

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛЬНЫХ ШИХТ, ПОЛУЧЕННЫХ
 НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ ЩЕЛОЧНО-
 КРЕМНЕЗЕМИСТЫХ РАСТВОРОВ, МЕТОДАМИ
 ТЕРМО- И РЕНТГЕНОГРАФИИ

М. С. МОВСЕСЯН и П. С. ШАМИРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 28 IV 1980

Исследованы шихты для медицинского стекла марки «ХТ» на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов, в частности, растворов девятиводного метасиликата натрия (ереванитов), методами термо- и рентгенографии.

Показано, что в таких шихтах, в зависимости от условий перемешивания, между шихтообразующими компонентами происходят низкотемпературные взаимодействия (до 100°) с образованием простых и сложных соединений (силикатообразование), способствующих получению прочных гранул и понижению температуры варки стекла.

Рис. 1, табл. 1, библиограф. ссылки 7.

Для интенсификации варки стекла, упрощения и автоматизации процессов при изготовлении композиционных материалов для различных составов стекол необходимо создать комплексный, химически однородный и постоянный состав сырья с содержанием 70—90% аморфного кремнезема (SiO_2) и 5—15% щелочей (Na_2O). Такие комплексные щелочно-силикатные материалы—ереваниты—получены в Институте общей и неорганической химии АН Арм.ССР путем карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов [1, 2].

Цель работы—термографическим и рентгенофазовым методами исследования выявить процессы, протекающие в многокомпонентной системе стекольной шихты на основе щелочно-силикатного материала (продукта карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов)—ереванита-11, в зависимости от условий ее приготовления.

Термо- и рентгенографическому анализам были подвергнуты образцы шихты медицинского стекла марки «ХТ», приготовленные как ручным, так и механическим перемешиванием в двухвалковом смесителе [3, 5]. Термографические кривые были сняты на оптическом пирометре, а рентгенографические—в камере РКД с железным анодом (30 кВт, 10 мА, экспозиция—8 ч).

Как следует из кривых рисунка, шихта, приготовленная на основе ереванита-11 механическим перемешиванием с влажностью 47%

(кр. 9), имеет эндотермический эффект при 60, 170, 240, 510, 760°, тогда как эндотермические эффекты шихты, приготовленной ручным перемешиванием (кр. 7, 8), значительно отличаются от первоначальной.

На наш взгляд, при интенсивном перемешивании в лабораторном смесителе происходит энергичное столкновение частиц компонентов шихты, за счет чего повышается температура среды и открываются новые поверхности интенсивного взаимодействия, способствующие образованию новых сложных комплексных соединений и веществ.

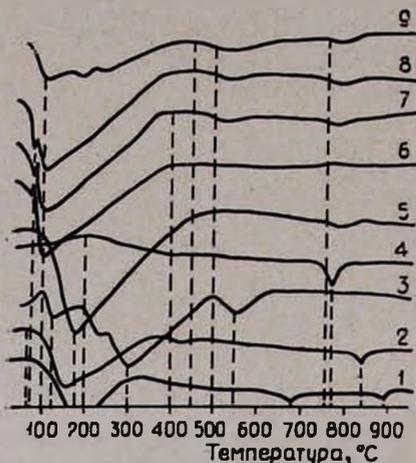


Рис. Кривые ДТА шихты и отдельных компонентов: 1 — Na_2CO_3 , 2 — K_2CO_3 ; 3 — $\text{Al}(\text{OH})_3$; 4 — BaCO_3 ; 5 — H_3BO_3 ; 6 — ереванит-II; 7, 8 — шихта, приготовленная ручным перемешиванием; 9 — шихта, приготовленная механическим перемешиванием.

Эндотермические эффекты шихты, полученной механическим перемешиванием при 60, 170, 240°, указывают на удаление как свободной, так и связанной воды из некоторых кристаллогидратов ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$; H_3BO_3). Эндотермические эффекты при 510, 760° соответствуют, по-видимому, разложению некоторых компонентов шихты (Na_2CO_3 ; K_2CO_3 , CaCO_3), а также ее расплавлению (760°). Не исключено удаление хемосорбированной воды из аморфного кремнезема при указанных температурах. Этим и объясняется тот факт, что при 4—5-минутном перемешивании смеси компонентов в двухвалковом смесителе шихта превращается в тестообразную массу [3, 5].

