
ПУТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ В АМОРФНОМ МАТЕРИАЛЕ

© 2020 г. И. С. Грушко^{1, 2, *}

¹*Донской государственный технический университет,
пл. Гагарина, 1, Ростов-на-Дону, Ростовская область, 344000 Россия*

²*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова,
ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Ростовская область, 346428 Россия*

**e-mail: grushkois@gmail.com*

Поступила в редакцию 27.07.2020 г.

После доработки 03.08.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Проведен аналитический обзор публикаций по направлению исследования факторов, оказывающих существенное влияние на процесс управляемой кристаллизации в различных системах стекол. Предложен комплексный подход к поставленной задаче, включающий использование ряда теоретических методов расчета и эффективные практические методы исследования, которые наиболее информативны в области изучения образования и развития кристаллических фаз в аморфном материале.

Ключевые слова: кристаллизация, стекло, фазовый переход, кинетика, отходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, дифференциальный термический анализ

DOI: 10.31857/S0132665120060104

ВВЕДЕНИЕ

Атомная структура аморфного материала характеризуется наличием ближнего порядка и отсутствием дальнего порядка. Аморфные тела изотропны, не обладают упругостью и определенной точкой плавления, при повышении температуры осуществляется постепенное размягчение и переход в жидкое состояние. К аморфным материалам относится стекло.

В зависимости от желаемого конечного продукта кристаллизация стекла может оказывать положительное или отрицательное влияние. Так, кристаллизация при производстве листового или тарного стекла считается браком. При получении теплоизоляционного строительного пеностекла наличие частичной кристаллизации аморфной матрицы ожидаемо приведет к улучшению технико-эксплуатационных характеристик готового продукта при соблюдении ряда условий ее формирования [1].

Практическая значимость результатов будет заключаться в рекомендациях по производству стеклокристаллических материалов, аморфных частично кристаллизованных материалов, в частности технологическому режиму и предварительной подготовке сырьевых материалов.

Целью настоящей работы является исследование факторов, оказывающих существенное влияние на процесс управляемой кристаллизации в различных системах стекол.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Ретроспектива поиска составила 10 лет. Исследованиями в искомой области занимаются в Китае, России, Италии, Турции и США. В Пекинском университете науки и технологии, Уханьском технологическом университете, университете Падуи, университете науки и техники Монголии занимаются изучением наиболее интересных исследований.

Одним из направлений исследования в искомой области является изучение характера кристаллизации (гомогенного и гетерогенного, объемного и поверхностного), ее кинетики, а также определения фундаментальных характеристик кристаллизации, таких как стационарная скорость зарождения, время нестационарного зарождения, скорость роста кристаллов, энергия активации вязкого течения.

В работе [2] исследовано поверхностное зарождение кристаллов в стеклах, полученных из металлургических шлаков с добавлением SiO_2 . Получены 9 составов стекол, их химический состав варьируется в пределах (мас. %): SiO_2 37.0–55.0; Al_2O_3 9.0–14.0; MgO 5.0–10.5; CaO 19.0–36.0; TiO_2 1.4–8.0; сумма примесных оксидов 1.8–5.5. Основными фазами, кристаллизующимися с поверхности образцов, являются мелилит (твердый раствор геленита $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в окерманите $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и дипсид $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Кристаллизация начинается на поверхности образца, затем кристаллы растут внутрь, толщина увеличивается с увеличением времени изотермической выдержки. Авторами работы определена зависимость скорости роста кристаллов от температуры, а именно получены зависимости логарифма скорости роста кристаллической корки от обратной температуры $1/T$ (К), значения энергии активации скорости роста кристаллов E_U . Утверждается, что с увеличением содержания количества SiO_2 и других стеклообразующих оксидов в стекле, ухудшается его кристаллизационная способность. При условии стремительного распространения кристаллизации стекла от поверхности к центру на степень закристаллизованности влияет степень дисперсности частиц исходного стекла (шихты).

Согласно правилу Оствальда, первой выпадает фаза, обладающая наибольшей скоростью зарождения. На пути образования критического зародыша этой фазы преодолеваются наименьшие энергетические барьеры. Зародыши этой фазы наиболее легко получаются из стекла путем диффузионных перемещений атомов и дальнейшего структурного упорядочения при относительно низких температурах. Шлаковые стекла чрезвычайно сложны по составу, в них легко образуются твердые растворы, в частности мелилитового типа [2]. Данные о содержании кристаллических фаз могут быть полезны при выборе режимов термообработки стекол при получении стеклокерамики с помощью порошковой технологии.

В работе [3] изучены объемное гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов в стекле стехиометрического состава $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ (мол. %) с добавками серебра и диоксида церия, введенными как порознь, так и совместно. Авторами синтезированы стекла стехиометрического состава $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ (мол. %) без добавок (стекло 1) и с добавками (мас. % сверх 100%) 0.03Ag (стекло 2), 0.05CeO_2 (стекло 3) и $0.03\text{Ag} + 0.05\text{CeO}_2$ (стекло 4). В отсутствие облучения стекла состава дисиликата лития, содержащие фоточувствительные примеси, такие как Ag и Ce , кристаллизуются в объеме по гомогенному механизму. Кристаллы $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ зарождаются на частицах серебра только после воздействия рентгеновских лучей. Церий в стекле не является катализатором кристаллизации, однако если он введен в стекло вместе с серебром, то он становится донором электронов под действием ультрафиолетового излучения, а образовавшийся электрон обеспечивает протекание реакций.

Механизм гетерогенного зарождения кристаллов на специально введенных катализирующих примесях фоточувствительного металла Ag следующий. Под действием

рентгеновского облучения на металлических частицах фоточувствительного металла идет “принудительное” зарождение кристаллов основной неметаллической фазы $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Число центров кристаллизации определяется в этом случае количеством введенной фоточувствительной примеси и дозой облучения [3]. Для определения скорости зарождения кристаллов в стеклах использовался метод Таммана.

В отсутствие фоточувствительных примесей в стекле состава $33.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 66.5\text{SiO}_2$ (мол. %) реализуется гомогенное зарождение кристаллов, то же имеет место в стекле этого состава с фоточувствительными примесями без облучения, в стекле с примесью серебра без церия при УФ облучении, а также в стекле с церием при облучении рентгеновским излучением.

Зарождение кристаллов в стеклах в условиях гомогенного и гетерогенного зарождения оценивалось по характеристикам — скорость стационарного зарождения $I_{\text{ст}} = dn/dt$ на линейном участке зависимости $n(t)$ и его индукционный период $t_{\text{инд}}$. Изучена зависимость суммарного числа кристаллов $n^*(t)$, гомогенно и гетерогенно зародившихся в стекле с примесью Ag, после рентгеновского облучения, от времени выдержки при температуре 460°C , которая соответствует температуре максимума скорости стационарного гетерогенного зарождения. Стационарная скорость гетерогенного зарождения кристаллов для температуры 460°C превышает скорость гомогенного зарождения при той же температуре примерно в 450 раз. С увеличением времени термообработки происходит уменьшение размера серебряного центра гетерогенной кристаллизации. За 3 ч выдержки (с 3 до 6 ч) при 460°C число кристаллов $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, n^* , зародившихся на серебре, возросло в 3 раза [3].

В работе [4] исследованы особенности объемного зарождения кристаллов в стеклах, полученных плавлением доменных шлаков с добавкой SiO_2 , полутороксида хрома Cr_2O_3 . При введении Cr_2O_3 в качестве каталитической добавки в стекле последовательно образуются две фазы: магнезиохромит ($\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) и диопсид ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$).

Для стимулирования зарождения кристаллов в объеме в качестве катализатора большинство исследователей отдают предпочтение полутороксиду хрома. Изучена кинетика зарождения кристаллических фаз магнезиохромита и диопсида. Первой фазой выпадает магнезиохромит (740°C , 4 ч), второй (750°C 4 ч + 880°C 20 мин) — диопсид, который кристаллизуется в виде розеток на кристаллах магнезиохромита. Для описания кинетики гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах использовались основные параметры зарождения кристаллов: стационарная скорость зарождения $I_{\text{ст}}$, время нестационарного зарождения τ (его мерой на опыте является время индукционного периода $t_{\text{инд}}$ ($t_{\text{инд}} = \tau^2/6$), скорость роста кристаллов U . Значение $I_{\text{ст}}$ определяли по числу зарождающихся в единице объема кристаллов $n(t)$. Значение $n(t)$ определяли экспериментально [4].

Для зарождения кристаллов диопсида сначала исходное стекло выдерживали при температуре максимума скорости зарождения кристаллов магнезиохромита (820°C) в течение 14 ч с целью “высаживания” всего магнезиохромита. Затем образцы стекла подвергали термообработкам в интервале $800\text{--}870^\circ\text{C}$ в течение времени от 0 до 20 ч.

