

Първата част от тази колекция от научни статии, посветени на 90-ата годишнина на Катедрата по физикохимия на Софийския университет „Св. Климент Охридски“, е представена в книжка 6 на том 24 (2015) на *Chemistry: Bulgarian Journal of Science Education*.

*90<sup>th</sup> Anniversary of the Department of Physical Chemistry  
of the University of Sofia*  
Юбилей: 90 години на Катедрата по физикохимия  
на Софийския университет



## ПИКНОМЕТРИЧНО ОПРЕДЕЛЯНЕ НА КРИСТАЛНОСТ И ПОРЪЗНОСТ В ПИРОКСЕНОВИ СТЪКЛОКЕРАМИКИ ОТ ПРОМИШЛЕНИ ОТПАДЪЦИ

Александра Камушева  
Александър Караманов

*Институт по физикохимия – Българска академия на науките*

**Резюме.** Стъклокерамиките са поликристални материали, съдържащи аморфна и една или повече кристални фази, които са получени чрез контролирана кристализация на стъкла с подходящ състав. Изходната шихта се

топи, стопилката се формувa и получените образци частично кристализират при вторична термообработка. Процесът на кристализация може да се контролира чрез прибавяне на различни зародишообразуватели към основния състав на стъклото. Определянето на оптималния режим на термообработка и степента на кристализация на получения материал са от съществено значение, тъй като те определят редица от свойствата на материала. Целта на настоящата работа е чрез използване на нестандартни пикнометрични техники да се изследва промяната в кристалността на два различни стъклокристални материала, богати на желязни оксиди и получени от отпадъчни продукти от металургични производства. След кристализация те отделят подобни пироксенови фази, но поради разлика в изходните състави и различия в процеса на зародишообразуване се характеризират с различна кристалност и морфология.

*Keywords:* crystallinity, density, glass-ceramics, industrial wastes

## **Встъпление**

### *История на пикнометричните изследвания*

Първите измервания на плътността на веществата вероятно биха могли да се свържат с името на Архимед. Според легенда древногръцкият владетел Хиреон II, управлявал Сиракуза от 270 до 216 г. пр. Хр., разделя голям къс злато на две равни части, като едната изпраща на златар за направата на златна корона. Оказва се, че теглото на готовата корона съвпада с това на втория къс чисто злато, но Хиреон II се усъмнява в искреността на златаря и затова поставя задача на Архимед (287 – 212 г. пр.Хр.) да провери дали короната е направена от цялото количество злато. Древногръцкият учен намира отговор на поставената задача, като използва факта, че всяка сплав се характеризира с точно определена плътност. Измерва прелялата от съда вода след последователно потапяне на короната и на втория къс злато и установява, че изместената от короната вода е повече от тази, изместена от златния къс. По този начин той доказва, че плътността на короната е по-малка и в нея се съдържат примеси.<sup>1)</sup>

Впоследствие тази идея се използва за определяне плътността на различни обемни проби с Архимедова везна, при които образецът се тегли последователно на хидростатични везни във въздушна среда и в течност с позната плътност (обикновено дестилирана вода). Друг метод за определяне на плътността е с помощта на пикнометър, като пробата се подготвя като прах, изсипва се в калибриран обем, след което той прецизно се дозапълва с подходяща течност. Тези методи имат редица недостатъци и са доста трудоемки, в случай че е необходимо определяне на плътност с висока точност (Bachvarov, 1978).

Относително нов, бърз и прецизен метод за определяне на плътността е газовата пикнометрия. При този метод се използва за работен газ аргон или хелий, като могат да се изследват както монолитни проби (порьозни и непорьозни образци с нерегулярна форма), така и прахови проби.

### Пикнометрично определяне на кристалност и поръзност в стъклокристални материали

Различните фазови превръщания водят до промени в свойствата на материалите. Такъв пример са стъклокристалните материали, получени след вторична топлинна обработка на формувано стъкло при температури, по-високи от температурата на застъкляване (Strad, 1986; Gutzow & Schmelzer, 1995). Протеклият кристализационен процес води до обемни промени, като степента на кристализация на началното стъкло може да се определя от промяната в плътността на началното стъкло и получения стъклокристален материал. В България тези идеи са предложени от И. Гуцов (Gutzow & Schmelzer, 1995) и впоследствие са получили допълнително развитие (Karamanov & Petino, 1999).

