

Полученные образцы испытывали на термоциклирование по следующему режиму. Образцы помещали в электрическую печь, нагретую до  $1000^{\circ}\text{C}$ , и выдерживали в течение 5 мин, затем охлаждали в воде и снова помещали в печь. Изделия проходили без видимых разрушений 100 теплосмен  $1000^{\circ}\text{C}$  — вода.

Таким образом, использование принципа комбинирования позволяет стабилизировать структуру титалита и обеспечивает материалу термостойкость свыше 100 циклов. Установлено, что в результате использования кристаллизующегося стекла в качестве связки в сочетании с титанатом алюминия были получены материалы с ТКЛР  $9 \div 0,5 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

Разработанные составы могут быть использованы для получения на их основе изделий, работающих в условиях скоростного нагрева с резким охлаждением.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кингери У.Д. Введение в керамику. — М., 1967. — 500 с. 2. Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г. Конструкционная керамика. — М., 1980. — 256 с. 3. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. — 360 с. 4. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. — М., 1967. — 310 с. 5. Бережной А.С., Гультко Н.В. Титанат алюминия как огнеупорный материал. — В сб.: научн. работ по химии и технологии силикатов. М., 1956, с. 217–234. 6. Дир У.А., Хауи А.А., Зусман Дж. Породообразующие минералы. — М., 1965. — 406 с. 7. Бобкова Н.М. Пути получения жаростойких стеклокристаллических материалов с низким коэффициентом термического расширения. — В сб.: Физико-химические проблемы жаростойкости. Днепропетровск, 1980, с. 124–125. 8. Влияние добавок на спекание и свойства титалита/Бобкова Н.М., Силич Л.М., Борушко Н.А., Курпан Е.М. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979, вып. 8, с. 96–102. 9. Бобкова Н.М., Русак В.И., Дащинский Л.Г. Исследование механизмов кристаллизации стекол в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—BaO—TiO}_2$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, с. 149–155. 10. Брон В.А., Подногин А.К. О свойствах  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . — Докл. СССР, т. I, 1953, с. 91.

УДК 666.1.541.6

И.М. ТЕРЕЩЕНКО, Г.Е. РАЧКОВСКАЯ, канд-ты техн.наук (БТИ)

#### КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СТЕКОЛ МАЛОЛИТИЕВОЙ ЧАСТИ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O—ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$

Система  $\text{Li}_2\text{O—ZnO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$  привлекает возможностью получения стеклокристаллических материалов, обладающих высокой термостойкостью, достаточной механической прочностью, хорошими диэлектрическими свойствами [1].

Ранее проведенными исследованиями закономерностей изменения свойств стекол этой системы при длительной термообработке в области  $650\text{—}750^{\circ}\text{C}$  [2] было установлено, что в предкристаллизационном периоде в них развиваются процессы метастабильной ликвации с образованием двух

\* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М. Бобковой.

стеклофаз: высоковязкой, обогащенной  $\text{SiO}_2$ , и фазы с повышенным содержанием ионов-модификаторов, компенсирующих избыточные заряды на группах  $[\text{AlO}_4]$ , встраивающихся в кремнекислородную сетку. На основе второй фазы в стеклах начинаются первичные процессы кристаллизации при низкотемпературной термообработке.

В настоящей работе проведено детальное изучение закономерностей кристаллизации одного из стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  (состав СТЛ-25/27), знание которых необходимо для управления свойствами формирующихся на основе этих стекол ситаллов. По данным дифференциально-термического анализа, кривая нагревания опытного стекла характеризуется наличием двух экзотермических пиков: низкотемпературного — в области  $800-850^\circ\text{C}$  и высокотемпературного — в области  $920-970^\circ\text{C}$ , а также эндозффекта при  $680-740^\circ\text{C}$  (рис. 1, кр. 1). С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при выдерживании образцов в течение 2 ч при температурах, соответствующих первому экзотермическому максимуму, в стекле формируется кристаллическая фаза с основными межплоскостными расстояниями —  $3,42$ ;  $4,43$ ;  $1,86 \text{ \AA}$  (рис. 2, кр. 1). Она расширяется как кварцеподобный твердый раствор O-серии, крайними членами которой являются  $\beta$ -эвкрипит и кремнезем. Структура этих твердых растворов, обладающих очень низким и даже отрицательным коэффициентом линейного расширения, достаточно изучена. Твердые растворы этого типа рассматриваются как продукты изоморфного замещения  $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Li}^{1+}$