Авторы работы наглядно демонстрируют возможность получения стеклокристаллических материалов по ситальной технологии. Максимум скорости образования магнезиохромита 825°C , а диопсида — 840°C . Максимум скорости роста магнезиохромита 850°C , а диопсида — 960°C . Разница между значениями скоростей двух процессов для магнезиохромита и диопсида дает возможность образования кристаллической фазы магнезиохромита и последующего образования и роста на ней диопсида.

Однако есть области, в которых максимумы кривых образования и роста кристаллов для магнезиохромита и диопсида перекрываются между собой. Этот факт следует учитывать при выборе режима тепловой обработки стекол, чтобы избежать крупно-

зернистой кристаллизации. При получении мелкодисперсного шлакоситалла необходимо стекло сначала выдержать при температуре 800°C в течение 14 ч, которое требуется для достижения полного выпадения кристаллов магнезиохромита, а затем при $T = 900^\circ\text{C}$, расположенной ниже температуры, отвечающей максимальной скорости роста диопсида, чтобы избежать укрупнения зародившихся кристаллов основной фазы (крупнозернистой кристаллизации) [4].

В стеклообразующих системах возможны два случая гетерогенного зарождения. Первый – на частицах катализатора с радиусом, меньшим критического зародыша катализируемой фазы. Второй – на частицах катализатора с радиусом, большим критического зародыша катализируемой фазы. В первом случае положение максимума скорости катализированного зарождения остается без изменения, во втором – приводит к смещению температуры максимума скорости катализированного зарождения по сравнению со спонтанным зарождением [4, 5].

В работе [6] исследовано образование кристаллов в стеклах, полученных подшивкой диоксидом кремния металлургических шлаков. В частности, рассмотрены доменные шлаки, которые по содержанию основных оксидов можно отнести к системе $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, которая обладает широкой областью стеклования. Химический состав шлака № 1 (мол. %): SiO_2 29.29, Al_2O_3 16.14, MgO 11.13, CaO 31.10, TiO_2 8.04, Fe_2O_3 0.75, Na_2O 0.52, K_2O 0.41, MnO 0.69, SO_3 0.13, V_2O_5 1.78, Cr_2O_3 0.02. Химический состав шлака № 2 (мол. %): SiO_2 35.69, Al_2O_3 12.99, MgO 7.42, CaO 36.98, TiO_2 2.17, Fe_2O_3 0.45, Na_2O 0.68, K_2O 0.54, MnO 0.56, SO_3 1.27, V_2O_5 1.24, Cr_2O_3 0.01. Авторами синтезированы серии стекол, содержащих шлак и безводный оксид кремния марки ЧДА в таких количествах, чтобы серии стекол содержали 37, 46 и 55 мол. % SiO_2 соответственно. В полученных многокомпонентных стеклах исследовалось объемное зарождение кристаллов по гомогенному и гетерогенному механизмам.

Скорость зарождения кристаллов в стеклах определяли методом проявления [7]. Суть метода заключается в том, что зародыши, образовавшиеся при некотором переохлаждении расплава (пересыщении пара или раствора), дорастивают до экспериментально измеряемых размеров. Скорость образования зародышей I оценивается как число центров, образовавшихся при определенной температуре в объеме V за время t .

$$I = N/(Vt). \quad (1)$$

Сопоставление данных по вязкостям шлака и наиболее близкого к нему по составу стекла показывает, что использование добавки SiO_2 привело к увеличению более чем вдвое энергию активации вязкого течения расплава.

Химическая дифференциация стекол, полученных на основе шлаков, предшествует кристаллизации. Расслаивание происходит в стекле, имевшем силикатный модуль $K = [\text{SiO}_2]/([\text{CaO}] + [\text{MgO}]) < 1$, т.е. в стекле, расположенном в инвертной области составов.

Для описания кинетики гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов в стеклах использовались следующие основные параметры: стационарная скорость зарождения $I_{\text{ст}}$, время нестационарного зарождения τ (его мерой на опыте является время индукционного периода $t_{\text{инд}}$ ($t_{\text{инд}} = \tau^2/6$), скорость роста кристаллов U . Значение $I_{\text{ст}}$ определяли по числу зарождающихся в единице объема кристаллов $n(t)$. Значение $n(t)$ определяли экспериментально [6].

Особенность зарождения кристаллов перовскита заключается в том, что после определенного времени термообработки число проявленных кристаллов перовскита $n(t)$ не меняется со временем. В связи с тем, что зарождение идет в стекле, резко отличающемся по составу от состава перовскита, скорость зарождения кристаллов сильно зависит от времени. Она уменьшается в процессе кристаллизации перовскита вследствие уменьшения количества оксида титана в стекле. Зависимость параметров кри-

сталлизации от времени составляет особенность рассматриваемого случая в сравнении с кристаллизацией стекол стехиометрического состава [6].

Получены стекла на основе доменного шлака металлургического комбината. Установлено, что для стекол, полученных на основе доменных шлаков, характерны высокие значения вязкостного критерия $\gamma = \frac{T_g}{T_{пл2}}$. Это обуславливает в основном поверхностное зарождение кристаллов. 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. Второй 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 кристаллической фазы мелилита [6].

Другим направлением является изучение структуры пеностекла на микро- и мезоуровнях, особенностей формирования нанокристаллов в стекловидной матрице, создание пористых структур с использованием различных видов сырья, а также применением различных катализаторов.

В работах [8, 9] разработан способ получения пеностеклокристаллического материала через промежуточный продукт (стеклогранулят), синтезируемый путем низкотемпературной термообработки шихты. По фазовому составу данный промежуточный продукт является стекловидным материалом с присутствующими в нем остаточными кристаллами кварца. Анализ электронно-микроскопических снимков полученных образцов пеностеклокристаллического материала показал наличие гетерогенной структуры, связанной с присутствием в объеме стекловидной матрицы межпоровой перегородки структурных элементов размером 50–100 нм. Химический состав пеностеклокристаллического материала: SiO₂ 48.39, CaO 22.76, Na₂O 12.06, K₂O 4.40, Al₂O₃ 4.20, MgO 4.04, FeO 3.97. Данные образования отличаются от аморфной фазы повышенным содержанием SiO₂, пространственная неоднородность стеклофазы вызвана процессом растворения остаточного кварца стеклогранулята в процессе вторичной обработки на стадии вспенивания, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа [8]. Регистрацию дифракционных спектров вели в ходе нагревания образца стеклогранулята при температурах 773, 873, 973, 1073, 1173, 1273 К с выдержкой 20 мин, а также при охлаждении до температуры 773 К (через каждые 373 К). Интенсивность дифракционных максимумов изменяется нелинейно и, проходя через максимум при 900 К, плавно уменьшается, свидетельствуя об уменьшении доли кристаллической фазы.

При вторичной термообработке стеклогранулята возникающая вблизи $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода “несоразмерная” фаза проявляется в виде нанокластеров. По рентгеновским данным фазовый переход наблюдается при температуре 873 К. Энергия активации обратного перехода, сопровождающаяся процессом образования нанокластеров, составляет 370 кДж/моль [8].

Методом рентгеноструктурного анализа по измеренному значению межплоскостного расстояния SiO₂ рассчитан размер структурных элементов. Установлено, что микроструктура полученного пеностеклокристаллического материала представляет суперпозицию микрообъемов из правильных многогранников типа тетраэдра с размером грани 0.7645 нм, объединенных связями длиной 20–100 нм. Также установлено, что в образце промышленного пеностекла кристаллическая фаза присутствует в более упорядоченном состоянии, чем в образце пеностеклокристаллического материала.

Очевидно, неоднородность структуры стеклофазы пеностеклокристаллического материала связана с физико-химическими процессами и фазовыми переходами SiO₂,

в результате которых происходит перераспределение химических элементов, в первую очередь таких как кремний и кислород, водород, натрий, что подтверждается данными энергодисперсионного анализа.

Проведен спектральный анализ методом послойной электронной оже-спектроскопии, позволяющий идентифицировать по значению кинетической энергии оже-электронов элементный состав приповерхностных слоев пеностеклокристаллического материала. Полученные пики свидетельствуют о наличии атомов кремния и кислорода, их соотношение стремится к стехиометрическому составу SiO_4 , что позволяет предположить наличие групп $(\text{SiO}_4)^{2-}$. В процессе получения пеностеклокристаллических материалов в структуре материала образуются сфероидальные частицы размером менее 100 нм, что позволяет отнести его к типичным наноматериалам.