Нека разгледаме началното стъкло като идеален разтвор от компоненти и приемем, че при кристализационния процес може да се получи само една кристална фаза. Нека сега приемем, че началното стъкло е смес от две стъкла, от които едното би кристализирало, а другото – не (фиг. 1a).

На фигурата с *“glass”* е означено остатъчното стъкло, което има състав на стъклофазата в края на кристализационния процес, а с *“glass\*”* – стъкло с химичен състав, идентичен с този на кристалната фаза, която ще се отдели по време на кристализационния процес. Уравнение (1) показва, че обемът на началното стъкло е сума от обемите на двете хипотетични стъкла:

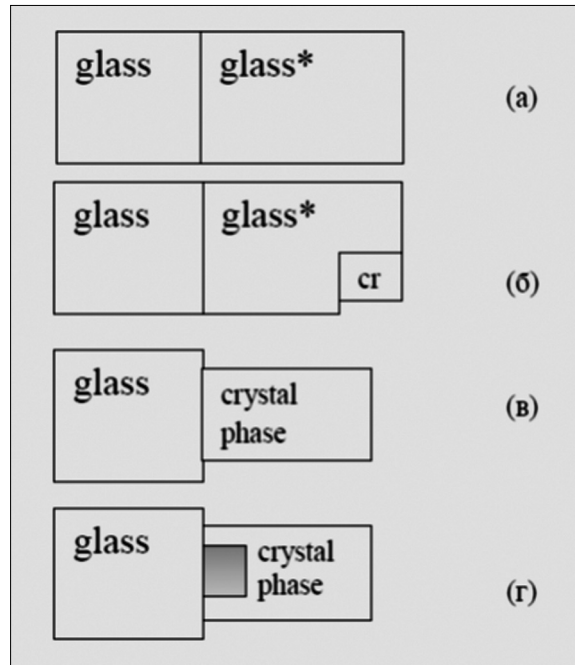
$$V_{pg} = V_g + V_{g*} \quad (1)$$

където  $V_{pg}$  е обемът на началното стъкло;  $V_g$  е обемът на това стъкло, което остава непроменено до края на процеса;  $V_{g*}$  е обемът на стъклото, което би могло да кристализира изцяло.

Уравнение (1) може да се запише и по следния начин:

$$\frac{x+y}{\rho_{pg}} = \frac{x}{\rho_g} + \frac{y}{\rho_{g*}} \quad (1a)$$

където  $\rho_{pg}$  е плътността на началното стъкло,  $\rho_g$  е плътността на стъклото, което не се променя до края на процеса;  $\rho_{g*}$  е плътността на стъклото, което кристализира;  $x$  е масата на *“glass”*;  $y$  е масата на *“glass\*”*.



**Фигура 1** (а, б, в, г). Схематично представяне на етапите, през които преминава началното стъкло до превръщането си в стъклокристален материал

При всеки етап от процеса на кристализация съставът на остатъчното стъкло се променя. В хода на кристализационния процес първото стъкло „*glass*“ остава непроменено, а второто започва да кристализира, като на всеки отделен етап от този процес част от „*glass\**“ се превръща в „*crystal phase*“, т.е. обемът на „*glass\**“ намалява за сметка на „*crystal phase*“ (фиг.1б).

Във всеки момент от кристализационния процес обемът на стъклото ще бъде:

$$V_{\tau} = V_g + (V_{g*} - V_{c*}) + V_{cr} \quad (2)$$

където  $V_{\tau}$  е обемът на стъклокристалния материал в определен момент от кристализационния процес;  $V_{cr}$  е обемът на образуваната кристална фаза, а  $V_{c*}$  е обемът на тази част от  $V_{g*}$ , която е изкристализирала до момента.

