

чungen und Entwicklungen an Li-Al-Si-Glaskeramiken.—Keramische Zeitschrift, 27, N 9, s. 457. 5. Б о б к о в а Н.М. Исследование взаимосвязи между условиями синтеза структуры и свойствами силикатных стекол: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. — Минск, 1969. 6. М а т в е й к о В.Н., Б а р и н о в Ю.Д. Термографическое изучение влияния состава на кристаллизацию титановых стекол. — В сб.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, с. 83–90.

УДК 666.112.3. (088.8)

**Л.А. ЖУНИНА**, докт. техн. наук,

**Т.И. РОТМАН**, канд. техн. наук,

**Л.Г. ДАЩИНСКИЙ**, канд. техн. наук,

**Ю.М. КОСТЮНИН**, канд. техн. наук (БТИ)

## ФАЗОВЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ШЛАКОВОГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ МНОГОПОЗИЦИОННОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

Структурно-фазовые превращения, протекающие в процессе кристаллизации стекла, имеют важное значение для понимания механизма минералообразования, последовательности выделения кристаллических фаз, их состава и соотношения [1–2].

Для исследования механизма кристаллизации железосодержащего стекла, полученного на основе никелевого шлака [3], изучались изменения фазового состава и структуры образцов при одноступенчатом нагревании в интервале 650–1050 °С с выдержкой в течение 1 ч. В стекле системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , содержащем примесные количества оксидов хрома, титана и марганца, при термообработке формируется пироксеновая кристаллическая фаза, выделение которой на начальной стадии минералообразования инициируется феррошпинелями [1,4]. О процессе шпинелидообразования и составе шпинелидов можно судить по изменению величины параметра элементарной ячейки, которое свидетельствует об изоморфизме твердых растворов на основе феррошпинели со структурой магнетита.

Известно, что все шпинели относятся к кубической сингонии. Магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ( $a = 8,396 \text{ \AA}$ ) может образовывать ряд непрерывных твердых растворов с  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ( $a = 8,375 \text{ \AA}$ );  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  ( $a = 8,499 \text{ \AA}$ );  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  ( $a = 8,37 \text{ \AA}$ );  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  ( $a = 8,538 \text{ \AA}$ ). Твердые растворы шпинелей имеют параметр элементарной ячейки, который характеризуется вкладом каждой составляющей. Поэтому изменение параметра "a" позволяет в определенной мере судить и об изменении состава феррошпинелей. Для диагностирования шпинелей проводился расчет параметра элементарной ячейки "a" путем съемки рентгенограмм в области углов  $30-32^\circ \theta$ , где находится аналитическая линия магнетита [440] с  $d = 1,480-1,490 \text{ \AA}$  [5].

Комплексные исследования показали, что при нагревании стекла до 650 °С продукты термообработки отличаются микронеоднородной структурой ликвационного характера. Размер капель составляет 0,4 мкм (рис. 1). Вероятно, капли обогащены оксидами Ca, Mg, Fe, а матрица — кремнеземом в связи с избытком его в составе стекол, что согласуется с данными [1]. При 650 °С параметр "a" элементарной ячейки шпинели составляет 8,398 Å.