Установлено, что при получении стеклогранулята из механоактивированных стекольных шихт по низкотемпературной технологии (850–950°C) сохраняется кристаллическая фаза в виде кварца, которая полностью или частично растворяется в процессе вторичной термообработки смеси на стадии вспенивания, что увеличивает прочностные характеристики материала [8, 9]. Экспериментально доказано, что при охлаждении стеклогранулята вблизи $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода кварца при температуре 600°C наблюдаются процессы, связанные с образованием структурных элементов типа кластеров.

В работах [10, 11] синтезированы образцы пеностекла с использованием золошлаковых отходов тепловых электростанций.

По данным рентгенофазового анализа, минеральный состав золошлаковых смесей представлен на дифрактограмме аморфной и кристаллической фазой в виде термически устойчивого минерала исходного топлива – кварца и кристаллического алюмосиликата кальция, образующегося при сжигании топлива.

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза стеклогранулята представлена в основном кварцем и незначительным количеством анортита, который изначально присутствуют в исходных золошлаковых отходах.

Установлено, что температура пиропластичного состояния стеклогранулята, зависящая от количества присутствующей кристаллической фазы, а также от состава исходной шихты и природы стеклообразующего компонента, не превышает 705°C. Разработаны составы исходных шихт с содержанием золошлакового отхода до 55 мас. %. Получен стеклогранулят с содержанием остаточной кристаллической фазы в пределах 17–20 мас. % [10, 11].

В работе [12] рассмотрен низкотемпературный стеклогранулят, полученный на основе природного кремнеземсодержащего маршаллита (SiO_2 95.7, Al_2O_3 2.1, Fe_2O_3 0.27, CaO 0.8, MgO 0.6, мас. %). Для получения использована двухстадийная технология, предусматривающая низкотемпературный синтез стеклогранулята при температурах 850–950°C. По фазовому составу материал представляет собой аморфный материал, содержащий кристаллическую фазу в виде кварца в количестве 10 мас. %. На основе измельченных до удельной поверхности 5000 $\text{см}^2/\text{г}$ двух видов порошков (низкотемпературного стеклогранулята и стекла) с добавлением углеродсодержащего газообразователя в количестве 0.5 мас. % приготовлена пенообразующая смесь. В процессе термической обработки которой при температуре 850°C получены образцы пеностекольных материалов, отличающиеся по физико-механическим характеристикам. Материал из низкотемпературного стеклогранулята отличается от полностью аморфного пеностекла повышенной плотностью и прочностью [12]. Получение частиц, микро- и наноразмеров, то есть без концентрации напряжений на границе раздела фаз, приводящих к разрушению, в стекле можно осуществить путем частичной кристаллизации или используя явление микроликвационного расслоения [12].

В работе [13] рассмотрена микро- и мезоструктура модифицированного пеностекла, выявлено влияние структурных уровней на механические свойства пеностекла, а также их взаимоподчинение. Получение микро- и наноразмерных частиц кристаллической фазы в стекле, не являющихся концентратором напряжений на границе раздела фаз, приводящих к разрушению, можно осуществить путем частичной кристаллизации [14] или используя явление микроликвационного расслоения [15, 16] или введением наноразмерных кристаллических частиц [13]. В данной работе анализируется структура аморфной матрицы межпоровой перегородки пеностекла, модифицированного наноразмерным диоксидом циркония в количестве 0.3 мас. % [13]. Выбор диоксида циркония обусловлен его высокой устойчивостью и нерастворимостью в силикатном расплаве при температурах вспенивания. Диоксид циркония известен как компонент, эффективно повышающий химическую устойчивость стекловидной фазы практически ко всем реагентам. В качестве исходного сырья использовано измельченное стекло с величиной удельной поверхности 6000 см²/г, химический состав, мас. %: SiO₂ 71.9, Al₂O₃ 0.60, Fe₂O₃ 0.10, CaO 5.50, MgO 3.20, Na₂O 16.10, K₂O 0.80, BaO 1.80. Газообразователем выступает технический углерод, количество 0.5 мас. %. Максимальная температура вспенивания смеси 850°C с изотермической выдержкой 20 мин.

В аморфной матрице по результатам высоковольтной микроскопии обнаружены нанокристаллы, размеры которых не превышают 30 нм. Для расчетов их размеров и формы авторами принят ряд допущений, а именно размер всех нанокристаллов около 30 нм; дифракционный максимум, наблюдаемый на картине рентгеновского рассеяния, идентифицирован как максимум, возникший в том же месте, где находился максимум дифракции от кристаллического SiO₂. Таким образом, определив его как рефлекс, определены и размеры. В данном подходе для анализа необходимо измерять именно тот угол, который соответствует кристаллиту. Для расчетов выбрана методика, базирующаяся на представлениях Уоррена, согласно которой размеры кристаллитов рассчитываются в направлении, перпендикулярном плоскости отражения по рефлексам, соответствующим индивидуальным кристаллитам. Для этого определяется угловое положение каждого такого рефлекса, а сами рефлексы аппроксимируются функцией Лауэ. Определив их угловое положение, по формуле Уоррена можно рассчитать размеры кристаллитов в направлении, перпендикулярном анализируемой атомной плоскости, соответствующие каждому рефлексу.

$$D = \frac{0.16\lambda}{\Delta \sin \theta}, \quad (2)$$

где D – размер кристаллитов; $\Delta \sin \theta$ – разность синусов углов дифракции дополнительного рефлекса от кристаллита и основного рефлекса; λ – длина волны излучения.

Средняя величина нанокристаллов составляет 25 нм, что согласуется с микроскопическими данными.

Отдельно можно выделить направление исследования процесса кристаллизации при спекании мелко- и крупнодисперсного стекла, в том числе в среде воздуха и инертных газов.

Стекло системы SiO₂–Al₂O₃–MgO–Na₂O синтезировано с использованием нетрадиционного источника диоксида кремния и другого природного сырья [17]. Термическая стабильность и механизм кристаллизации изучены с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Способность стекла при спекании к кристаллизации исследована бесконтактным методом оптической дилатометрии, позволяющим получение дилатометрических данных в области вязкоупругой температуры.

Шихта состояла из золы от сжигания рисовой шелухи, которая применяется в качестве источника кремнезема, и чистого сырья Al₂O₃, MgO, B₂O₃ и Na₂CO₃ (B₂O₃ и Na₂O добавлены в золу для облегчения процесса плавления, в то время как Al₂O₃ и MgO ис-

пользованы для кристаллизации форстерита). Зола содержит около 9 мас. % несгоревшего органического углерода, в связи с этим ее предварительно прокаливают при 500°C и просеивают до размера частиц 250 мкм. Авторы исследовали влияние размера частиц на кристаллизующую способность стекла [17].

Основным компонентом золы является SiO₂ (91 мас. %), в то время как другие оксиды, такие как щелочи и щелочноземельные (Na₂O, K₂O, CaO, MgO) присутствуют в количестве менее 1.5 мас. %. Порошковая дифракция методом Ритвельда показала, что зола в основном состоит из аморфного кремнезема (77.2 мас. %), а также кристаллических фаз кристобалита (17.2 мас. %) и тридимита (5.6 мас. %).

Экспериментально подтверждено, что кинетика кристаллизации стекла с использованием золы зависит от размера шихты, поскольку максимальные пики сдвигаются в области более высоких температур при увеличении размера частиц. Для образцов шихты с самым мелким размером частиц, стекло демонстрирует более низкую термостабильность (высокую склонность к кристаллизации), с увеличением размера стеклянных частиц шихты стабильность стекла возрастает [17]. Стекла со значением соотношения температуры стеклования к температуре плавления $T_{gr} > (0.58-0.60)$ показывают только поверхностную кристаллизацию, тогда как стекла со значениями $T_{gr} < (0.58-0.60)$, показывают объемную кристаллизацию. Стекло с использованием золы показывает преобладающий механизм поверхностной кристаллизации только для размеров частиц до 160 мкм, даже если значения $T_{gr} > 0.58$. Чтобы проверить механизм преимущественной кристаллизации, образцы размером до 63 мкм были подвергнуты предварительной термообработке при 700°C в течение 40 мин с целью роста кристаллов. На ранних стадиях процесс расстекловывания протекает через механизм контролируемой поверхностной кристаллизации, при которой внутренняя нуклеация не инициируется [17].