Химичният състав на *glass\** и *crystal phase* е еднакъв, но плътността им е различна. Следователно уравнение (2) може да бъде написано и по следния начин:

$$\frac{x + (y - z) + z}{\rho_{g\ c^*}} = \frac{x}{\rho_g} + \frac{y - z}{\rho_{g^*}} + \frac{z}{\rho_{c\ r}} \quad (2a)$$

където  $\rho_{g\ c^*}$  е плътността на стъклокерамиката във всеки отделен момент от кристализационния процес,  $\rho_{c\ r}$  е плътността на кристалната фаза,  $z$  – масата на изкристализираната част от стъклото *“glass\*”*. На всеки етап се осъществява превръщане на аморфната в кристална фаза и процесът продължава, докато се изчерпят възможностите за това превръщане. В края на кристализационния процес цялото количество *glass\** се превръща в кристална фаза и  $y=z$  (фиг. 1в) и може да се запише следното равенство за обема на получената стъклокерамика:

$$V_{g\ c} = V_g + V_{c\ r} \quad (3)$$

$$\frac{x + z}{\rho_{g\ c}} = \frac{x}{\rho_g} + \frac{z}{\rho_{c\ r}} \quad (3a)$$

За съжаление, както се вижда от уравнение (2a) не е възможно да се определят съставът и плътността на остатъчното стъкло, защото не се знае количеството кристална фаза ( $z$ ).

За да разрешим този проблем, нека пренапишем уравнение (1a) във форма, подобна на уравнение (2a).

$$\frac{x + y}{\rho_{p\ g}} = \frac{x}{\rho_g} + \frac{y - z}{\rho_{g^*}} + \frac{z}{\rho_{g^*}} \quad (4)$$

където събираемото  $\frac{x}{\rho_g} + \frac{y - z}{\rho_{g^*}}$  е остатъчното стъкло, което се променя в хода на кристализационния процес и чието определяне е проблематично (т.е.,  $z$  се мени от 0 до  $y$ ).

Чрез комбиниране на уравнение (4) и (2a) проблематичното събираемо отпада. Приемайки, че  $x+y+z=100$  тегл. %, се получава следният израз за определяне на процент кристална фаза:

$$\% \text{ crystalphase} = 100. \frac{\frac{1}{\rho_{p\ g}} - \frac{1}{\rho_{g^*}}}{\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_{c\ r}}} \quad (5)$$

където „% *crystal phase*“ е процент кристална фаза;  $\rho_{cr}$  е плътността на съответната кристална фаза, която може да се намери в литературата;  $\rho_{g^*}$  е плътността на кристализиращото стъкло, което може да се изчисли от литературни данни за свойствата на стъклата.

Знаменателят  $\frac{1}{\rho_{g^*}} - \frac{1}{\rho_{cr}}$  в (5) е калибрационен коефициент, който зависи от структурата на отделената кристална фаза, т.е. в зависимост от вида на кристалната фаза този коефициент има различни стойности. По-голям калибрационен коефициент съответства на по-плътна структура на кристалната фаза.

За групата на пироксена тези стойности са показани в таблица 1. Вижда се, че калибрационният коефициент за пироксените има близки стойности независимо от промяната в състава на кристалната фаза. Това означава, че дори когато не се знае точният химичен състав на пироксена, може да се използва калибрационният коефициент  $0,059 \pm 0,002$ .

Пикнометричният метод за определяне на плътността на стъклокристални материали е свързан с две измервания: (а) измерване на началната плътност на стъклото,  $\rho_{pg}$ ; (б) измерване плътността на стъклокристалния материал, в който кристализационният процес е започнал и достигнал до определена степен в даден момент  $\tau$ ,  $\rho_{\tau}$ ; (в) след завършване на кристализационния процес се очаква достигане на постоянна плътност,  $\rho_{gc^*}$ .

