

4. Журавлев Г. И. Стекла для электронной промышленности // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.— 1982.— Т. 27, № 5.— С. 518—525.

5. Молочко А. П., Соловей Н. П., Шалимо З. М. и др. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в системах $\text{SrO—P}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$ и $\text{SrO—P}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1981.— Вып. 10.— С. 15—19.

6. Ермоленко Н. Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1976.— Вып. 5.— С. 3—9.

УДК 666.01

Л. М. Силич,* Л. Ф. Папко

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ
НИЗКОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ЧАСТИ
СИСТЕМЫ $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

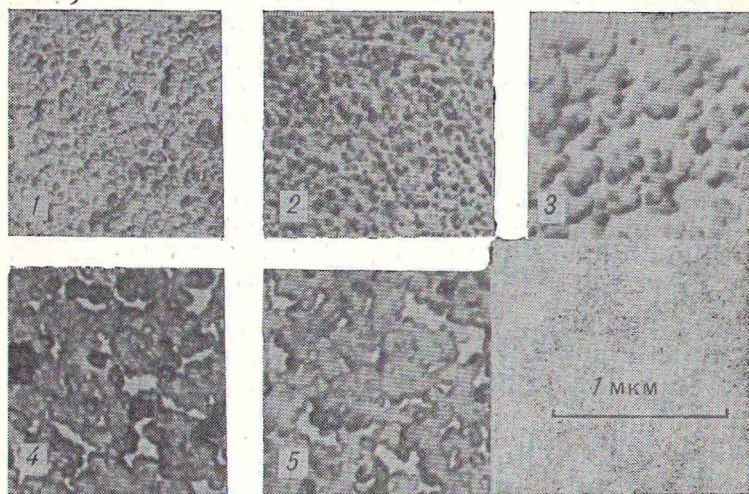
Настоящая работа посвящена исследованию некоторых особенностей фазового разделения фторсодержащих стекол низкокремнеземистой части магнийалюмосиликатной системы.

При синтезе фторсодержащих стекол влияние фтора на технологические свойства стекол исследуемой области магнийалюмосиликатной системы неоднозначно. Введение фтора позволяет значительно — на 100—150 К — снизить температуру варки. Однако присутствие фтора уменьшает растворимость оксида кремния в стекле. Это приводит к образованию на поверхности расплава стекол с молярной долей SiO_2 более 45% кристаллической корки, состоящей из α -кварца и кристобалита, и к глушению стекол, содержащих более 50% SiO_2 , причем глушащими частицами являются кристаллические модификации кремнезема. Удовлетворительными технологическими свойствами обладают стекла, содержащие 40—45% SiO_2 , 10—25% Al_2O_3 , 15—40% MgO . По данным химического анализа, потери фтора при улетучивании постоянны и составляют 30—35%.

Результаты дифференциально-термического анализа позволили выявить следующее. Экзотермические пики на термограммах исходных бесфтористых стекол невысоки и имеют размытый характер, т. е. энергия активации процесса кристаллизации значительна. При введении фтора кристаллизационная способность стекол повышается, что выражается в росте экзотермических

пиков и смещении их в область более низких температур. Оптимальна массовая доля фтора, составляющая 5% сверх 100% (по анализу).

По данным электронной микроскопии, присутствие фтора в составе стекол магнийалюмосиликатной системы интенсифицирует процессы фазового разделения. В бесфтористых стеклах имеются изолированные струк-



Влияние низкотемпературной термообработки на характер фазового разделения фторсодержащего стекла:

1—исходное стекло; 2—873 К; 3—923 К; 4—973 К; 5—1023 К

турные неоднородности размером 0,1—0,5 мкм. С введением фтора уменьшаются размеры и значительно увеличивается количество неоднородностей, имеющих ликвационную природу. Последующая низкотемпературная термообработка стекол с массовой долей фтора, равной 5%, изменяет характер ликвационной структуры. Если исходное стекло и продукты его термообработки при 873—923 К имеют развитую ликвационную структуру капельного характера с размером капель 0,01—0,05 мкм, то повышение температуры термообработки приводит к образованию лабиринтообразной структуры (см. рисунок).