Изменения фазового состава получаемого стекла, обработанного при разных температурах с выдержкой 40 мин, изучены с помощью рентгеноструктурного анализа. Рентгенограмма при 700°C указывает на аморфный материал; указанного метода недостаточно, чтобы объективно определить новообразование кристаллической фазы, о чем свидетельствует изображение растровой электронной микроскопии (FESEM), но повышение температуры приводит к синтезу кристаллов нефелина (NaAlSi₃O₈) и форстерита (Mg₂SiO₄) в различных пропорциях. Образование нефелина проявляется при 750°C; интенсивность фазы незначительно меняется до 900°C и уменьшается при 1000°C, в то время как форстерит с 800°C достиг практически постоянной интенсивности. Проведенный анализ порошковой дифракции методом Ритвельда подтвердил, что максимальное количество нефелина (45.5 мас. %) возникает в стекле, полученном при 750°C, и термообработка при более высоких температурах приводит к небольшому снижению содержания нефелина с повышением температуры. Рост форстерита начинается при 750°C и достигает максимума развития при 800°C (11 мас. %); выдержка при максимальной температуре не приводит к дальнейшему развитию форстерита, и его содержание остается практически постоянным в температурном интервале 800–1000°C. Количество кристаллических фаз (нефелин и форстерит) в стекле, полученном при 800°C составляет 54.7 мас. %. Так как количество нефелина постепенно снижается с 750°C (45.5 мас. %) до 1000°C (40 мас. %), предполагается, что кристаллическая фаза нефелина плавится и, следовательно, стеклообразная фаза увеличивается. Результаты анализа методом порошковой дифракции методом Ритвельда показали, что стекловидная фаза увеличивается от 45 мас. % при 800°C до 48 мас. % при 1000°C, что подтверждает явление увеличения объема [17].

В работе [18] синтезирован вспененный стеклокристаллический материал из отходов боросиликатного стекла с органическими модификаторами в качестве порообразователя, содержащий кристаллические фазы волластонита и кристобаллита.

Химический анализ отходов стекла показал преимущественное содержание SiO_2 (58.2 мас. %), B_2O_3 (16.7 мас. %), Na_2O (11.0 мас. %) и CaO (10.3 мас. %), незначительное количество оксидов алюминия, магния и калия. CaO положительным образом влияет на процесс кристаллизации, что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

Рентгенограммы синтезированного стекла и стеклокристаллического материала, полученные при 800, 850 и 900°C показывают тенденцию кристаллизации стекла в зависимости от температуры. При 800°C обнаруживается только начальная стадия кристаллизации, при более высоких температурах результаты рентгеновской дифракции образцов показывают, что расстеклование начинается с увеличения альфа-кварца или слабых следов кристобалита. При увеличении температуры спекания можно наблюдать увеличение интенсивности пиков кристобалита, причем при 850°C кристобалит становится преобладающей фазой. При 900°C интенсивность кварцевых пиков уменьшается, вероятно, из-за его частичного превращения в кристобалит, в тоже время появляются пики волластонита. Отсутствие на рентгенограмме пиков, относящихся к кристаллическим фазам, содержащим бор, позволяет предположить, что этот элемент преимущественно накапливался в остаточной стеклообразной фазе кристаллизованного стекла. Усиленная кристаллизация в стекле при повышении температуры подтверждается также исследованием морфологии. Анализы, проведенные с использованием сканирующего электронного микроскопа (ESEM), показали вспененную структуру с закрытыми порами и гладкой стеклянной поверхностью при 800°C, затем при 850°C начинается кристаллизация с небольшими кристаллами (размером 1–2 мкм). При 900°C было обнаружено гомогенное распределение удлинённых кристаллов волластонита вместе с кристаллами кристобалита, расположенными в основном внутри пор, что подтверждает процесс механизма объемной кристаллизации. Морфология кристаллов волластонита демонстрирует стержнеобразную форму (5–20 мкм); кристаллы внедрены в стеклянную матрицу, что также наблюдалось в работах Чжаном и Лю в кристаллических материалах, синтезированных в результате спекания [19]. Анализ ЭДС показывает, что эти стержнеобразные кристаллы содержали Ca, Na, Si и O. Судя по обнаруженным элементам, авторы предполагают, что получен твердый раствор волластонита $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ с натрием, что дополнительно подтверждено результатами рентгенофазового анализа. Дополнительное увеличение температуры до 900°C приводит к увеличению количества кристаллической фазы, что является предпосылкой для образования различных типов ячеистых структур с размерами пор 20–40 мкм.

Появление аморфной фазы обнаружено при температуре начала процесса спекания 600°C. При этой температуре происходит выгорание органического порообразователя. Для формирования изолированных пор процесс спекания жидкой фазы должен завершиться до температуры 800°C (до начала процесса кристаллизации).

Наличие объемной кристаллизации было подтверждено изображениями ESEM, где на свежих срезах материала показано равномерное распределение игольчатых кристаллов по объему. Обнаружены две кристаллические фазы: кристобалит, демонстрирующий пики XRD при 800°C, затем натриевый волластонит. В частности, кристаллы волластонита, исследуемые в настоящей работе, связаны между собой за счет значительного содержания CaO в исходном стекле, как это наблюдалось в работе [20] для системы стекол, содержащих одновременно оксиды кальция и бора. Кроме того, Чжан и Лю наблюдали, что волластонит усиливался при повышении температуры (выше 850°C), предполагая, что повышение температуры облегчало образование волластонита за счет ускоренной кристаллизации. Результаты данной работы подтвердили это наблюдение и ясно показывают развитие этой фазы при 900°C.

Основной фазой при более низкой температуре была форма кварца, которая почти полностью замещалась кристобалитом уже при 850°C. Обе кристаллические фазы обладают нежелательными изменениями объема при низких температурах (575°C для кварца и 200°C для кристобалита) как следствие фазового превращения из α - в β -фор-

му. Несмотря на образование кристобалита, результаты микроструктурного анализа не выявили дефектов в образцах. Наличие удлиненных кристаллов волластонита армирует межпоровые перегородки, пониженное количество кристобалита не создает дополнительного напряжения в материале. Это дает возможность сократить время стадии отжига материала, которая служит для устранения остаточных напряжений.

Температура процесса синтеза может влиять на размер пор и развитие кристаллической фазы. Авторы предполагают, что кристаллизация привела к увеличению вязкости стекла, останавливающую спекание на стадии, когда кристаллическая масса начинает увеличиваться. В то же время образование кристаллических фаз может привести к исключению деформации при более высокой температуре спекания и обеспечить высокие механические характеристики.

В технологическом процессе вспенивание связано как с образованием жидкой фазы, так и с кристаллизацией. Кристаллизация начиналась с 800°C с преобладанием кварца над кристобалитом. При 850°C процесс образования объемной кристаллизации привел к превышению количества кристобалита над кварцем. При 900°C преобладающей фазой в материале уже являются кристаллы волластонита.

Общая микроструктура полученных материалов аналогична микроструктуре обычной вспененного пористого стекла с закрытыми порами с тем отличием, что она имеет кристаллические фазы, повышающие механическую прочность [18].

В работе [21] в качестве сырьевого материала использована донная зола из различных муниципальных мусоросжигательных заводов. Теоретическая способность к кристаллизации, а также возможность применения золы для синтеза стеклокерамики изучена с помощью диаграмм Гинзберга–Рашина–Четвериткова–Лебедевой. При слишком высокой склонности стекла к кристаллизации, скорость спекания может быть значительно снижена, что приводит к остаточной пористости и снижению механических свойств итогового продукта. По этой причине рекомендуют использовать стекла с более низкой скоростью кристаллизации.

Поведение кристаллизации в диапазоне 20–1000°C для порошков исходного стекла GF (основные оксиды SiO₂ 35.1, Al₂O₃ 13.6, Fe₂O₃ 11.5, CaO 26.1, MgO 3.7, мас. % размер частиц стекла 40–50 мкм и менее) и GL (основные оксиды SiO₂ 48.5, Al₂O₃ 11.1, Fe₂O₃ 4.5, CaO 19.5, MgO 4.0, мас. % размер частиц стекла 60–70 мкм и более) исследовано с помощью термогравиметрического дифференциального термического анализа (Perkin Elmer – Diamond TG/DTA) [21].

С целью определения образования и изменений кристаллических фаз, проведена термическая обработка в неизотермических условиях в течение 1 ч при 700, 750, 800 и 850°C и при скорости нагрева 5°C/мин. Кристаллические фазы определены с использованием рентгеноструктурного анализа. Теоретическую способность к кристаллизации исследовали с помощью трех разных методов. Метод Гинзберга дает представление о роли, которую играют катионы в процессе кристаллизации, в то время как методы Рашина и Лебедева дают информацию о природе и последовательности кристаллизации. Авторы рекомендуют использовать указанные методы комплексно, т.к. полученные расчетные данные позволяют с наибольшей точностью установить оптимальный состав шихты для синтеза стеклокерамики.

Микрофотографии стекол показывают, что в частицах с большим размером (>60–70 мкм) объемная и поверхностная кристаллизация происходят одновременно, тогда как в маленьких частицах (<40–50 мкм) наблюдается только поверхностная кристаллизация.