**Таблица 1.** Стойности на калибрационния коефициент за групата на пироксените

| Crystal system                               | $\rho_{g^*}$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $\rho_{cr}$<br>(g/cm <sup>3</sup> ) | $\frac{1}{\rho_{g^*}} - \frac{1}{\rho_{cr}}$ |
|----------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------------------|
| Diopside (D) – CaO.MgO.2SiO <sub>2</sub>     | 2.75                                 | 3.27                                | 0.058                                        |
| Hedenbergite (H) – CaO.FeO.2SiO <sub>2</sub> | 2.98                                 | 3.56                                | 0.056                                        |
| Pyroxene solid solution – (D+H)              | 2.90                                 | 3.55                                | 0.062                                        |
| Pyroxene solid solution – Augite             | 2.84                                 | 3.41                                | 0.059                                        |

През последните десетина години е показано, че в редица случаи кристализацията на стъклокристалните материали води не само до обемно свиване, но и до образуване на кристализационна порьозност (биг. 1г). Поради това възниква въпрос: как да се определи едновременно и процентът кристална фаза, и обемът на кристализационната порьозност?

Порьозността е мярка за празните пространства в даден материал и е отношение на обема на кухините към общия обем на материала. Кристализационната порьозност (crystallizationporosity) може да се изчисли по следния начин:

$$\text{Crystallization porosity} = \frac{\rho_{\text{powder}}}{\rho_{\text{bulk}}} \cdot 100 \quad (6)$$

където  $\rho_{\text{bulk}}$  е плътността на монолитен образец стъклокерамика, а  $\rho_{\text{powder}}$  е плътността на стъклокристалния материал след неговото стриване и получаване на прахов образец.

### Експериментална част

Изследвани са две стъкла от промишлени отпадъци. Първото стъкло (G1) е получено при използване на шлака от електродъгови пещи в металургичен комбинат „Ezz Steel“, който е един от най-големите в Египет, Близкия изток и Северна Африка. От един тон стомана се получават около 170 тона шлака, а за една година се натрупва около 1.2 милиона тона шлака, което е предпоставка да се търсят начини за нейното рециклиране.

Второто стъкло (G2) е получено чрез витрификация на богати на желязо отпадъци от производството на фероникел. Използвани са електрошлака, прах и конверторна шлака от топилна инсталация в Република Македония. Годишно се отделят около 135 000 тона електрошлака, 102 000 тона шлака и 109 000 тона конверторна шлака (Ljatif et al., 2014).

G1 се получава, като отпадъкът се смеси с  $\text{SiO}_2$  в съотношение 2/1, като, за да се улесни процесът на топене, са добавят 5 тегловни процента  $\text{CaF}_2$ . Сместа се нагрива в продължение на 2 часа при  $1450^\circ\text{C}$  в корундов тигел. Хоомогенизираната стопилка се излива върху гореща стоманена форма и последва темперирание при  $570^\circ\text{C}$  (Kamusheva et al., 2015).

G2 е получено, като се смесят трите отпадъка в съотношение 10/1/1. Към 70% от тази смес се добавят 30% стъклени трошки и така получената шихта се стапя в корундов тигел за около два часа при  $1400^\circ\text{C}$ . След това стъклото се охлажда и темперира при  $550^\circ\text{C}$  (Ljatif et al., 2015).

Химичният състав на двете стъкла е представен в таблица 2.

**Таблица 2.** Химичен състав на G1 и G2 (тегловни %)

| Химичен състав на началните стъкла | G1    | G2    |
|------------------------------------|-------|-------|
| SiO <sub>2</sub>                   | 41.49 | 55.00 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 3.91  | 1.50  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 25.61 | 19.80 |
| MgO                                | 3.95  | 12.10 |
| CaO                                | 20.98 | 5.40  |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.67  | 1.50  |
| MnO                                | 2.60  | -     |
| TiO <sub>2</sub>                   | 0.43  | -     |

|      |      |      |
|------|------|------|
| V2O5 | 0.09 | -    |
| SO3  | 0.11 | -    |
| P2O5 | 0.11 | -    |
| Na2O | -    | 4.00 |
| CoO  | -    | 0.10 |
| NiO  | -    | 0.20 |
| K2O  | -    | 0.40 |

