

катных стекол на магнитные и спектральные свойства ионов двухвалентного марганца. — Тез. докл. III Всесоюзн. симпозиума по оптическ. и спектр. свойствам стекол. Л., 1974, 57—59, 14. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1970.

УДК 666.117.9.038.8.046

И.Н. Одельская,
З.Ю. Ковтуненко

ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ВИЛЛЕМИТОВОГО СОСТАВА В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Химическая устойчивость является одним из основных свойств многих ситаллов, обуславливающих их практическое применение [1]. Изучение химической устойчивости стекол в сочетании с другими свойствами позволяет детально исследовать структуру стекол и структурные превращения в зависимости от температуры термообработки.

Ранее нами [2] была показана возможность получения ситаллов на основе системы $ZnO-MgO-SiO_2$, кристаллическими фазами которых являются твердые растворы на основе энстатита $(Mg, Zn)SiO_3$ и виллемита $(Zn, Mg)_2SiO_4$. Исследования проводились комплексным методом, включающим дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ, а также электронную микроскопию в сочетании с определением плотности и химической устойчивости стекла и продуктов его кристаллизации в интервале $750-1050^\circ C$. Химическая устойчивость определялась порошковым методом [3] (размер зерен $0,5-0,25$ мм) при кипячении в 1 н HCl в течении 1 ч. Химическую устойчивость характеризовали потери массы навески в процентах. Содержание ионов Si^{4+} ; Al^{3+} ; Zn^{2+} ; Mg^{2+} в растворах определяли химическим анализом.

Как показали исследования (рис. 1, а), химическая устойчивость образцов к 1 н HCl по мере повышения температуры термообработки от 750 до $850^\circ C$ значительно ухудшается. При этом потери массы увеличиваются от $0,5$ до 25% . Электронно-микроскопические снимки образцов, полученных при температуре термообработки 650 и $750^\circ C$, обнаруживают ярко выраженную капельную ликвацию [4]. Термообработка стекла при $750^\circ C$ вызывает увеличение количества ликвационных капель и обра-

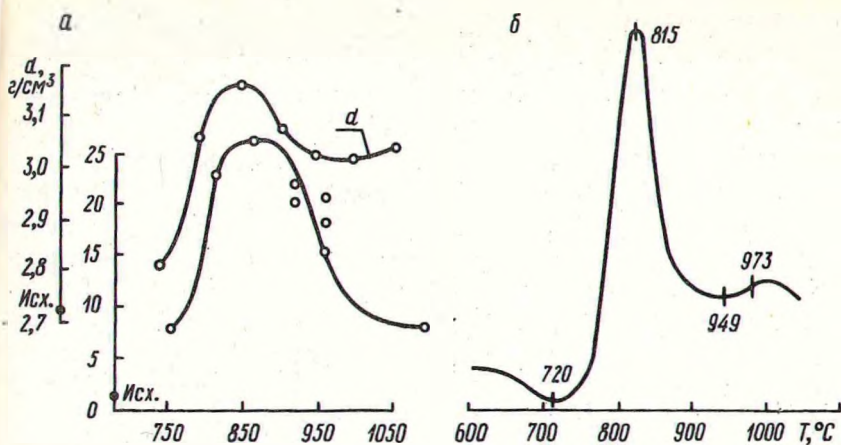


Рис. 1. Температурная зависимость плотности и химической устойчивости (а) и термограммы (б) цинкосодежащего стекла.

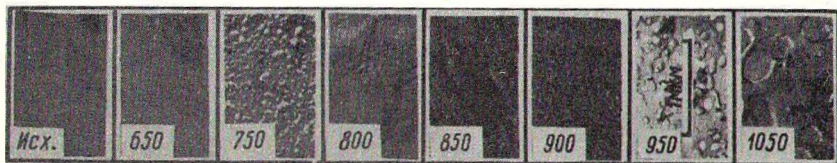


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки цинкосодежащего стекла и продуктов его термообработки.

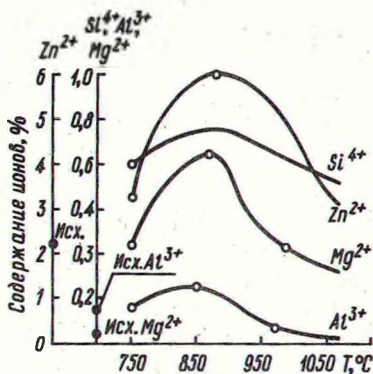


Рис. 3. Изменение содержания ионов в солянокислых вытяжках в процессе термообработки стекла.

зование структурных группировок (рис. 2), вероятно, близких по составу к химически неустойчивому виллемиту (Zn, Mg)₂ \times SiO_4 . При этом, по-видимому, происходит обеднение матрицы стекла SiO_2 , что в конечном итоге приводит к интенсивному разрушению образцов в HCl (см. рис. 1, а).

Дальнейшее увеличение температуры термообработки до 850°C вызывает интенсивную кристаллизацию стекла. Электронные снимки обнаруживают кристаллическую структуру (см. рис. 2) На термограмме появляется экзоэффект, подтверждающий интенсивный процесс кристаллизации стекла (1, б). Потери массы при такой температуре достигают наибольшего значения — 25% (1, а). Рентгенофазовый анализ позволяет идентифицировать образовавшуюся при 850°C кристаллическую фазу как виллемит Zn_2SiO_4 (2,63; 2,83; 3,48 Å). Причем в солянокислых вытяжках обнаруживается наибольшее количество ионов Si^{4+} и Zn^{2+} (рис. 3), что свидетельствует о разрушении химически неустойчивого виллемита [5].

Повышение температуры термообработки до 950°C вызывает дальнейшую кристаллизацию стекла и появление качественно новых кристаллов (см. рис. 2), размеры которых увеличиваются по мере повышения температуры термообработки. Здесь наблюдается уменьшение потерь массы от 25 до 10% (см. рис. 1, а). В солянокислых вытяжках содержание ионов Zn^{2+} ; Si^{4+} ; Mg^{2+} ; Al^{3+} также уменьшается (рис. 3). Очевидно, в этом температурном интервале происходит образование твердых растворов магний- и цинксодержащих соединений — виллемита, энстатита и др. [2].

Изучение плотности образцов (см. рис. 1, а) показало возрастание ее значений при температуре термообработки 850°C от 2,75 до 3,14 г/см³. Это происходит из-за интенсивного процесса кристаллизации стекла с выделением твердых растворов на основе виллемита, имеющего плотность 3,9—4,2 г/см³. При повышении температуры от 850 до 1050°C значение плотности образцов несколько уменьшается (от 3,14 до 3,08 г/см³), что связано, вероятно, с кристаллизацией некоторого количества цинксодержащего энстатита с плотностью 3,2 г/см³.

Вывод. Благоприятное соотношение вышеуказанных кристаллических фаз способствует повышению показателей ведущих свойств полученного ситалла.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Одельская И.Н., Врубель А.А. Технологические и кристаллизационные свойства стекол, полученных на основе системы $ZnO-MgO-SiO_2$. -- В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, 1974, вып. 3, 95--99.
3. Каталог технических ситаллов. М., 1969.
4. Явления ликвации в стеклах. Л., 1974, 135--183.
5. Бетехтин А.Т. Курс минералогии. М., 1961.