Chem.* 2003. V. 29. P. 254–266.
23. *Golubkov V.V., Dymshits O.S., Petrov V.I., Shashkin A.V., Tsenter M.Y., Zhilin A.A., Kang U.* Small-angle X-ray scattering and low-frequency Raman scattering of liquid phase separation and crystallization in titania-containing glasses of the $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system // *J. Non-Cryst. Solids*. 2005. V. 351. P. 711–721.
24. *Guignard M., Cormier L., Montouillout V., Menguy N., Massiot D.* Structural fluctuations and role of Ti as nucleating agent in an aluminosilicate glass // *J. Non-Cryst. Solids*. 356 (2010). P. 1368–1373.
25. *Guignard M., Cormier L., Montouillout V., Menguy N., Massiot D., Hannon A.C., Beuneu B.* Rearrangement of the structure during nucleation of a cordierite glass doped with TiO_2 // *J. Phys. Condens. Matter*. 2010. V. 22. P. 185401.
26. *Cormier L., Dargaud O., Menguy N., Henderson G.S., Guignard M., Trcera N., Watts B.* Investigation of the role of nucleating agents in $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ glasses and glass-ceramics: a XANES study at the Ti K- and L2,3-edges // *Cryst. Growth Des.* 2011. V. 11. P. 311–319.
27. *Cormier L., Cochain B., Dugué A., Dargaud O.* Transition elements and nucleation in glasses using X-ray absorption spectroscopy // *Int. J. Appl. Glass. Sci.* 2014. V. 5. P. 126–135.
28. *Cormier L., Dargaud O., Calas G., Jousseume C., Papin S., Trcera N., Cognigni A.* Zr environment and nucleation role in aluminosilicate glasses // *Mater. Chem. Phys.* 2015. V. 152. P. 41–47.
29. *Dargaud O., Cormier L., Menguy N., Patriarche G.* Multi-scale structuration of glasses: observations of phase separation and nanoscale heterogeneities in glasses by Z-contrast scanning electron transmission microscopy // *J. Non-Cryst. Solids*. 2012. V. 358. P. 1257–1262.
30. *Dargaud O., Cormier L., Menguy N., Patriarche G., Calas G.* Mesoscopic scale description of nucleation processes in glasses // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. P. 021904.
31. *Fernandez-Martin C., Bruno G., Crochet A., Ovono D., Comte M., Hennet L.* Nucleation and growth of nanocrystals in glass-ceramics: an in situ SANS perspective // *J. Am. Ceram. Soc.* 2012. P. 1–9. doi 10.1111/j.1551-2916.2012.05093.x
32. *Patzig C., Dittmer M., Gawronski A., Höche T., Rüssel C.* Crystallization of ZrO_2 -nucleated $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ glasses – a TEM study // *Cryst. Eng. Comm.* 2014. V. 16. P. 6578–6587.
33. *Raghuwanshi V.S., Rüssel C., Hoell A.* Crystallization of ZrTiO_4 nanocrystals in lithium-alumino-silicate glass ceramics: anomalous small-angle X-ray scattering investigation // *Cryst. Growth. Des.* 2014. V. 14. P. 2838–2845.
34. *Patzig C., Höche T., Dittmer M., Rüssel C.* Zr coordination change during crystallization of $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ glass ceramics // *J. Non-Cryst. Solids*. 2014. V. 384. P. 47–54.
35. *Berndt S., Gawronski A., Patzig C., Wisniewski W., Höche T., Rüssel C.* Oriented crystallization of a b-Quartz Solid Solution from a $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ glass in contact with tetragonal ZrO_2 ceramics // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 15164–15171.
36. *Kleebusch E., Patzig C., Höche T., Rüssel C.* Phase formation during crystallization of a $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass with ZrO_2 as nucleating agent – An X-ray diffraction and (S)TEM-study // *Ceramics International*. 2017. V. 43. P. 9769–9777.
37. *Гендлер Т.С., Митрофанов К.П., Плотникова М.В., Тыкачинский И.Д., Федоровский Я.А.* Исследование начальных стадий кристаллизации стекол с применением эффекта Мессбауэра // *Изв АН СССР, сер. Неорг. матер.* 1966. Т. 2. № 7. С. 1277–1279.

38. Павлушкин Н.М., Эллерн Г.А. Особенности начальных стадий ситаллизации стекол, нуклеированных двуокисью циркония // МХТИ, Труды института, вып. 55. Силикаты. М., 1967. С. 74–80.
39. Алейников Ф.К. Влияние катализаторов на начальные стадии кристаллизации некоторых стекол // Изв АН СССР, сер. Неорганич. Матер. 1970. Т. 6. № 3. С. 528–531.
40. Кондратьев Ю.Н. Исследование свойств литиевоалюмосиликатных стекол и продуктов их кристаллизации. Автореф. ... канд. дис. Л. ГОИ. 1965. 24 с.