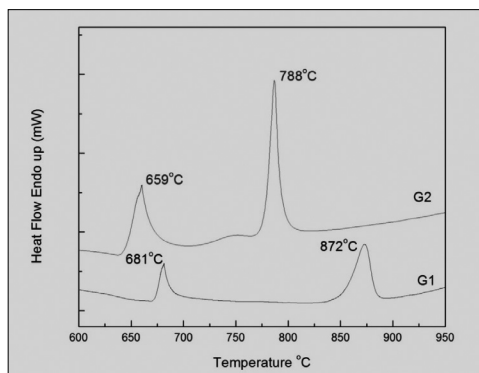
Процесите на кристализация на двете стъкла са сравнени с DTA анализ (Perkin Elmer-Diamond), използвайки малки обемни образци от 15 – 20 милиграма, които се подлагат на нагряване при скорост от 10°C в минута, като преди неизотермичните нагрявания са направени изотермични стъпала за зародишообразуване. Тези резултати се използвани и като ориентировка за определяне на оптималните температури на кристален растеж.

Степента на кристалност за различни времена на задръжка (от 1 до 60 мин.) при 850°C за G1 и при 730°C са определени с пикнометрични изследвания (Ассу-Рус 1330). Използвани са монолитни образци с тегло около 2 грама, които са измерени преди и след стриване под 45 микрона. Със състав G2 са изследвани образци със и без предварителна термообработка за зародишообразуване.

Видът на кристалната фаза се определя чрез XRD анализ (Philips PW-1050). С помощта на SEM (JSM 6390) се установява морфологията на получените стъклокристални материали.

## Резултати и дискусии

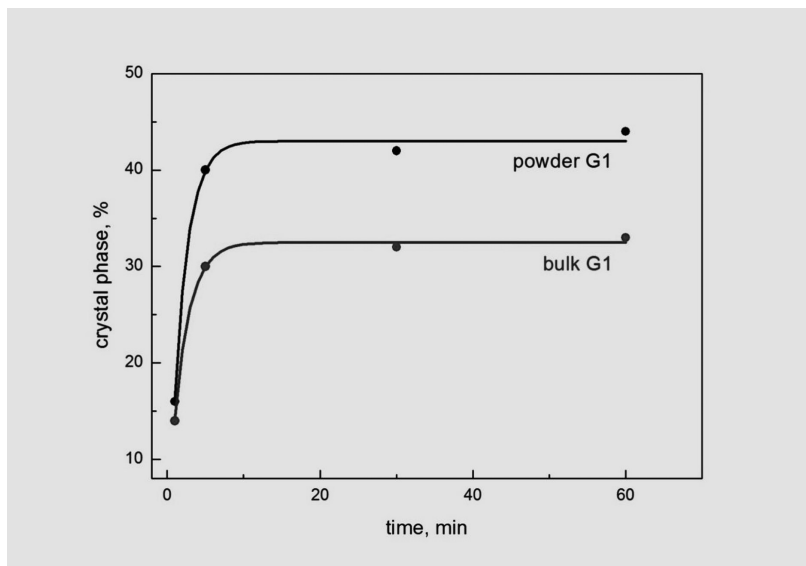
### DTA анализи



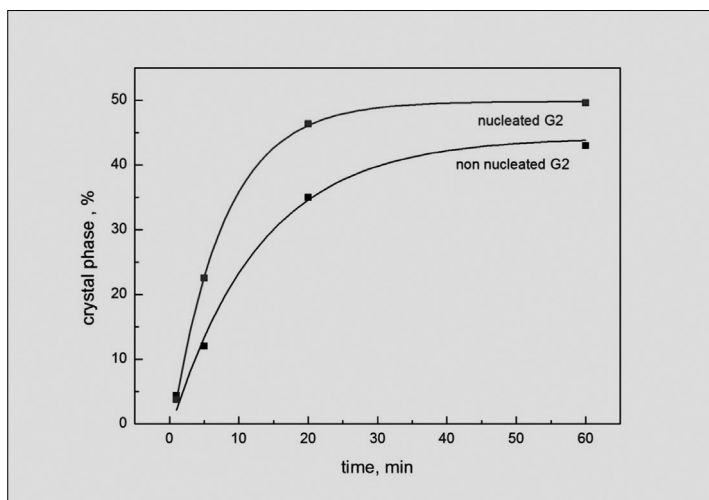
**Фигура 2.** DTA грамите на G1 и G2 след термообработка за зародишообразуване