Очевидно, при энергичном перемешивании из-за трущихся частиц повышается температура шихты до 35—50°, и в указанном температурном интервале, кроме свободной влаги, содержащейся в ереваните, вода выделяется по всей поверхности путем отщепления кристаллизационной воды от гидросиликатов и десятиводной соды, повышая этим общее свободовлажностное содержание.

Для шихты же аналогичного состава, полученной при ручном перемешивании, кривые ДТА имеют ряд отличительных особенностей (кр. 7, 8), в частности, на них отсутствуют эндотермические эффекты при 170, 240°. Эндотермические эффекты двух шихт при 70, 100°, приготовленные ручным перемешиванием (кр. 7, 8), адекватны эффектам ереванита-II (кр. 6). Указанные эффекты отсутствуют в шихте, полученной при ме-

халическом перемешивании в смесителе (кр. 9). Начиная с 350° и выше эндотермические эффекты кривых ДТА трех шихт, полученных разными способами перемешивания, идентичны и отличаются от эндотермических эффектов отдельных компонентов (кр. 1—6). Некоторое соответствие наблюдается на слабом фоне эндотермических эффектов. Наблюдаемые расхождения на кривых ДТА указанных трех шихт объясняются тем, что, возможно, при перемешивании во влажной среде на поверхности твердой фазы образуются простые и сложные гидросиликаты и другие вещества. Именно по этой причине при остывании тестообразной шихты происходит частичная гидратация компонентов, и шихта вновь частично затвердевает [3]. Указанные реакции протекают, по-видимому, неполностью, до некоторой глубины частиц. Это свидетельствует о том, что в шихтах еще остаются непрореагировавшие компоненты. Подтверждением тому — рентгенографические снимки шихт и отдельных компонентов.

В таблице приведены межплоскостные расстояния и интенсивности дифракционных максимумов шихт, приготовленных различными способами в сравнении с известными данными межплоскостных расстояний отдельных компонентов, входящих в их состав.

Таблица

Интенсивности линий и межплоскостные расстояния шихт
и Ереванита-11

Ер-11		Шихта № 1		Шихта № 2		Шихта мех. перем.	
<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>	<i>J</i>	<i>d/n</i>
5	4,01	40	4,82	90	4,78	48	5,64
5	3,26	12	3,71	40	3,87	100	4,79
5	2,22	20	2,61	100	3,71	32	4,27
		10	2,15	42	2,15	80	3,66
		10	2,01	39	2,04	48	2,84
		10	1,93	39	1,94	50	2,82
				26	1,68	16	2,42
						16	2,38
						16	2,14
						16	2,03
						16	2,00

Между межплоскостными расстояниями (*d/n*) отдельных шихт и компонентов имеются большие расхождения. В двух видах шихт, приготовленных при ручном перемешивании компонентов с различными влажностями (шихта № 1 влажностью 30%, № 2—45%), имеются некоторые максимумы с одинаковыми межплоскостными расстояниями. Шихта, полученная при энергичном перемешивании компонентов в двухвалковом механическом смесителе, в основном отличается от предыдущих шихт и отдельных компонентов по величине межплоскостных расстояний. Это

указывает на то, что при различных способах приготовления шихты, в зависимости от условий их перемешивания и влажности между отдельными составляющими многокомпонентной системы, происходят взаимодействия различной интенсивности и характера с получением ряда гидросиликатов и других веществ. Некоторые слабо выраженные максимумы—результат того, что в шихтах все же остаются непрореагировавшие компоненты, что видно из термографических кривых рисунка.

При сравнении межплоскостных расстояний шихт с соответствующими данными, приведенными в [6, 7], выясняется, что рентгенограммы шихт, кроме дифракционных максимумов с межплоскостными расстояниями (d/n) 4,82; 3,66; 2,82; 2,03; 1,68, соответствующими $Al(OH)_3$; $BaCO_3$ и другим компонентам, имеют также дифракционные максимумы (d/n)—4,27; 2,84; 2,42; 2,61; 3,87; 3,71; 2,15, очевидно, принадлежащие минералам $AlBO_3$; $Na_2[Si_2O_6]$; $Na_2B_2O_7$; $Al(OH)_2[Si_4O_{10}]_n \cdot H_2O$; $Na[AlSiO_4]$; $Na_2Ca_2O_7 \cdot R_2O$; $2Na_2O \cdot 8CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$.

