

## НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА

Комплекс свойств — повышенная химическая устойчивость, прочность и абразивный износ — при разработке технического ситалла обуславливается формированием определенных кристаллических фаз [1, 2]. Поэтому в настоящей работе уделено внимание особенностям минералообразования в процессе получения ситалла пироксенового состава с требуемыми свойствами, что в конечном итоге позволяет рационально управлять всем ходом кристаллизации.

На первом этапе изучено минералообразование при кристаллизации четырех некатализованных составов стекол, полученных путем эквимолекулярной замены в составе 1\* системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  основных компонентов  $\text{SiO}_2$  (состав 2),  $\text{CaO}$  (состав 3), и  $\text{MgO}$  (состав 4) на  $\text{ZrO}_2$  (при условии его полного растворения в стекле). На втором этапе изучен процесс минералообразования состава 5 (оптимальный состав 3, катализированный 6 мас. %  $\text{TiO}_2$ ).

Интерпретация экспериментальных данных позволила установить следующее.

На термограммах (рис. 1) в составах 2–4, в которые вводилась  $\text{ZrO}_2$ , в области температур 870–920°C появляется дополнительный экзотермический эффект (в виде перегиба) на фоне экзопика, связанного с кристаллизацией основной пироксеновой фазы. Термограммы составов 2–4 имеют уширенные основания и углубленные участки эндотермического эффекта. Можно предположить, что эти явления свидетельствуют о формировании циркониевой фазы наряду с пироксеновой.

Фрагменты дифрактограмм продуктов кристаллизации при 970°C стекол 1–4 (см. рис. 1) развивают и подтверждают данные ДТА. Из данных рис. 1 следует, что введение  $\text{ZrO}_2$  (составы 2–4) подавляет активность процесса кристаллизации основной пироксеновой фазы по сравнению с составом 1 независимо от вида заменяемого окисла.

Кроме того, по сравнению с бесциркониевым составом 1, межплоскостные расстояния кристаллической решетки у цирконийсодержащих составов 2–4 свидетельствуют об образовании наряду с пироксеновым твердым раствором (2,997; 3,096 Å) самостоятельной цирконийсодержащей фазы типа  $\text{ZrO}_2$  тетрагональной и кубической модификаций (составы 2–4; 2,92; 2,95 Å) и соединения типа  $\text{CaZrO}_3$  (состав 4, 2,85; 2,96 Å).

\*Номера составов приняты условно.

Структура пироксена и цирконийсодержащих фаз различна. Энергетические и кристаллохимические характеристики катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  существенно отличаются друг от друга [3]. Поэтому можно полагать, что цирконийсодержащие фазы имеют ограниченную растворимость в решетке пироксена. Вероятно, большая часть диоксида циркония входит в состав стеклообразной фазы или кристаллизуется с образованием самостоятельных фаз.

Ранее проведенными исследованиями [4–7] установлено, что  $\text{TiO}_2$  является эффективным стимулятором кристаллизации стекол пироксенового состава. Механизм ее действия имеет ликвационную природу.

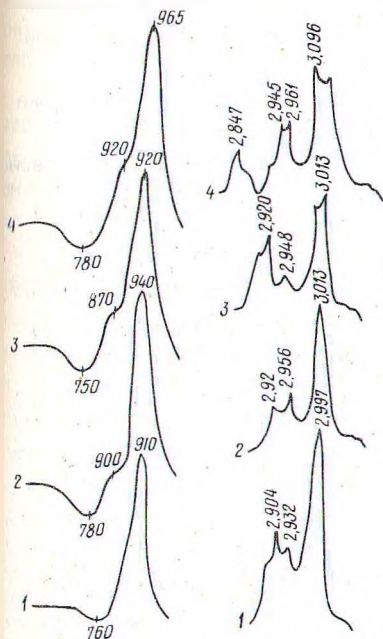


Рис. 1. Термограммы стекол 1–4 и фрагменты дифрактограмм продуктов их кристаллизации при  $1000^\circ\text{C}$ .

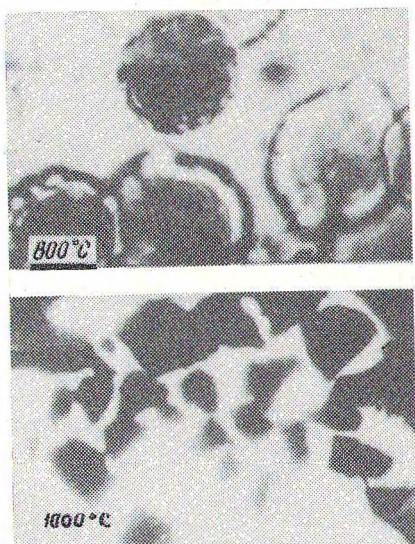


Рис. 2. Микрофотографии шлифов стекла 5, термообработанного при  $800^\circ\text{C}$  и  $1000^\circ\text{C}$  ( $\times 320$ ).

На примере цирконийсодержащего состава 5 (катализатор  $\text{TiO}_2$ ) нами изучен процесс минералообразования в интервале температур  $750\text{--}1200^\circ\text{C}$  с привлечением петрографического метода, дополняющего рентгенофазовое исследование [6], проведенное ранее. По [6], первые характеристические максимумы (3, 18; 3,00; 2,88; 2,45 Å) в образцах состава 5 появляются при  $800^\circ\text{C}$  и принадлежат пироксеновой фазе.

Почти полное совпадение главных дифракционных максимумов соединений циркония и  $\text{ZrO}_2$  с таковыми для пироксеновой фазы затрудняет однозначное диагностирование формирующихся фаз. Вследствие этого использо-

вание петрографического метода позволяет получить дополнительную информацию.