Фиг. 2 показва DTA грамите на двете стъкла след термообработка за зародишообразуване (около 680°C за G1 и около 660°C за G2) (Kamusheva et al., 2015; Lyatifi et al., 2015). От графиката става ясно, че G1 има по-висока температура на кристализационния пик, което означава по-бавен кристализационен процес и по-малка площ на екзоефекта, което индикира отделянето на по-малко количество кристална фаза. В предишни публикации е показано, че в G1 не протича типичен процес на зародишообразуване и кристалите растат върху фиксиран брой зародиши, образувани при формуването на стопилката. Това поведение е типично за редица богати на железни оксиди състави (Karamanov & Pelino, 2001). При състав G2 поради по-високото съдържание на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{MgO}$  протича допълнителен процес на зародишообразуване, който ускорява фазообразуването и е предпоставка за по-финокристална структура (Karamanov et al., 1999). Това е една от причините кристализационният пик да се наблюдава при много по-ниска температура.

#### Пикнометрични измервания



**Фигура 3.** Промята на кристалността с времето за състав G1 за обемни и прахови проби



**Фигура 4.** Промята на кристалността с времето за състав G2 със и без зародишообразуване

Фиг. 3 показва промяната на кристалността с времето за състав G1, получена с уравнение (5) при използване на монолитни и прахови образци. Плътноста на монолитния и стрития образец е подобна след 1 минута термообработка, което показва подобна кристалност от 15 – 16%, докато за другите образци кристалността, определена за праховите проби, е значително по-висока, което е свързано с образуването на кристализационни пори. За праховите проби кристалността нараства от 40 – 41% при 5 мин. до 44 – 45% при 1 час, докато за обемните проби измерената стойност е постоянна (около 32%). От резултатите с праховите проби се вижда, че в началото много бързо се образува кристалната фаза, след което скоростта на кристализация започва да намалява, докато достигне постоянна стойност. И наистина получената кристалност след 10 часа е около 46 – 47%, което е близко до стойността, получена след 1 час. При монолитните образци плътността не се променя съществено след петата минута, което показва, че образуването на първите около 30% кристална фаза основно води до кристализационно свиване и нарастване на плътността, а след това започва образуването на кристализационна порьозност (Fokin et al., 2014). Процентът на образуваната кристализационна порьозност, измерен с уравнение (6), показва, че за 5 минути тя е около 0,4%, за 20 мин. е около 1,5% и за 1 час – 2,0%.

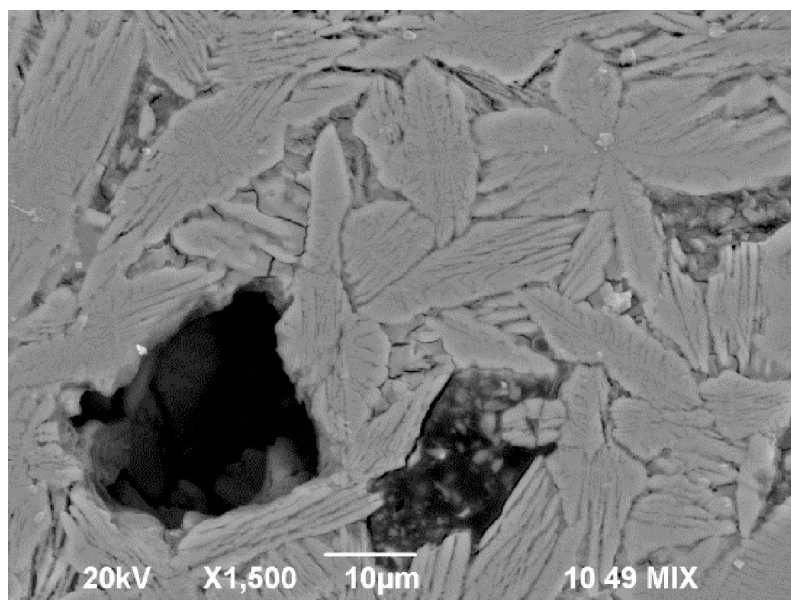
Промяната на кристалността за G2 е представена на фиг. 4. Измерената плътност на получените стъклокерамики след зародишообразуване се оказва