При термической обработке образцов в инертной среде (т.е. при замещении воздуха инертным газом), никаких эффектов окисления и изменений массы не наблюдалось. Пики кристаллизации более интенсивны и возникают при более низких температурах. Такое поведение характерно для богатых железом композиций и связано с от-

существом окисления Fe^{2+} . Фактически, ионы Fe^{2+} являются модификаторами, в то время как ионы Fe^{3+} являются вспомогательными; в результате увеличение отношения $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ приводит к повышению вязкости. Инертная среда при термической обработке существенно подавляет тенденцию к самопроизвольной объемной кристаллизации, которая типична для богатых железом смесей [21].

В работе изучены процессы спекания и кристаллизации пеностекла в двух атмосферах – инертной и воздушной. В качестве инертного газа использован аргон [22]. Изучены стеклянные смеси тонкого помола, имеющие в составе незначительное содержание оксида кремния и высокое содержание оксида кальция и оксида алюминия. Исследуемое стекло синтезировано при использовании смешанного донного пепла от муниципальных мусоросжигательных заводов (MSWI).

Одностадийная кристаллизация может быть применена при условии отсутствия необходимости введения модификаторов, образующих центры кристаллизации. При высокой склонности к кристаллизации исходного стекла допускается сокращение времени термообработки за счет повышения скорости нагревания.

С другой стороны, когда исходное стекло характеризуется очень высокой скоростью кристаллизации (что характерно для многокомпонентных смесей, синтезированных с использованием различных по составу отходов), процесс спекания часто тормозится интенсивным образованием кристаллической фазы. Это явление может быть очень полезным при производстве стеклокерамики, но когда требуется получить хорошо спеченные монокристаллические образцы с хорошими механическими свойствами, пониженная степень уплотнения недопустима. При этом, в некоторых композициях с высокой способностью к кристаллизации возможно вторичное спекание вблизи температуры эвтектики. Таким способом могут быть получены хорошо спеченные материалы с высокой кристаллическостью и улучшенными механическими свойствами [22].

В структуре стекла железо представлено как в форме Fe^{2+} , так и в форме Fe^{3+} , FeO действует как модифицирующий оксид, а Fe_2O_3 , образуясь, частично замещает SiO_2 в кристаллической решетке стекла. Кроме того, оксиды железа имеют ограниченную растворимость в силикатных расплавах, что приводит к несмешиваемости жидкости с жидкостью при высоких температурах (1400–1500°C). Эта особенность вызывает самопроизвольное разделение железа во время охлаждения расплава, что при вторичном нагреве приводит к быстрому образованию малых кристаллов магнетита шпинели ($\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$) величиной 1–2 мкм.

Новизна результатов со смесью составом (мол. %) SiO_2 38.2, TiO_2 1.4, Al_2O_3 8.7, Fe_2O_3 0.8, FeO 8.8, CaO 30.3, MgO 6.0, CuO 0.7, MnO 0.2, ZnO 0.4, PbO 0.1, Na_2O 2.5, K_2O 1.0, P_2O_5 0.9 (размер фракции <2 мм) главным образом связана с кинетикой кристаллизации и с возможностью получения материала после вторичного уплотнения при более высокой температуре [22].

Процесс кристаллизации начинается почти сразу после окисления железа. Фактически, после спекания на воздухе при 950°C в поверхностном слое и во внутренних слоях более крупных зерен образуются разные кристаллические структуры. В поверхностном слое, а также в частицах с размерами менее 30–40 мкм кристаллизация в основном носит поверхностный характер, а сформированные кристаллы вытянуты и имеют размер 4–8 мкм. Наоборот, во внутренней части крупных зерен (60–80 мкм) происходит образование объемной фазы. Кристаллическая структура становится более тонкой с увеличением расстояния от поверхности зерна, и в центральных частях наблюдаются мелкие кристаллиты размером 1–2 мкм. Кроме того, из-за интенсивной кристаллизации образуется пористость. Эта дополнительная пористость является результатом высокой кристаллическости и повышенной разности плотностей между аморфной и кристаллической структурами образовавшихся кристаллических фаз [22].

Энергия активации кристаллизации E_{cr} , оцененная по уравнению Киссинджера, может быть связана с энергией активации роста кристаллов E_G только в случае, если не происходит зародышеобразования во время нагрева (т.е. процесс кристаллизации является поверхностно-индуцированным или кристаллы растут на фиксированное количество ядер). В этом случае также можно предположить, что E_{cr} сравнима с энергией активации вязкого потока E_η в исследуемом интервале температур. Однако, когда зародышеобразование происходит во время неизотермических нагревов, количество образующихся ядер зависит от скорости нагрева (т.е. чем ниже скорость, тем больше число образованных ядер). В результате может быть определена E_{cr} [22].

В соответствии с классической теорией Колмогорова–Джонсона–Меля–Аврами (КджМА), когда происходит зародышеобразование и рост кристаллов $n = m + 1$. При росте кристаллов на фиксированном числе ранее сформированных ядер $m = n$.

Исследованные образцы характеризуются высокой склонностью к кристаллизации и образованием твердых растворов пироксена и мелилита при 850–900°C. В атмосфере воздуха, после окисления Fe^{2+} , образование фаз приводит к соотношению пироксен/мелилит 1.8. Кинетические результаты указывают в основном на одномерный рост на фиксированном количестве ядер, что объясняет образование основной пироксеновой фазы. В инертной атмосфере окисление не происходит, и соотношение пироксен/мелилит заметно снижается. Кроме того, происходит зародышеобразование фазы мелилита, что приводит к уменьшению энергии активации кристаллизации и увеличению параметра Аврами. Интенсивное образование фаз препятствует уплотнению при низких температурах в обеих атмосферах. Эксперименты с потоком аргона показывают, что в инертной атмосфере можно ожидать снижения температуры спекания и более тонкой кристаллической структуры [22].

Другим направлением исследований можно выделить изучение процессов кристаллизации железосодержащих стекол, применение комплекса аналитических методов для формирования исходного состава стекла, в том числе с учетом среды (воздух или инертные газы).

В работе [23] исследованы особенности спекания измельченного закристаллизованного стекла $La_2O_3 \cdot SrO \cdot 5B_2O_3$ толщиной менее 1 мкм. Изучен наблюдаемый в ходе реакции процесс вспенивания совместно с интенсивной кристаллизацией и перекристаллизацией кристаллической фазы $La_2O_3 \cdot SrO \cdot 5B_2O_3$. Процессы фазообразования полностью завершаются через 30–60 мин при 730–740°C с образованием неординарных кристаллических структур.

Поскольку в большинстве стеклообразующих систем процесс кристаллизации начинается на поверхности, возникает необходимость добавлять соответствующие зародышеобразователи, которые могут инициировать объемную кристаллизацию. Введенные добавки после успешной термической обработки, нуклеации и кристаллизации, приводит к образованию кристаллической фазы мелкого размера, что, в свою очередь, влечет за собой улучшение термических, химических, оптических, электрических и механических свойств конечной стеклокерамики [23].

Альтернативным способом производства стеклокерамики является одновременное спекание и кристаллизация измельченного стекла. Этот метод, в частности, подходит для исходных составов с затрудненным зародышеобразованием. В этом случае процесс кристаллизации начинается на поверхности частиц спекающегося стекла, а поверхностные дефекты выступают в качестве центров кристаллизации. Время плавления может быть значительно уменьшено, поскольку нет необходимости в высокой степени дисперсности исходной шихты. Этот метод совместного спекания и кристаллизации подразумевает, что уплотнение и кристаллизация происходят в одинаковых температурных интервалах, так что каждый из этих процессов может влиять на другой. Если спекание завершается до фактического начала кристаллизации, можно предпо-

ложить, что уплотнение контролируется уровнем вязкости. Однако обычно оба процесса происходят одновременно, и уплотнению стеклянного порошка может препятствовать образование кристаллической фазы. В то же время на тенденцию фазообразования может влиять уплотнение, поскольку во время спекания количество поверхностных дефектов может уменьшиться [23].

В работе исследована кристаллизация стеклянного порошка состава $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$. Как правило, она синтезируется с помощью традиционных методов через твердофазовые реакции. Стекло состава (мол. %) La_2O_3 14.3, SrO 14.3, B_2O_3 71.4 способно к полной кристаллизации.

Для измельченного стекла размером менее 63 мкм показано, что при спекании и соответствующей кристаллизации процесс уплотнения частично подавляется интенсивным фазообразованием.