41. Тыкачинский И.Д., Федоровский Я.А. Исследование начальных стадий катализированной кристаллизации некоторых литиевоалюмосиликатных стекол // Изв АН СССР, сер. Неорганич. Матер. 1968. Т. 4. № 5. С. 751–754.
42. Бобович Я.С., Архипенко Д.К. К вопросу о структуре ситаллов, катализированных двуокисью титана // Оптика и спектроскопия. 1964. Т. 17. Вып. 5. С. 755–758.
43. Hopper R.W., Ulmann D.R. Coalescence of second phase particles in phase separation // Discs. of the Faraday Soc. 1970. V. 50. P. 166–174.
44. Barry T.J., Lay L.A., Miller R.P. Nucleation efficiency in lithia-alumina-silica glasses // Discs. of the Faraday Soc. 1970. V. 50. P. 214–221.
45. Ходаковская Р.Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. М. Химия 1978. 288 с.
46. Варшалл Б.Г. Ликвация и кристаллизация стекол в системах $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--R}_2\text{O(RO)--TiO}_2$ // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 2. С. 127–133.
47. Варшалл Б.Г. Ликвационные явления и структура стекол в трехкомпонентных алюмосиликатных стеклах // Физика и химия стекла. 1975. Т. 1. № 1. С. 47–52.
48. Тыкачинский И.Д. Исследования процессов катализированной кристаллизации стекол // Катализированная кристаллизация стекол. Сборник докладов симпозиума “Катализированная кристаллизация стекол”, 21–23 ноября 1978, г. Москва. Изд-во ГИС, Москва. Научные редакторы И.Д. Тыкачинский, Я.А. Федоровский, Б.Г. Варшалл. С. 3–12.
49. Состояние и перспективы совершенствования технологии производства камнелитых изделий. Тезисы докладов научно-практической конференции. 29 ноября–1 декабря 1988 г. Бакуриани, Уреки. 35с. В. Каменное, шлакокаменное литье. Отраслевой каталог. Минчермет СССР. НИИ Черметинформация. М. 1988. 14 с.
50. Ovecoglu M.L. Microstructural characterization and physical properties of a slag-based glass-ceramic crystallized at 950 and 1100°C // J. Europ. Ceram. Soc. 1998. V. 18. P. 161–168.
51. Fredericci C., Zanotto E.D., Ziemath E.C. Crystallization mechanism and properties of a blast furnace slag glass // J. Non-Cryst. Solids. 2000. V. 273. P. 64–75.
52. Kamusheva A., Hamzawy E.M.A., Karamanov A. Crystallization and structure of glass-ceramic from electric arc furnace slag // J. Chem. Technol. Metallurgy. 2015. V. 50. № 4. P. 512–519.
53. Zhao G., Li Y., Dai W., Cang D. Crystallization mechanism and properties of high basicity steel slag-derived glass-ceramics // J. Ceram. Soc. Japan. 2016. V. 124. № 3. P. 247–250.
54. Сычева Г.А., Полякова И.Г. Объемное зарождение кристаллов в стеклах на основе доменных шлаков // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 370–386.
55. Сычева Г.А., Полякова И.Г., Костырева Т.Г. Объемное зарождение кристаллов, катализированное Cr_2O_3 , в стеклах на основе доменных шлаков // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 334–343.
56. Сычева Г.А., Полякова И.Г. Поверхностная кристаллизация стекол на основе доменных шлаков // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 4. С. 512–520.
57. Sycheva G.A. Volume and surface nucleation of crystals in glass based on blast-furnace slag // J. Crystallization Process and Technology (JCPT). 2017. № 7. P. 11–47.
58. Чернявский И.Я. О механизме кристаллизации доменных шлаков // Металлы. 1974. № 5. С. 39–40.
59. Ardell A.S. The effect of volume fraction on particle coarsening: the theoretical consideration // Acta Metall. 1972. V. 20. № 1. P. 61–71.
60. Сычева Г.А. Ликвация и кристаллизация в стеклах литиевосиликатной системы $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, где $x = 23.4, 26.0$ и $33.5\text{Li}_2\text{O}$ // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 181–200.
61. Sycheva G.A. Crystal growth and nucleation in glasses in the lithium silicate system // Journal of Crystallization Process and Technology (JCPT). 2016. № 6. P. 29–55.
62. Коржинский Д.С. Исследование природного и технического минералообразования. М. Наука, 1973. 288 с.
63. Анпен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 351 с.
64. Мельниченко Л.Г., Павлова В.Н. Исследование расслаивания шлаковых стекол и его влияние на процесс ситаллизации. В кн.: Шлакоситаллы. Под редакцией К.Т.Бондарева, Н.М.Павлушкина, В.С.Козловского, А.Г.Минакова, В.А.Минакова, А.В.Стрекалова. Издательство литературы по строительству. М. 1970. 279 с. С. 21–26.
65. Лапин В.В. Ликвация силикатного расплава в металлургическом шлаке // Труды петрографического института. 1938. Вып. 13. С. 247.