

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЗУЕМОГО СТЕКЛА, ПОЛУЧЕННОГО НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ БЕЛОРУССИИ\*

Развитие науки и техники выдвигает задачу создания новых синтетических материалов, обладающих высокими показателями химических, термических, механических и других свойств или комплексов требуемых свойств, диктуемых условиями эксплуатации материала.

Для химической промышленности требуются новые материалы, устойчивые к различным видам агрессивного и другого воздействия (коррозионному, механическому, термическому) [1,2].

Целью настоящей работы является исследование изменения структуры, фазового состава и свойств продуктов термообработки стекла для получения петроситалла на основе местного сырья Белоруссии.

Стекло синтезировалось в системе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--MgO--R}_2\text{O}$ . Для приготовления шихты использовались глина, доломит, пиритные огарки и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Для изучения структурно-фазовых превращений нами применен комплексный метод исследований [3], включающий электронную микроскопию (УЭМВ-100 к), рентгенофазовый анализ (ДРОН-2) совместно с параллельным определением свойств кристаллизующегося стекла, указывающих на самые незначительные изменения в его структуре. Это позволяет проследить за ходом процесса стимулированной кристаллизации, показывает связь между структурой, фазовым составом, свойствами материала и режимом термообработки стекла.

Термообработка образцов стекла проводилась в электрической печи с программным управлением в интервале температур  $650\text{--}1050^\circ\text{C}$ . Образцы извлекались из печи через каждые  $50^\circ\text{C}$ . Подъем температуры осуществлялся со скоростью  $240^\circ\text{C}/\text{ч}$  до температуры  $650^\circ\text{C}$ , далее со скоростью  $120^\circ\text{C}/\text{ч}$  [1,2]. Выдержка при заданной температуре 1 ч. Затем при каждой температурной позиции образцы извлекались из печи и быстро охлаждались на воздухе с целью фиксации структуры, соответствующей условиям термообработки.

Как показывает электронно-микроскопическое исследование (рис. 1), исходное стекло имеет неоднородности, по-видимому, ликвационного характера. Тепловая обработка стекла при температуре  $650^\circ\text{C}$  приводит к исчезновению крупных неоднородностей. При  $700^\circ\text{C}$  фиксируется наличием мелких неоднородностей, равномерно распределенных по всему объему образца. Размеры ликвационных капель  $0,1\text{--}0,2$  мкм. Расплавление стекол, содержащих  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , объясняется особенностями их состава [2, 4]. В системах

\*Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Л.А.Жуниной.

$MgO-SiO_2$ ,  $CaO-SiO_2$ ,  $CaO-MgO-SiO_2$ ,  $FeO-CaO-SiO_2$  имеются обширные ликвационные поля [4]; наличие в составе пироксеновых стекол  $Cr_2O_3$  и  $TiO_2$  также способствует ликвации. Дальнейшее повышение температуры термообработки до  $750^\circ C$  приводит к новой дифференциации структуры с образованием ликвационных агрегатов (см. рис. 1), вероятно, обогащенных пироксеновой составляющей, хотя рентгенофазовый анализ (рис. 2) не обнаруживает при этом кристаллической фазы в стекле, прошедшем термообработку при  $650-750^\circ C$ . Отсутствие кристаллической фазы, регистрируемой рентгенофазовым анализом (рис. 2), и одновременное наличие в стекле явно выраженных неоднородностей (см. рис. 1) позволяют сделать вывод о том, что их возникновение является результатом микрорасплаивания стекла.