Дифракционные максимумы с межплоскостными расстояниями 4,78; 2,38; 1,68; 1,93, вероятно, соответствуют более сложным комплексным соединениям, химический состав которых не определен.

Из вышесказанного следует, что в шихтах, приготовленных на основе продуктов карбонизации щелочно-кремнеземистых растворов, в отличие от шихт на основе традиционных материалов, уже при низких температурах (до 100°) отмечается низкотемпературное взаимодействие между шихтообразующими компонентами. По-видимому, за счет образовавшихся гидросиликатов увеличиваются склеивающие способности частиц, и шихта гранулируется хорошо с получением гранул высокой прочности и с гладкой поверхностью [3, 4].

Исследования показали, что такие шихты в стекловаренных печах варятся ниже обычной температуры по сравнению с традиционными шихтами на основе природного песка и соды.

ՀԻՄՆԱՍԻՐԻԿԱՏԱՅԻՆ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐԻ ԿԱՐՐՈՆԱՑՈՒՄԻՑ ԱՌԱՋԱՑԱԾ
ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՊԱՏՐԱՍՏՎԱԾ ԱՊԱԿՅԱ ԲՈՎԱԽԱՌՆՈՒՐԿՆԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄԸ ԹԵՐՄՈԳՐԱՖԻԿ ԵՎ ՌԵՆՏԳԵՆՈԳՐԱՖԻԿ ՄԵԹՈԴՆԵՐՈՎ

Մ. Ս. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ և Պ. Ս. ՇԱՄԻՐՅԱՆ

Հետազոտված են հիմնասիլիկատային, մասնավորապես իննը ջրանոց նատրիումի մեթասիլիկատի, լուծույթների կարրոնացումից առաջացած արգասիքների (երևանիտներ) հիման վրա պատրաստված բժշկական «ХТ» մարկայի ապակու բովախառնուրդի ուսումնասիրությունը թերմոգրաֆիկ և ռենտգենոգրաֆիկ մեթոդներով:

Ցույց է տրվել, որ հիմնասիլիկատային լուծույթների վարրոնացումից առաջացած նյութերի հիման վրա պատրաստած ապակիների բովախառնուրդներում բովախառնուրդ գոյացնող առանձին միացությունների միջև ընթանում են ցածր ջերմաստիճանային (մինչև 100°) փոխազդեցություններ (սիլիկատագոյացում), որոնք օգնում են սովոր հատիկների առաջացմանը և ապակու եփման ջերմաստիճանի իջեցմանը:

STUDIES OF GLASS CHARGES OBTAINED ON THE BASIS OF CARBONIZATION PRODUCTS OF ALKALI-SILICATE-SOLUTIONS BY THERMOGRAPHIC AND ROENTGENOGRAPHIC METHODS

M. S. MOVSESSIAN and P. S. SHAMIRIAN

Glass charges for medical purposes, which have been obtained on the basis of carbonization products of alkali-silicate-solutions, particularly nonahydrate sodium metasilicate solutions (yerevanites) have been studied by thermographic and rentgenographic methods.

It has been shown that in these glass charges, depending of mixing conditions, low temperature interactions (up to 100°C) take place among the charge-forming components (silicate formation), which promote the formation of strong granules and lower the melting temperature of the glass.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. Г. Манвелян, Химия и технология глинозема, Тр. Всесоюзн. совещание по химии и технологии глинозема, Изд. НТИ СХ Арм. ССР, Ереван, 1964, стр. 421.
2. М. Г. Манвелян, Авт. свид. СССР № 72427, Бюлл. изобр. № 8, 1948.
3. М. С. Мовсисян, А. А. Пахлеванян, М. К. Аветисова, С. М. Айрапетян, М. Е. Манукян, А. А. Хачатрян, Стекло и керамика, 1977, 14.
4. М. С. Мовсисян, М. Е. Манукян, Э. М. Сорокина, Стекло и керамика, 1979, 9.
5. М. С. Мовсисян, Сб. рефератов НИР и ОКР химии и химической промышленности, № 45, 1978, стр. 8.
6. Cumulate alphabetical and Grouped numerucal index of X-Ray diffraction data ASTM Including the fifth set cards, Philadelphia, USA, 1953.
7. Powder diffraction file, 1969 (index. ASTM).