В частности, при температурной экспозиции  $800^{\circ}\text{C}$  (рис. 2) в образце наблюдаются сферолиты двух типов: бесцветные, прозрачные (силикатные) с показателем преломления меньшим, чем у стекла ( $N = 1,588$ ), и сферолиты бурого цвета с показателем преломления большим, чем у стекла ( $N = 1,635$ ). Это, по нашему мнению, связано с появлением уже на первой стадии термообработки ( $800^{\circ}\text{C}$ ) двух кристаллических фаз — пироксеновой и титаната циркония.

При  $850^{\circ}\text{C}$  [6] на фоне характеристических максимумов пироксена резко возрастает максимум с межплоскостным расстоянием  $2,912 \text{ \AA}$ , который идентифицируется нами как титанат циркония  $\text{ZrTiO}_4$ .

Образование титаната циркония в качестве самостоятельной фазы, наравне с пироксенами, объясняется кристаллохимическими и энергетическими особенностями структурных элементов этих фаз [3] и может быть обосновано соответствующими частными диаграммами состояния системы  $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$  [8–9].

Поскольку в соединении  $\text{ZrTiO}_4$  атомы титана и циркония находятся в шестикоординированном состоянии [3], т.е. образуют структурные группы  $[\text{TiO}_6]$  и  $[\text{ZrO}_6]$ , можно полагать, что это приводит к образованию в стекле титаната циркония в виде микрообластей, которые при термообработке упорядочиваются до кристаллического состояния.

В пользу вероятности образования титаната циркония в качестве самостоятельной фазы в процессе термообработки свидетельствуют близкие значения межатомных расстояний ( $2,10$  и  $1,96 \text{ \AA}$ ) и относительных прочностей связей ( $0,52$  и  $0,41$ ) в структурных элементах  $[\text{TiO}_6]$  и  $[\text{ZrO}_6]$  соответственно [3,9,10].

Титанат циркония имеет ромбическую кристаллическую решетку с параметрами элементарной ячейки, отличными от таковых в цепочечном моноклинном диопсиде [9]. В результате подобной структурной несовместимости эти кристаллические фазы образуются при благоприятных условиях, независимо друг от друга [8,9].

В области  $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  идет активное образование кристаллической фазы и структура максимально упорядочивается. Четко оформляются максимумы твердого раствора диопсидклинозистатитового состава ( $2,987$ ;  $2,88$ ;  $3,17 \text{ \AA}$ ), а также титаната циркония ( $2,92 \text{ \AA}$ ) [6]. Показатели свойств ситалла максимально возрастают.

Петрографическое исследование образцов в интервале  $900\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 2) свидетельствует о выделении мельчайших кристалликов (образцы почти непрозрачны).

Повышение температуры термообработки до  $1100^{\circ}\text{C}$  вызывает распад как пироксенового твердого раствора, так и титаната циркония с образованием

энстатита ( $2,88 \text{ \AA}$ ), циркона ( $3,31; 2,52 \text{ \AA}$ ), бадделеита ( $3,14; 2,84 \text{ \AA}$ ), титаната алюминия ( $2,63 \text{ \AA}$ ) [6].

Петрографическое исследование на этой стадии термообработки указывает на уменьшение показателя преломления вторичной стеклофазы ( $1,576$ ) по сравнению с показателем преломления стеклофазы на стадии  $800^{\circ}\text{C}$  ( $1,588$ ). Это свидетельствует о встраивании в кристаллическую фазу компонентов  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Mg}$ , вызывающих увеличение светопреломления.

Таким образом, исследование минералообразования стекол без стимулятора кристаллизации и с ним в процессе термообработки показало, что температурный интервал  $950\text{--}1000^{\circ}\text{C}$  является оптимальным для получения ситалла.

В исследованной системе, не содержащей стимулятора кристаллизации, независимо от вида заменяемого на  $\text{ZrO}_2$  оксида ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ) в качестве основной и ведущей фазы выделяется пироксеновый твердый раствор диопсидклиноэнстатитовой структуры и диоксид циркония или его твердые растворы.

При стимулировании кристаллизации  $\text{TiO}_2$  выделяются одновременно твердые растворы диопсидклиноэнстатита и титанат циркония. Образование титаната циркония способствует формированию тонкокристаллической структуры. Сочетание двух фаз обеспечивает значительные физико-химические показатели и высокую степень белизны ситалла, что дает возможность применения его в различных областях техники, в том числе в квантовой электронике.

### Л и т е р а т у р а

1. П а в л у ш к и н Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1970.
2. М а к м и л л а н П.У. Стеклокерамика. — М., 1967.
3. П о в а р е н н ы х А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. — Киев, 1966, 224, 303, 325.
4. В р у б е л ь А.А., О д е л ь с к а я И.Н. Влияние стимуляторов на кристаллизацию стекол, полученных на основе системы  $\text{ZnO-MgO-SiO}_2$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1975, вып. 4, с. 163.
5. Влияние термообработки на структуру, фазовый состав и свойства продуктов кристаллизации оловотитансодержащего стекла пироксенового состава /Л.А.Жунина, Г.Г.Скрипко, А.К.Бабосова и др. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1978, вып. 7, с. 78.
6. Б а б о с о в а А.К., С к р и п к о Г.Г. Структурные превращения в цирконийсодержащем стекле по мере его термообработки. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1975, с. 158.
7. К о с т ю н и н Ю.М. Исследование в области разработки состава и технологии получения шлакоситалла на основе высокомагнезиальных доменных шлаков Урала: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Минск, 1972.
8. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник /Н.А.Торопов, В.П.Барзакowski, В.В.Лопин, Н.Н.Курцева. — Л., 1969, с. 402.
9. Б е р е ж н о й А.С. Многокомпонентные системы окислов. — Киев, 1970, с. 151.
10. Р о у с о н Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970, с. 31.