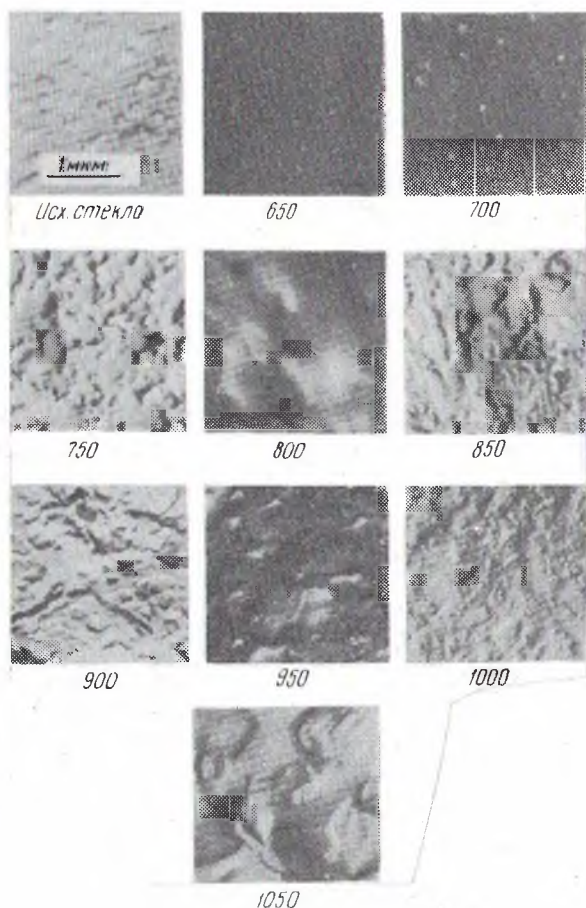


Рис. 1. Структура кристаллизующегося стекла при одноступенчатой термообработке в течение 1 ч.

Неоднородности ликвационного характера в области 700–750°C приводят к формированию структуры ослабленными связями [5], что в свою очередь снижает показатели физико-химических свойств образцов (рис.3).

После дальнейшего подъема температуры до 800–850°C происходит активная объемная кристаллизация стекла с выделением твердого раствора пироксена диопсид-геденбергитового ряда (2,99; 2,51; 1,63 Å) и некоторого количества шпинелидов сложного состава на основе магнетита (2,94; 2,54; 1,51 Å) (см. рис. 1,2). В результате значительно возрастают показатели физико-химических свойств (см. рис. 3).

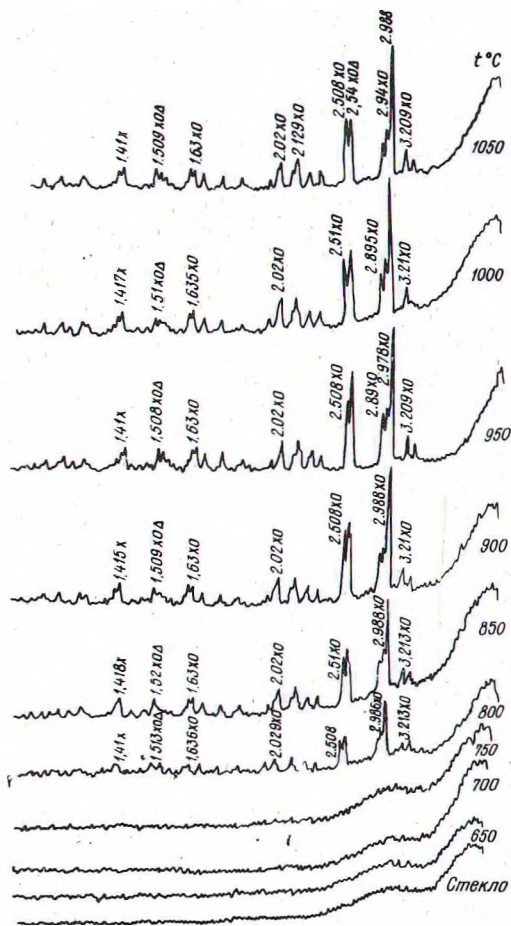


Рис. 2. Рентгенограммы кристаллизующегося стекла, прошедшего одноступенчатую термообработку в течение 1 ч:  
x — диопсид, o — геденбергит, Δ — магнетит.

С повышением температуры термообработки до 850–950°C на электронно-микроскопическом снимке отчетливо различаются кристаллические образования. Интенсивность пиков рентгеновского спектра повышается, что свидетельствует об увеличении количества выделившейся кристаллической фазы.

Наиболее плотная, однородная структура продуктов кристаллизации стекла наблюдается в температурном интервале 900–950°C, в котором достигают своего максимального значения: плотность — 3,01 г/см<sup>3</sup>; микротвердость — 902 кг/мм<sup>2</sup>. При этом потери массы (в %) в 1 н HCl — 0,1 наименьшие. Небольшое количество стекловидной фазы плотно цементирует кристаллики, что придает материалу повышенные показатели физико-механических свойств [1].

Кислотоустойчивость образцов в интервале 900–950°C возрастает, что связано с увеличением количества диоксидовой фазы, практически не растворимой в HCl [3].