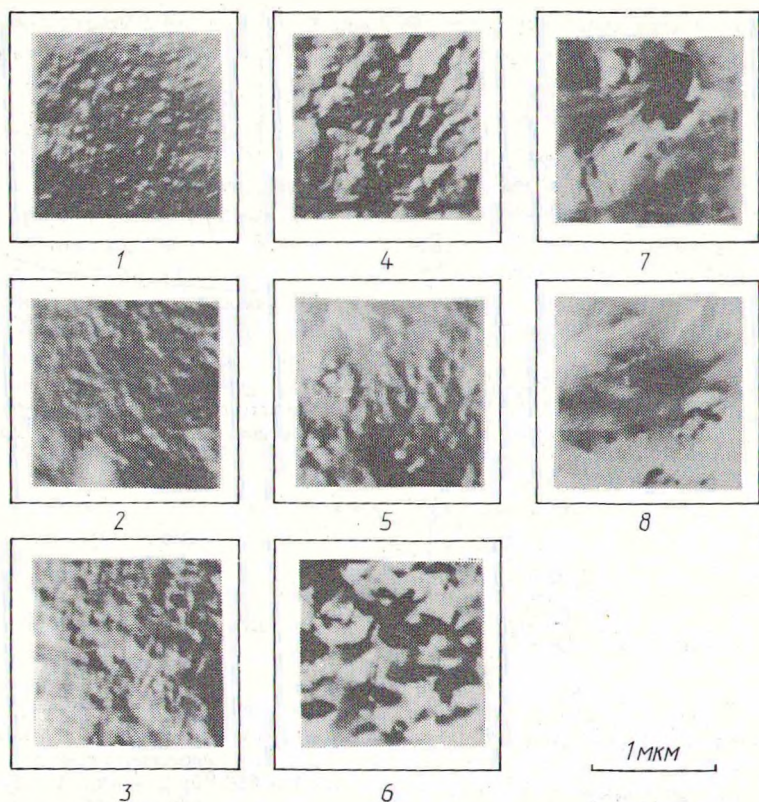


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки образцов шлакового стекла, термообработанного при различных температурах:

1 – 650 °С; 2 – 700; 3 – 800; 4 – 850; 5 – 900; 6 – 950; 7 – 1000; 8 – 1050 °С.

Следовательно, на начальной стадии термообработки в продуктах кристаллизации присутствует весьма малое количество шпинели с искаженной кристаллической решеткой типа  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}) \cdot (\text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Ti}^{4+})_2\text{O}_4$ .

При температуре около 700 °С образуется некоторое количество кристаллической фазы с межплоскостными расстояниями 3,00; 2,93; 2,53 Å, характерными для пироксенов. Очевидно, выделяется диоксид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ , в состав которого в виде твердых растворов могут входить составляющие: геденбергит  $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ ,  $\text{CaFe}_2\text{SiO}_6$  и др. [6,7].

Повышение температуры термообработки от 700 до 800 °С приводит к усилению процессов кристаллизации. Возрастает интенсивность основных характеристических максимумов диоксидоподобного твердого раствора (рис.2), образование которого инициируется шпинелями. Значение параметра элементарной ячейки феррошпинели при 800 °С достигает 8,401 Å. Происходит формирование твердых растворов на основе шпинелей со структурой

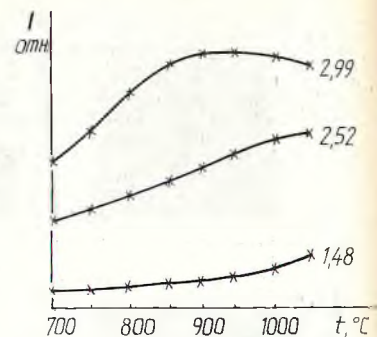
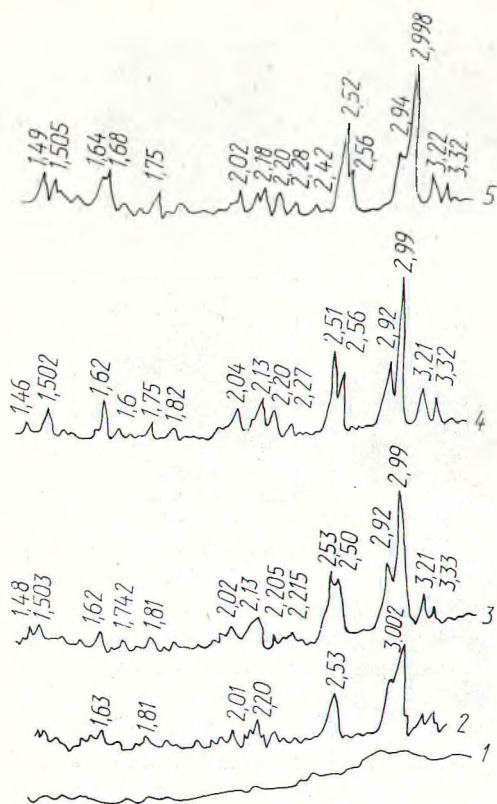


Рис. 3. Относительная интенсивность дифракционных максимумов в зависимости от температуры обработки (А).

Рис. 2. Дифрактограммы продуктов термообработки шлакодержащего стекла: 1 — 650 °С; 2 — 700; 3 — 800; 4 — 900; 5 — 1050 °С.