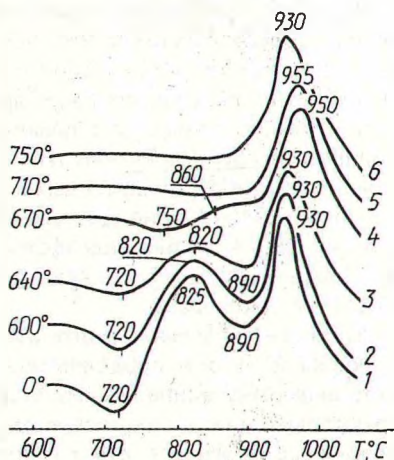


Рис. 1. Термограмма стекол СТЛ-25/27: 1 — ДТА исходного образца; 2-6 — образцов, термообработанных при температурах 600, 640, 670, 710 и  $750^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

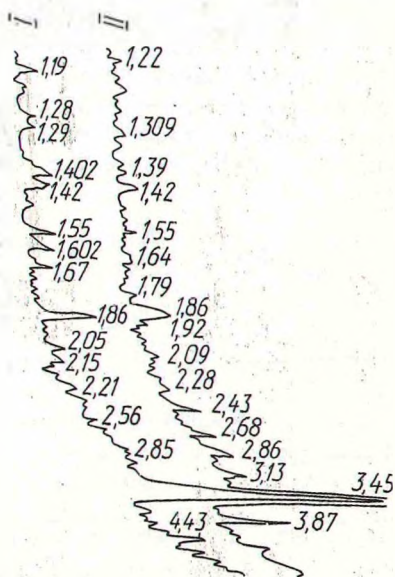


Рис. 2. Рентгенограммы опытного стекла. Термообработка при: I —  $850^\circ\text{C}$  в течение 2 ч; II —  $950^\circ\text{C}$  в течение 2 ч.

+ Al<sup>3+</sup> в структуре высокотемпературного кварца [3]. В структуру кварцеподобных твердых растворов, как известно, хорошо внедряется и ZnO (в результате замещения  $2\text{Si}^{4+} \rightarrow 2\text{Al}^{3+} + \text{Zn}^{2+}$ ).

При кристаллизации стекол в области 930–960 °С (вторичного экзотермического максимума на кривых ДТА) на рентгенограммах продуктов кристаллизации наблюдаются, во-первых, перераспределение интенсивностей основных пиков первой кристаллической фазы (1,86; 4,43 Å) и, во-вторых, появление новых максимумов, в частности 3,87; 3,13; 1,92 Å (см. рис. 2, кр. 1). Последние характерны для твердых растворов К-ряда между β-сподуменом и кититом. На основе этих данных можно сделать вывод, что с повышением температуры термообработки β-эвкриптитовый твердый раствор становится неустойчивым и перекристаллизовывается с выделением тепла в твердый раствор на основе β-сподумена.

В этой же области температур обработки на рентгенограммах появляются также пики, соответствующие межплоскостным расстояниям цинковой шпинели — ганита  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (2,43; 2,86 Å). Согласно данным Мюллера [4], растворимость ZnO в β-сподуменовых твердых растворах резко ограничена (в отличие от твердых растворов на основе эвкрипитита). Сопоставляя эти данные с результатами изучения последовательности выделения фаз при термообработке опытных стекол, можно прийти к выводу, что цинковая шпинель формируется в результате выделения ионов цинка при перекристаллизации β-эвкриптитового твердого раствора (в котором ZnO хорошо растворима) в β-сподуменовый твердый раствор.

Интересные данные получены при детальном термографическом изучении опытных стекол с различной тепловой историей. При этом исследуемые стекла предварительно проходили термообработку в области температур эндотермического эффекта 600–780 ° в течение 4 ч, после чего измельчались и исследовались методы ДТА. Результаты эксперимента, представленные на рис. 1 (кр. 2–6), показывают, что термическая обработка стекла уже при

600 °С вызывает уменьшение интенсивности первичного эндозффекта на термограмме. Это явление усиливается при увеличении температуры термообработки. Выдержка стекла при 710 ° приводит уже к полному исчезновению эндозффекта, предшествующего появлению кристаллической фазы.