значително увеличена, което доказва ефективността на зародишообразуването. В първите 20 минути от процеса образуването на кристалната фаза е по-бързо, след което скоростта на кристализация започва да намалява. Максимална степен на кристализация при изследваната температура за пробите със зародишообразуване се достига за 1.5 – 2 часа, докато при 750°C – за около 30 минути (Ljatici et al., 2015).

За разлика от G1 след стриване на някои от пробите на състав G2 не се наблюдава значима промяна на плътността. Това означава, че или не се образуват кристализационни пори, или те са много малки и не се „отварят“ при проведеното смилане. Независимо от това измерената за състав G2 кристалност е значително по-голяма от тази, получена за G1. Много интересен е фактът, че кристализационното свиване при G1 приключва при около 30 % , а при G2 продължава при около 50%.

#### *XRD анализи*

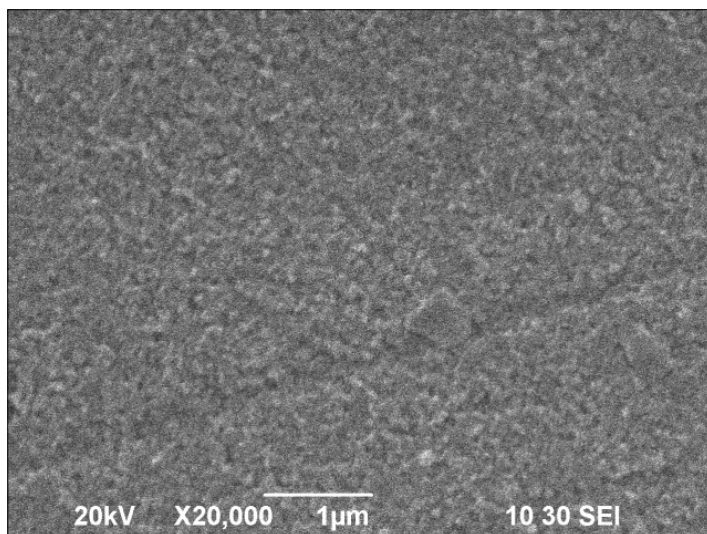
XRD анализите показват, че и двете стъкла отделят като основна фаза пироксен (Kamusheva et al., 2015; Ljatici et al., 2015). Интензитетът на кристалната фаза в спектъра за крайната стъклокерамика G2 е значително по-висок, което потвърждава пикнометричните резултати и тези, получени с DTA.



**Фигура 5.** SEM снимка на структурата на крайната стъклокерамика G1

### SEM

Чрез електронна микроскопия се установи морфологията на двете стъкла. SEM анализите потвърждават очакваните резултати. На фиг. 7 се демонстрира, че в G1 се образуват 15 – 20-микровови сферолити, докато размерът на кристалите в G2 е от микровов порядък (фиг.8). Показано е и образуването на кристализационни пори в G1 и отсъствието на такива в G2.



**Фигура 6.** SEM снимка на структурата на крайната стъклокерамика G2

### Заклучение

Пикнометричният метод за определяне степента на кристализация и кристализационна порьозност дава бързи и точни резултати при пироксенови стъклокерамики. Измервайки плътностните разлики между началните стъкла и получените стъклокристални материали, се определя отделеното количество кристална фаза, докато разликата между плътностите на обемни и стрити образци индикира образуването на кристализационна порьозност.

Резултатите от изследването на двете стъкла показват, че в зависимост от химичния състав и възможността за създаването на допълнителни зародишообразователни центрове се получават материали с различна кристалност и морфология. При първия състав се отделя около 42 – 43 % пироксенова фаза (под формата на 15 – 20 микровови сферолити) и се образува около 2% кристализационна порьозност. При втория състав кристалността е по-висока, структурата е финокристална и не се установява образуване на кристализационна порьозност.