магнетита из матричного состава стеклофазы. В процессе кристаллизации ионы  $Mn^{+2}$  и  $Ti^{+4}$  могут в виде составляющих входить в элементарную ячейку феррошпинели. Это подтверждается ростом относительных интенсивностей дифракционных максимумов, характерных для шпинелей 2,52; 1,48 Å (рис. 3).

При температуре 800 °С в составе основной кристаллической фазы преобладает, очевидно, геденбергитовая составляющая. На дифрактограмме появляются линии 2,99; 2,53; 2,13; 1,74 Å, характерные, по данным [8], для геденбергита. Продукты термообработки имеют мелкокристаллическую структуру с размером кристаллов 0,3 мкм.

Повышение температуры до 950 °С вызывает заметное возрастание процесса кристаллизации диоксида и растворение части шпинелидов, обогащенных  $Mn^{+2}$ ,  $Ti^{+4}$ . В результате параметр элементарной ячейки уменьшается до 8,399 Å. Одновременно в связи с обогащением матрицы стекла железистой составляющей происходит дальнейшая кристаллизация магнетита (см. рис. 3).

Нагревание до 1050 °С приводит к перекристаллизации диоксидоподобного твердого раствора. Происходит распад составляющих, входящих в твердый раствор пироксена. Причем состав пироксена приближается к стехио-

метрическому диопсиду. Наблюдается увеличение характеристических максимумов магнетита (см. рис. 3). Параметр элементарной ячейки возрастает до  $8,401 \text{ \AA}$ , по-видимому, вследствие вхождения в твердый раствор с магнетитом составляющих, имеющих более высокие значения этого параметра, например  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ .

В результате значительно изменяется форма кристаллов, а их размеры достигают 2–3 мкм (см. рис. 1).

Таким образом, в процессе кристаллизации шлакового железосодержащего стекла можно выделить четыре стадии. Первая – около  $650^\circ\text{C}$  – характеризуется выделением феррошпинелей со структурой магнетита, которому предшествует микрогетерогенное разделение в исходном стекле, обусловленное наличием  $\text{FeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в его составе. На второй стадии  $700\text{--}800^\circ\text{C}$  происходит образование наряду со шпинелями диопсидоподобного твердого раствора. В интервале температур  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  отмечается формирование плотной, мелкокристаллической диопсидоподобной фазы с незначительным содержанием феррошпинелей. Четвертая стадия – около  $1050^\circ\text{C}$  – характеризуется перекристаллизацией пироксена, сопровождающаяся выделением вторичных феррошпинелей.

Полученные данные позволяют рекомендовать для получения практически мономинерального пироксенового шлакоситалла двухступенчатый режим термообработки: I ступень –  $670^\circ\text{C}$ ; II ступень –  $950^\circ\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Васильева Л.А. Некоторые особенности кристаллизации железосодержащего шлакового стекла пироксенового состава. – Изв. АН СССР. Неорганич. мат.-лы, 1974, 10, № 9, с. 1726–1729.
  2. Егорова Л.С., Павлушкин Н.М. Фазовые переходы при кристаллизации железосодержащих шлаковых стекол. – Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1979, № 108, с. 48–49.
  3. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол на основе шлака комбината "Южуралникель"/Л.А. Жунина, Т.И. Ротман, Л.Г. Дащинский. – В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 9, с. 12–15.
  4. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. – М., 1968. – 184 с.
  5. Зевин Л.С., Хейкер Д.М. Рентгеновский метод исследования строительных материалов. – М., 1965. – 362 с.
  6. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д. Породообразующие минералы. – М., 1967. – 389 с.
  7. Белов Н.В. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. – М., 1961. – 67 с.
- Index to the Powder Diffraction File 1970, JCPDS. – Philadelphia.

УДК 666.01

Л.М. СИЛИЧ, канд.техн.наук (БТИ),  
Т.А. РЕУТ, В.И. РУСАК, канд.техн.наук (БПИ),  
В.Д. ЧЕРЕПАНОВ, А.А. КОНЫШЕВ, О.Н. БЕСКАРАЕВА (БТИ)

### ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИТАЛЛОВЫХ ИЗОЛЯТОРОВ ДЛЯ ВАКУУМ-ПЛОТНЫХ ТЕПЛОСТОЙКИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В ряде отраслей промышленности часто требуются изделия сложной конфигурации с точными размерами. В частности, это относится к изоляторам вакуум-плотных теплостойких электрических соединителей. В настоящее