Подробное изучение этого факта показало, что и продолжительность выдержки влияет на характер термограмм. Так, двухчасовое выдерживание этого же стекла при температуре 710 °С (рис. 3) показывает частичное сохранение первичного эндозффекта; при увеличении времени до 4 ч он исчезает.

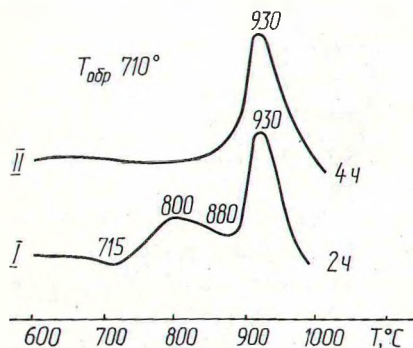


Рис. 3. Влияние длительности термообработки при 710 °С на характер термограмм стекла СТЛ-25/27: I — 2; II — 4 ч.

Появление первичного эндоэффекта на термограммах стекол обусловлено, согласно данным Н.М. Бобковой [5], протеканием предкристаллизационных явлений: перегруппировкой неоднородностей в структуре стекла, приближающей взаимное расположение ситаллов к таковому в кристаллах будущей фаз, т.е. формированием центров кристаллизации.

Как известно [6], величина площади эндотермического эффекта, предшествующего кристаллизации стекла, находится в соответствии с количеством образовавшихся зародышей или центров, на которых происходит рост кристаллов. Уменьшение площади эндоэффекта на термограммах стекол, следовательно, означает, что сообщенная стеклу при его выдержке в предкристаллизационной области тепловая энергия затрачена на работу образования центров кристаллизации. Чем выше температура и продолжительность выдержки, тем большее число зародышей кристаллизации образуется при этом и тем меньше энергии необходимо сообщить стеклу в процессе ДТА для завершения процесса центрообразования. Экспериментальные данные, таким образом, показывают, что выдержка опытного стекла при температуре 710 °С в течение 4 ч способствует максимальному выделению центров кристаллизации в процессе первичной термообработки.

Как показывают данные ДТА, предварительная термообработка стекла отражается и на величине первичного экзоэффекта, очерченная площадь которого соответствует количеству образующихся кристаллов. С увеличением температуры предварительной термообработки площадь экзоэффекта сильно уменьшается и после выдержки при 710 °С исчезает. Рентгенофазовый анализ же свидетельствует о наличии кристаллических образований (того же твердого раствора типа "Силика-0", как у образцов, обработанных по одноступенчатому режиму) уже при 800 °С, т.е. снижается на 30–40 °С. Полученные данные показывают, что образование центров кристаллизации фактически одновременно сопровождается ростом кристаллов основной кристаллической фазы в процессе подъема температуры при изучении стекол методом ДТА. Это возможно, когда состав центров кристаллизации соответствует составу основной кристаллической фазы.

Таким образом, изучение влияния предкристаллизационной термообработки на структуру стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  показывает, что температурная область интенсивного центрообразования в опытных стеклах совпадает с областью ликвационного разделения их на две стеклообразные фазы [2]. При этом низкокремнеземистая фаза обособляется в виде капель чрезвычайно малого размера ( $\sim 0,05$  мкм). Пониженная вязкость ее приводит к быстрому упорядочению. Размер упорядоченных образований, однако, лимитируется малыми размерами капель, в связи с чем наличие кристаллов фиксируется методом РФА при сравнительно высокой температуре (порядка 800 °С).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы / Алексеев А.Г., Варгин В.В., Кондратьев Ю.М. — М.—Л., 1964. — 120 с.
2. Бобкова Н.М., Терещенко И.М., Рачковская Г.Е. Исследование структурных особенностей малолитиевых стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, вып. 7, 1977, с. 5–12.
3. R o u R. Silica-0, a new common form of Silica. — Zeitschrift fur Kristallographie, 111, 1959, s. 185.
4. M i l l e r G. Neuere Untersu-

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.