Полученные результаты показывают, что степень кристаллизации через 30 мин при 690°C незначительна, при 700°C наблюдалось снижение энтальпии примерно на 13%, температура, соответствующая пику на ДСК, сместилась на 3°C (чувствительность ДТА 0.001°C). При 720°C степень изменения достигала примерно 60%, а температура остаточной кристаллизации экзотермического участка снизилась на 18°C. Наконец, результаты нагерва при 740°C показали, что формирование фазы завершается менее чем за 30 мин. Данные результаты подтверждают результаты ДСК. После выдерживания в течение 1 ч при 680 и 690°C степень кристалличности незначительна, и РФА практически идентичны результатам для исходного стекла. Это доказывает, что скорость кристаллизации для этого температурного диапазона очень низка, и подтверждает предположение, что процесс спекания использованных тонких порошков связан с механизмами вязкости. Результаты спектроскопии при кристаллизации подтверждает гипотезу о том, что эффекты порообразования связаны с началом формирования фазы, что дополнительно подтверждено дилатометрическими данными, согласно которым вспенивание при 700°C возникает через 10–20 мин.

Повышение температуры выдержки и связанная с этим интенсивная кристаллизация полностью изменяют структуру и морфологию стеклокерамики. Поскольку результаты рентгеноструктурного анализа подтверждают образование монокристаллической фазы, соответствующей составу исходного стекла (т.е. $\text{La}_2\text{O}_3 \cdot \text{SrO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$), эти превращения могут быть связаны с процессом интенсивной перекристаллизации. Фактически, сформированные конечные кристаллические структуры имеют размеры, в несколько раз превышающие размеры исходного стеклянного порошка [23].

В работе [24] исследовано стекло на основе шлака электродуговой печи состава (мас. %) SiO_2 12.2, Al_2O_3 5.7, Fe_2O_3 38.2, CaO 31.3, MgO 5.89, MnO 3.88, TiO_2 0.62, Cr_2O_3 1.00, V_2O_5 0.18, SO_3 0.16, P_2O_5 0.17, используемое для получения стеклокерамики с объемной кристаллизацией. Основные параметры кинетики исследованы неизотермическим ДТА, сформированные кристаллические фазы оценивали с помощью рентгеноструктурного анализа, а микроструктура изучена с помощью растрового электронного микроскопа. Полученная низкая энергия активации кристаллизации 324 кДж/моль и высокий параметр Аврами 4 показывают, что исследуемый состав характеризуется интенсивной объемной кристаллизацией. Твердые растворы пироксена идентифицированы как единственная образовавшаяся кристаллическая фаза, в то время как результаты исследования с помощью растрового электронного микроскопа указывают на образование сферолитов размером 10–20 мкм и некоторой пористости, вызванной кристаллизацией.

Результаты ДТА показывают сдвиг только на 2°C в температуре кристаллизации, что свидетельствует об образовании незначительного количества новых ядер (чувствительность ДТА 0.01°C). Этот результат также подтверждается полностью аморфным рентгеновским спектром образца, после термической выдержки в течение 1 ч при

670°C. После 1 ч обработки при 670°C плотность остается практически идентичной плотности исходного стекла, что еще раз подтверждает отсутствие традиционного процесса гетерогенного зародышеобразования. Плотности порошкообразных образцов сравнимы с плотностями объемного образца (монолитное стекло массой 1.5–2 г) из-за отсутствия пористости. Через 1 мин при 850°C плотность объемного образца увеличивается с 3.02 г см^{-3} до 3.10 г см^{-3} , что соответствует образованию около 14 мас. % пироксенов. Плотность порошкообразных образцов аналогична плотности объемного образца, что указывает на то, что незначительное количество получаемой кристаллической фазы не может привести к появлению пористости, вызванной кристаллизацией. После выдержки в течение 5 мин плотность объемного образца становится равной 3.20 г см^{-3} , что соответствует объему кристаллической фазы около 32 мас. %, а после измельчения плотность увеличивается до 3.25 г см^{-3} , а количество пироксенов – до 38 мас. %. Очевидно, что появление около 1.5 об. % кристаллизации вызывает пористость, что может быть связано с кристаллизацией около 6 мас. % пироксенов. В работе [25] проведен анализ экспериментальных данных с целью поиска надежных режимов интерпретации экспериментальных результатов по кинетике кристаллизации в зависимости от изменения состава исходного материала. Кинетика перехода стекол в стеклокерамику исследована как в изотермических, так и в неізотермических условиях в соответствии с уравнением, выведенным независимо друг от друга Колмогоровым, Джонсоном и Мелом и Аврами (КджМА). Это уравнение определяет зависимость между временем, (t) и скоростью фазового перехода, (χ) следующим образом:

$$\chi = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^m\right), \quad (3)$$

где τ – характерное время кристаллизации.

Степень m в данном выражении отражает механизм роста кристаллов (моно-, дву- или трехмерный), а также факторы, контролирующие процесс кристаллизации (зародышеобразование или рост из активных центров; линейный рост или диффузионный контроль). Когда кристаллизация происходит в замкнутых пространствах, общая кинетика и, в частности, параметр m , определяется размером зерна. Когда зерна относительно велики, часто наблюдается рост иглоподобных кристаллов, перпендикулярных поверхности зерна. С другой стороны, в мелкодисперсных порошках кристаллы остаются относительно изометрическими до конца процесса кристаллизации. Последний факт является свидетельством того, что если кристаллизация происходит в зернах среднего размера, мощность m изменяется во время процесса фазового перехода, так как процесс часто начинается с нескольких активных центров на поверхности частиц. Следовательно, кристаллизация начинается как трехмерная, $m = 3$. Позднее на поверхности образуется кристаллическая оболочка, и процесс продолжается внутрь как квазиодномерный.

Температура (соответственно, и скорость изменения температуры), а также размер зерна и состав окружающей фазы (соответственно, изменение состава расплава при разделении фаз) являются одними из наиболее важных параметров, контролирующими общую кинетику фазового перехода.

В работе [26] продемонстрировано, что в условиях неізотермической поверхностной кристаллизации, изученной методом дифференциального термического анализа, параметр Аврами также изменяется от 1 до 3 в зависимости от размера частиц используемых фракций стекла.

Кинетика общей изотермической кристаллизации обычно анализируется с использованием уравнения КджМА (Колмогорова–Джонсона–Меля–Аврами):

$$\alpha(\tau) = 1 - \exp\left(-\text{const} I_0 U^n \tau^m\right), \quad (4)$$

где α (τ) – степень превращения до времени τ , а I_0 и U – скорости стационарного зарождения и роста кристалла соответственно. Степень m называется параметром Аврами и играет роль порядка реакции. Параметр n имеет значение от 0.5 до 3 в зависимости от механизмов роста и формы кристалла. В случае одновременного зарождения и роста $m = n + 1$. Тем не менее, когда расплав содержит атомные ядра или другие нерастворимые кристаллизационные ядра с объемной концентрацией N_B , вышеуказанное выражение превращается в:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\text{const} N_B U^n t^n). \quad (5)$$

Кинетика изотермической кристаллизации поверхности может быть описана аналогичным образом, если предположить, что кристаллизация начинается с постоянного числа NS активных центров на поверхности.

Как правило, кинетику неизотермической кристаллизации изучают методами ДТА/ДСК с использованием серии экспериментов, проводимых при различных скоростях нагрева v . Энергия активации кристаллизации (E_C) оценивается классическим уравнением Киссинджера:

$$\frac{E_C}{RT_p} = \ln \left(\frac{T_p^2}{v} \right), \quad (6)$$

где T_p – температура экзотермического пика кристаллизации, а v – скорость нагревания. Параметр Аврами m может быть оценен с использованием уравнения Озавы:

$$\left. \frac{d[\ln(-\ln(1-\alpha(T)))]}{d(\ln v)} \right|_T = -m, \quad (7)$$

по степени $\alpha(T)$ общей кристаллизации при фиксированной температуре и при разных скоростях нагрева v . Значение α пропорционально частичной площади пика кристаллизации до температуры T . Альтернативный способ определения m определяется уравнением Аугиса–Беннета:

$$m = \frac{(2.5/\Delta w)}{(E_c/RT_p^2)}, \quad (8)$$

где Δw – ширина экзотермы кристаллизации на половине высоты пика.