## БЕЛЕЖКИ

1. <http://phys.uni-sofia.bg/~сpopov/Almanah-pdf/I%20chast/5%20razni/06%20Arhimed%20pouka.pdf>

## REFERENCES / ЛИТЕРАТУРА

- Bachvarov, S. (1978). *Laboratory exercises in technology of silicates*. Sofia: Tekhnika [Бъчваров, С. (1978). *Ръководство за упражнения по технология на силикатите*. София: Техника].
- Fokin, M., Karamanov, A., Abyzov, A.S., Schmelzer, J.W.P. & Zanutto, E.D. (2014). Stress-induced pore formation and phase selection in a crystallizing stretched glass (pp. 441 – 479). In: Schmelzer, J.W.P. (Ed.). *Glass - selected properties and crystallization*. Berlin: De Gruyter.
- Gutzow, I. & Schmelzer, J. (1995). *The vitreous state – structure, thermodynamics, rheology and crystallisation*. Berlin: Springer.
- Kamusheva, A., Hamzawy, E.M.A. & Karamanov, A. (2015). *Crystallization and structure of glass-ceramic from electric arc furnace slag*. *J. Chem. Technol. & Metallurgy*, 50, 512 – 519.
- Karamanov, A. & Pelino, M. (1999). Evaluation of the degree of crystallisation in glass-ceramics by density measurements. *J. Eur. Cer. Soc.*, 19, 649 – 654.
- Karamanov, A. & Pelino, M. (2001). Crystallization phenomena in iron rich glasses. *J. Non-Crystalline Solids*, 281, 139 – 151.
- Karamanov, A., Pisciella, P. & Pelino, M. (1999). The effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a nucleating agent in iron rich glass-ceramics. *J. Eur. Cer. Soc.*, 19, 2641 – 2645.
- Ljatif, E., Kamusheva, A., Načevski, G., Karamanova, E., Grozdanov, A., Karamanov, A. & Paunović, P. (2014). Environmental effects of glass formation from metallurgical solid waste. *IVth International Conference "Ecology of Urban Areas 2014"*, 9-10th October 2014, Zrenjanin, Serbia.
- Ljatif, E., Kamusheva, A., Grozdanova, A., Paunović, P. & Karamanov, A. (2015). Optimal thermal cycle for production of glass-ceramic based on wastes from ferronickel manufacture. *Ceramic Intern.*, 41, 11 379 – 11 386.
- Strad, Z. (1986). *Glas-ceramic materials*. Amsterdam: Elsevier.

## **PYCNOMETRIC EVALUATION OF CRYSTALLINITY AND POROSITY IN PYROXENE GLASS-CERAMICS FROM INDUSTRIAL WASTES**

**Abstract.** Glass-ceramics are polycrystalline materials, containing amorphous and crystal phases and obtained by controlled crystallization of glasses with suitable compositions. The parent batch is melted, the melt is formed and thus prepared samples partially crystallize at secondary heat-treatment. The crystallization process can be controlled by addition of appropriate nucleating agents in the glass compositions. The evaluation of an optimal thermal cycle and crystallinity of the material are very important, since they control the main properties of glass-ceramics. The aim of present work is to investigate the evolution of crystallinity in two iron-rich glass-ceramics by metallurgical wastes using non-traditional pycnometric method. After the crystallization both glasses form similar pyroxene phase, but due to different compositions and nucleation behaviors their crystallinity and morphology are quite diverse.

✉ <sup>1)</sup> **Ms. A. Kamusheva,** <sup>2)</sup> **Prof. Dr. A. Karamanov**

Institute of Physical Chemistry  
Bulgarian Academy of Sciences  
Acad. G. Bonchev Str., bl. 11  
1113 Sofia, Bulgaria

E-mail: <sup>1)</sup> askamusheva@ipc.bas.bg, <sup>2)</sup> karama@ips.bas.bg