По данным рентгенофазового анализа (см. рис. 2), вид кристаллической фазы, формирующейся в образце при термической обработке в области 800–1000°C, и интенсивность основных максимумов остаются почти неизменными. Это свидетельствует о практически мономинеральном составе твердого раствора пироксена на основе диопсида. В области температуры термообработки выше 1000°C наблюдается распад пересыщенных твердых растворов пироксенов со структурой диопсида. Отдельные кристаллы приобретают четко ограниченную форму, размеры их увеличиваются до 0,5–1 мкм, одновременно возрастает количество стекловидной фазы, что приводит к уменьшению показателей физико-химических свойств образцов (см. рис. 3). Это, вероятно, можно объяснить уменьшением общего количества кристаллов и быстрым ростом отдельных кристаллов пироксенов (см. рис. 1), а также изменением состава и количества стекловидной фазы.

Таким образом, проведенное комплексное исследование зависимости физико-химических свойств кристаллизующегося стекла от условий термообработки показало, что при температуре 900–950°C наблюдаются наиболее высокие значения показателей физико-химических свойств.

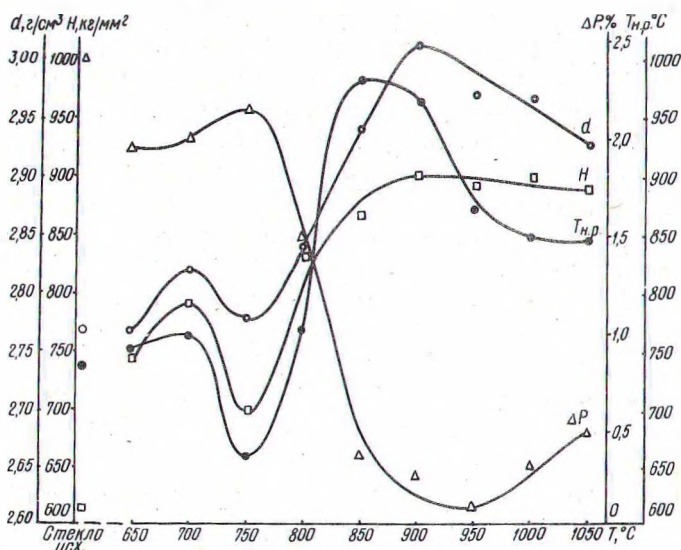


Рис. 3. Изменение физико-химических свойств стекла при одноступенчатой термообработке:

d — плотность; H — микротвердость; T<sub>H.P.</sub> — температура начала размягчения; ΔP — потери массы в 1 н HCl, %.

На основании результатов исследований установлена возможность получения петроситалла на основе изученного природного сырья Белоруссии.

### Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974, 221 с. 2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979, 358 с. 3. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. — М., 1970, 510 с. 4. Диаграммы состояния силикатных систем / Н.А.Торопов, В.П. Барзаковский, В.В. Лапин и др. — Л., 1972, т. 3, 448 с. 5. Ступенев В.М., Ермоленко Н.Н., Раков И.Л. Исследование некоторых общих закономерностей кристаллизации малощелочных и бесщелочных стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 127—135.

УДК 666.125.016.1.

Х.А.ЧЕРЧЕС, Н.Н.ЕРМОЛЕНКО, Т.Т.ЛУКЬЯНОВА,  
В.И.ШАМКАЛОВИЧ, А.В.КРАСНИК, В.Г.МИХАЛЁВИЧ,  
Р.П.КЕЛИНА, Л.В.КОЗЛОВСКАЯ

### СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ШИХТЫ МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ

В процессе повышения однородности и снижения температуры варки стекла весьма перспективным является использование истинных и коллоидных растворов при получении стекольной шихты методом соосаждения [1—4, 9—11]. Соосажденные шихты обладают высокой степенью однородности, плавятся при более низких температурах, чем химически идентичные шихты, приготовленные смешиванием из порошковых компонентов.

Целью данной работы является разработка способа получения соосажденной шихты для зеленого стекла, используемого при изготовлении светофильтров, которое содержит в своем составе окислы кремния, циркония, хрома, бария, лития, натрия и калия.

В результате проведенного исследования процессов растворения и совместного осаждения химических соединений, содержащих указанные компоненты в заданных соотношениях, разработан способ получения шихты из растворов для синтеза из нее указанного стекла, который заключается в следующем.

В процессе приготовления шихты сначала готовятся два раствора, содержащие компоненты синтезируемого стекла.

Первый раствор содержит нитраты хрома и меди, хлорид бария, азотно-кислый цирконий и соляную кислоту, второй — силикат натрия. Кроме того, приготавливается суспензия карбонатов лития и калия.

Затем первый раствор при тщательном перемешивании выливается во второй. Полученный осадок отделяется на фильтре и промывается водой до тех пор, пока остаточное количество  $\text{Na}_2\text{O}$  в шихте не приходит в соответствии