Стекла с высоким содержанием железа имеют некоторые особенности, которые снижают энергетические затраты как на плавление стекла, так и на кристаллизационную термообработку. Составы, содержащие высокое количество железа, характеризуются конкретными кривыми вязкости, которые в то же время характеризуются относительно высокими температурами стеклования (что указывает на хорошую химическую стойкость) и низкими температурами плавления. В так называемой “точке плавления” (т.е. при температуре, соответствующей вязкости 10^2 дПа · с) в типичном стекле, содержащем значительное количество железа, формирование расплава происходит при существенно более низких температурах (от 150 до 200°C), чем температуры плавления тарного стекла или традиционной стеклокерамики из отходов. Это резкое падение вязкости при высоких температурах может быть связано с изменениями структуры расплава от температуры, что связано в свою очередь большим количеством оксидов железа в расплаве. Более низкая температура плавления приводит к значительному снижению стоимости получения стекла. В то же время тенденция к испарению тяжелых металлов во время плавления стекла уменьшается при более низких температурах, что является еще одним преимуществом, когда обогащенные железом опасные отходы используются для формирования стекла. Процесс кристаллизации в стеклах с высоким содержанием железа также имеет свои особенности. Как правило, в

аналогичных смесях наблюдается тенденция к несмешиваемости расплава при более высокой температуре, что приводит к разделению обогащенной железом фазы при охлаждении; затем эти зоны быстро кристаллизуются. Авторы отмечают, что при последующей термообработке и зародышеобразовании в интервале стеклования количество образовавшихся таким образом кристаллов существенно не изменяется. В результате можно получить аналог обогащенной железом стеклокерамики за одну стадию кристаллизации. Однако, когда Cr_2O_3 , TiO_2 , CaF_2 или высокое количество MgO присутствуют в обогащенном железом стекле, процессы образования фаз становятся более сложными, и иногда классический путь зародышеобразования становится эффективным. Это предпосылка для формирования мелкокристаллической структуры и улучшенных механических свойств. Оксид хрома считается традиционным зародышеобразователем для пироксеновой стеклокерамики, и его оптимальная концентрация обычно составляет около 0.7–1 мас. %. Его активность, подобно одному из оксидов железа, связана с образованием мелких кристаллов, которые затем способствуют росту основной пироксеновой фазы. В силикатных расплавах компонент Cr_2O_3 характеризуется низкой растворимостью, величина которой зависит от состава стекла, причем она снижается с понижением температуры. В результате, когда начальная концентрация хрома превышает 1–2 мас. %, его часть осаждается в “предварительные” кристаллы шпинели при высоких температурах. Авторы предполагают, что это осаждение происходит в основном при охлаждении расплава в интервале температур от 1200 до 900°C. Оставшаяся часть Cr_2O_3 участвует в образовании “вторичной” магнетитовой шпинели при низких температурах и длительной термообработке. Также известно, что оксид хрома значительно снижает поверхностное натяжение силикатных расплавов. Это означает, что он может повлиять на разделение жидкость–жидкость и/или напрямую может уменьшить термодинамический барьер зарождения центров кристаллизации. Фактически, присутствие оксидов, таких как MoO_3 , WO_3 и V_2O_5 , которые уменьшают поверхностное натяжение, часто приводит к образованию мелкокристаллической стеклокерамики. Поскольку несмешиваемость является типичной чертой стекла с высоким содержанием железа, такая вероятность должна быть принята во внимание. Изученное в данной работе стекло характеризуется повышенным содержанием MgO и оксидов железа. Кроме того, оно содержит около 1.5% Cr_2O_3 . В результате этот состав характеризуется и склонностью к несмешиваемости жидкость–жидкость, и повышенной склонностью к кристаллизации. Основная цель этой работы заключалась в освещении особенности этого конкретного процесса формирования фазы.

В работе изучены фазовые изменения и структура синтезированной стеклокерамики с использованием сканирующей электронной микроскопии [27].

Исходная шихта получена путем смешивания и гомогенизации трех типов отходов (отходы электродуговой печи SEF, отходы пылесборного фильтра FD и отходы металлургические SC) в пропорции 10/1/1, что по составу практически соответствует соотношению аналогичной продукции. 30 мас. % стеклобоя размером до 5 мм смешивают с 70 мас. % смеси отходов. Получено стекло состава SiO_2 55, Al_2O_3 1.5, Fe_2O_3 19.8, CaO 5.4, MgO 12.1 (мас. %).

Анализ ДТА показывает наличие стеклования при температуре около 615–620°C для обоих образцов, пики кристаллизации при 798 и 816°C и энтальпии около 85 и 50 Дж⁻¹ для крупнодисперсного (более 75 мкм) и мелкодисперсного (менее 75 мкм) образцов синтезированного стекла соответственно. Результаты показывают, что кристаллизация в крупнодисперсном образце осуществляется при более низкой температуре и приводит к образованию большего количества кристаллической фазы.

Следы мелкодисперсного образца поясняют также экзотермический пик низкой интенсивности в интервале 720–780°C, что связано с увеличением массы примерно на

0.5 мас. %. Аналогичные эффекты связаны с окислением поверхности Fe^{2+} до Fe^{3+} , которое происходит до кристаллизации и приводит к изменению кинетики образования фаз и соотношения между образовавшимися кристаллическими фазами. Основная причина – значительное уменьшение твердых растворов магнетита ($\text{FeO}\text{-Fe}_2\text{O}_3$) после перехода FeO в Fe_2O_3 . Из-за низкой удельной поверхности аналогичные пики ДТА и ТГ не наблюдаются в крупнодисперсных образцах.

Поскольку в мелкодисперсном стекле полное окисление оксидов железа ожидается вблизи температуры стеклования, и, учитывая, что степень окисления для 1 мас. % FeO составляет 0.11%, то по изменению ТГ можно оценить начальное соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Полученное таким образом соотношение $\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ около 1/3 для исследуемого стекла является типичным результатом для аналогичных составов и режимов плавления и указывает на то, что при объемной кристаллизации можно ожидать самопроизвольного образования шпинелей железа. В то же время тенденция к уменьшению кристаллизации стеклянных порошков после окисления FeO может способствовать кристаллизации спекания.

Поскольку уплотнение и образование фаз происходят в одном и том же температурном интервале, способность к спеканию сильно зависит от тенденции кристаллизации используемого измельченного стекла. Когда скорость кристаллизации низкая, уплотнение завершается до образования заметного количества кристаллической фазы, так что спеченная стеклокерамика образуется при низких температурах (т.е. при 700–800°C для типичных богатых железом композиций). В случае, если способность к кристаллизации является умеренной, спекание частично ингибируется в интервале кристаллизации. В этом случае хорошо спеченные материалы могут быть получены после вторичного спекания вблизи температуры перехода в жидкую фазу (обычно при 1050–1100°C). Когда склонность к кристаллизации высока, кристаллизация совместно со спеканием не может быть осуществлена, потому что интервал спекания становится очень узким и смещается в область более высоких температур.

Оптимальная кристаллизационная термообработка может начинаться на этапе зародышеобразования в течение 45–60 мин при температуре около 650°C и кристаллизации в течение 30–60 мин при температуре около 730–750°C. Подобная непродолжительная и низкотемпературная термообработка обычно нетипична для изготовления отходов стеклокерамики и рассматривается авторами как положительный результат. Общая кристалличность оценивалась примерно в 55–60%, что является высоким показателем для типичной богатой железом стеклокерамики.

Эффективность предлагаемого способа обработки на этапе зарождения и развития стеклокристаллической структуры были изучены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного элементного анализа (ЭДС).

В результате получена мелкокристаллическая объемная стеклокерамика после короткого низкотемпературного термического цикла: зародышеобразование 45–60 мин при 650°C и кристаллизация 30–60 мин при 730–750°C. Процесс кристаллизации нестандартный, что приводит к сложной структуре материала. Формирование фазы начинается при охлаждении расплава с выпадением предварительных кристаллов шпинели Fe-Mg-Sr . Затем эти кристаллы выступают в качестве центров эпитаксиального роста пироксеновой фазы, образуя часть стеклокерамической структуры. Однако основная структура является следствием тенденции к жидкостной несмешиваемости, которая приводит к образованию 0.5–1.0 мм пироксенов в качестве основной кристаллической фазы. Также отмечается кристаллизация некоторых мелких кристаллов оливина, которые также служат центрами для роста пироксена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс направленной кристаллизации стекла дает возможность получения частично кристаллизованного стекла с заранее заданными свойствами и структурой, которое может быть использовано в зависимости от назначения в различных отраслях промышленности. Предварительные теоретические расчеты составов стекол и условий их получения, включающие в себя условий зарождения кристалла и механизма его развития, существенно сокращает практическую работу по синтезу материала. Понимание эффективных методов контроля процесса кристаллизации оптимизирует процесс лабораторных испытаний новых материалов.

Установлено, что кинетику зарождения кристаллов в стеклах наиболее эффективно характеризуют такие параметры, как стационарная скорость зарождения, время нестационарного зарождения, скорость роста кристаллов. Температура (соответственно, и скорость изменения температуры), а также размер зерна и состав окружающей фазы (соответственно, изменение состава расплава при разделении фаз) являются одними из наиболее важных параметров, контролирующих общую кинетику фазового перехода.

Необходимо отметить, что максимум скорости зарождения кристаллов лежит в области температуры размягчения стекла (в большинстве случаев). При выдержке стекла вблизи температуры стеклования на поверхности стеклообразного материала начинается процесс зарождения кристаллов. Вместе с этим происходит слияние частиц между собой за счет действия сил поверхностного натяжения и снижения вязкости стекла. Применение правила Оствальда дает возможность дополнительно теоретически предположить первично выпадающую фазу. Если образование кристаллических фаз происходит последовательно, максимальные значения стационарной скорости зарождения и скорости роста кристаллов совпадают для двух кристаллических фаз, возможно образование крупных кристаллов.

Определенно, что размер шихты влияет на кристаллизацию. Чем меньше размер шихты, тем стекло проявляет более высокую склонность к кристаллизации, чем крупнее зерновой состав, тем выше стабильность стекла.

Для объемного зарождения кристаллов механизм кристаллизации характеризуется химической дифференциацией стекла (обуславливает неоднородность структуры), гомогенное образование центров кристаллизации, образование основной кристаллической фазы. Соотношение величин температуры стеклования и температуры плавления оказывает влияние на характер кристаллизации – поверхностная или объемная. При значении соотношения более 0.6 стекла показывают поверхностную кристаллизацию, при значении менее 0.6 – объемную.

Установлено, что только при комплексном использовании различных теоретических методов исследования есть возможность получить полное представление о протекающих процессах кристаллизации при синтезе стеклокристаллического материала. Определение скорости зарождения кристалла производится методом Таммана. Кинетика общей изотермической кристаллизации обычно анализируется с использованием уравнения Колмогорова–Джонсона–Мея–Аврами (КджМА). Энергия активации кристаллизации оценивается классическим уравнением Киссинджера. Метод Гинзберга дает представление о роли, которую играют катионы в процессе кристаллизации, в то время как методы Рашина и Лебедева дают информацию о природе и последовательности кристаллизации.

Эффективные практические методы исследования, которые наиболее информативны в области изучения образования и развития кристаллических фаз в аморфном материале, включают в себя метод проявления, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), бесконтактный метод оптической дилатометрии, метод рентгеноструктурного анализа, порошковую дифракцию методом Ритвельда, методы сканирующей электронной микроскопии.

Метод проявления определяет скорость зарождения кристаллов. Механизм кристаллизации изучают с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии. Способность стекла при термическом воздействии к кристаллизации исследована бесконтактным методом оптической дилатометрии, позволяющим получение дилатометрических данных в области вязкоупругой температуры. Изменение фазового состава фиксируется методом рентгеноструктурного анализа. Порошковая дифракция методом Ритвельда показывает количественное значение кристаллических фаз. Сканирующий электронный микроскоп отображает микроструктуру материала. Кинетику неизотермической кристаллизации изучают методами ДТА/ДСК при различных скоростях нагрева.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60077/19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Грушко И.С., Маслаков М.П.* Формирование кристаллической фазы в матрице пеностекла и ее влияние на эксплуатационные свойства материала // *Стекло и керамика*. 2018. № 12. С. 10–16.
2. *Сычева Г.А., Полякова И.Г.* Поверхностная кристаллизация стекол на основе доменных шлаков // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 4. С. 512–520.
3. *Сычева Г.А.* Гомогенное и гетерогенное зарождение кристаллов серебросодержащих стекол и их оптические свойства // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 41. № 4. С. 530–535.
4. *Сычева Г.А., Полякова И.Г., Костырева Т.Г.* Объемное зарождение кристаллов, катализированное Sr_2O_3 , в стеклах на основе доменных шлаков // *Физика и химия стекла*. 2016. Т. 42. № 3. С. 334–343.
5. *Филипович В.Н., Калинина А.М., Сычева Г.А.* Стеклообразование и катализированное зарождение кристаллов // Стеклообразное состояние. Труды VIII Всесоюзного совещания по стеклообразному состоянию. Л.: Наука, 1988. С. 87–96.
6. *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.
7. *Мурашкевич А.Н.* Теория и методы выращивания монокристаллов: учеб. пособие для студентов специальности “Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий” / А.Н. Мурашкевич, И.М. Жарский. Минск: БГТУ, 2010. 214 с.
8. *Казьмина О.В., Верещегин В.И., Семухин Б.С.* Структура и прочность пеностеклокристаллических материалов из низкотемпературного стеклогранулята // *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 4. С. 501–509.
9. *Казьмина О.В., Семухин Б.С., Иванов Ю.Ф., Казьмин В.П.* Особенности образования наноструктуры пеностеклокристаллических материалов // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 2013. № 12. С. 43–46.
10. *Казьмина О.В., Кузнецова Н.А.* Получение высокоэффективного теплоизоляционного строительного материала на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2012. № 1–2. С. 78–82.
11. *Казьмина О.В., Кузнецова Н.А., Верещегин В.И., Казьмин В.П.* Получение пеностекольных материалов на основе золошлаковых отходов тепловых электростанций // *Известия Томского политехнического университета*. 2011. Т. 319. № 3. С. 52–56.
12. *Сусяев В.И., Казьмина О.В., Семухин Б.С., Землянхин Ю.П., Дорожкин К.В.* Исследование электромагнитных характеристик стеклокристаллического пеноматериала // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2012. Т. 55. № 9/2. С. 312–314.
13. *Семухин Б.С., Казьмина О.В., Волкова А.Ю., Сусяев В.И.* Физические свойства пеностекла, модифицированного диоксидом циркония // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2016. Т. 59. № 12. С. 133–138.
14. *Гусев А.И., Ремпель А.А.* Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. 224 с.
15. *Бережной А.И.* Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1966. 348 с.
16. *Андреев Н.С., Мазурич О.В., Порай-Кошиц Е.А.* Явление ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974. 220 с.
17. *Andreola F., Barbieri L., Lancellotti I., Martín M.I., Rincón J.M., Romero M.* Thermal approach to evaluate the sintering-crystallization ability in a nepheline-forsterite-based glass-ceramics // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. V. 123. Issue 1. P. 241–248.
18. *Taurino R., Lancellotti I., Barbieri L., Leonelli C.* Glass-ceramic foams from borosilicate glass waste // *International J. Applied Glass Science*. 2014. V. 5. Issue 2. P. 136–145.

19. Zhang W., Liu H. A Low Cost Route for Fabrication of Wollastonite Glass-Ceramics Directly Using Soda-Lime Waste Glass by Reactive Crystallization-Sintering // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. № 2. P. 1943–1949.
20. Agathopoulos S., Tulyaganov D.U., Ventura J.M.G., Kannan S., Saranti A., Karakassides M.A., Ferreira J.M.F. Structural Analysis and Devitrification of Glasses Based on the CaO–MgO–SiO₂ System with B₂O₃, Na₂O, CaF₂ and P₂O₅ Additives // *J. Non-Cryst. Solids.* 2006. V. 352. № 4. P. 322–328.
21. Schabbach L.M., Andreola F., Karamanova E., Lancellotti I., Karamanov A., Barbieri L. Integrated approach to establish the sinter-crystallization ability of glasses from secondary raw material // *J. Non-Crystalline Solids.* 2011. V. 357. Issue 1. P. 10–17.
22. Karamanov A., Maccarini Schabbach L., Karamanova E., Andreola F., Barbieri L., Rangelov B., Avdeev G., Lancellotti I. Sinter-crystallization in air and inert atmospheres of a glass from pre-treated municipal solid waste bottom ashes // *J. Non-Crystalline Solids.* 2014. V. 389. P. 50–59.
23. Smiljanić S., Karamanova E., Grujić S., Rogan J., Stojanović J., Matijašević S., Karamanov A. Sintering, crystallization and foaming of La₂O₃ · SrO · 5B₂O₃ glass powders – effect of the holding temperature and the heating rate // *J. Non-Crystalline Solids.* 2018. V. 481. P. 375–382.
24. Kamusheva A., Hamzawy E.M.A., Karamanov A. Crystallization and structure of glass – ceramic from electric arc furnace slag // *J. Chemical Technology and Metallurgy.* 2015. V. 50. Issue 4. P. 512–519.
25. Avramova K., Karamanov A., Avramov I. Variations in non-isothermal surface crystallization kinetics due to minor composition changes // *J. Non-Crystalline Solids.* 2015. V. 42815. № 17514. P. 49–53.
26. Karamanov A., Avramov I., Arrizza L., Pascova R., Gutzow I. Variation of Avrami parameter during non-isothermal surface crystallization of glass powders with different sizes // *J. Non-Crystalline Solids.* 2012. V. 358. Issue 12–13. P. 1486–1490.
27. Karamanov A., Paunović P., Rangelov B., Ljatići E., Kamusheva A., Načevski G., Karamanova E., Grozdanov A. Vitrification of hazardous Fe–Ni wastes into glass-ceramic with fine crystalline structure and elevated exploitation characteristics // *J. Environmental Chemical Engineering.* 2017. V. 5. Issue 1. P. 432–441.