Добавление фтора в состав силикатных стекол об-

условливает также выделение при температурах термообработки свыше 1073 К фторсодержащих фаз. В стеклах изученных составов это селлаит MgF_2 и норбергит $Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$. В качестве основной кристаллической фазы в продуктах термообработки стекол исследуемой области выделяется кордиерит $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. На фазовый состав кристаллизующихся фторсодержащих стекол существенное влияние оказывает соотношение Al_2O_3 и MgO . Если при соотношении Al_2O_3 и MgO от 0,5 до 1,0 кристаллические фазы представлены кордиеритом и селлаитом, то уменьшение содержания Al_2O_3 вызывает выделение кордиерита, энстатита и фторсиликата магния.

С целью изменения фазового состава продуктов термообработки исследуемых стекол была произведена частичная эквимолекулярная замена MgO на CaO . В процессе кристаллизации модифицированных составов выделяются энстатит (при Al_2O_3/RO от 0,2 до 0,5), шпинель (при Al_2O_3/RO от 0,5 до 1,0), анортит. При этом вид выделяющихся фторсодержащих фаз не изменяется.

Различия в характере фазового разделения бесфтористых и фторсодержащих стекол исследуемой области системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ свидетельствуют о том, что он определяется в значительной мере присутствием в стекле ионов фтора. Существующие в настоящее время гипотезы не могут в полной мере объяснить влияние фтора на структуру и свойства стекол ввиду сложности механизма действия фторидов. Несомненным является то, что при варке стекла происходит разрыхление структуры вследствие замещения ионов кислорода ионами фтора в тетраэдрах $[SiO_4]$ [1], в связи с чем снижаются температура варки и вязкость расплава фторсодержащих стекол.

В соответствии с теорией экранирования [2, 3] при охлаждении расплава ионы фтора из координационной сферы иона кремния переходят в координационные сферы других катионов, обладающих меньшим поляризующим действием. Согласно данной теории, при одновременном присутствии ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в исследуемых стеклах должно происходить образование структурных группировок фторида кальция. Однако в процессе кристаллизации опытных стекол в качестве фторсодержащих фаз выделяются фторид и фторсиликат магния, в котором атомы магния находятся в октаэдрической ко-

ординации с ионами фтора и кислорода [4]. Поскольку вид выделяющихся кристаллических фаз может служить косвенным подтверждением присутствия в стекле определенных структурных группировок, можно заключить, что в исследуемых стеклах присутствуют лишь структурные группировки фторида магния. Наиболее вероятным представляется следующий механизм кристаллизации фторсодержащих фаз, предложенный авторами работы [5], согласно которому образование структурных группировок фторидов происходит в результате термической активации стекла за счет перемещения ионов фтора, входящих в состав кремнефторкислородных тетраэдров, в энергетически более предпочтительные позиции в октаэдрическом окружении магния.

Таким образом, введение фтора в состав стекол магнийалюмосиликатной системы интенсифицирует ликвационные и кристаллизационные процессы. Роль фтора как катализатора кристаллизации сводится к созданию поверхностей раздела типа жидкость—жидкость. Вид выделяющихся при термообработке исследуемых стекол кристаллических фаз определяется соотношением Al_2O_3 и MgO в составе стекла. В кристаллизующихся фторсодержащих стеклах ионы фтора входят в координационную сферу ионов магния, что обуславливает выделение в процессе кристаллизации селланта и фторсиликата магния.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Heidenrech E., Ehrt R., Doenitz F.-D., Vogel W.* Der Einfluß von Fluor auf Phasentrennung, Kristallisation und Eigenschaften von Gläsern im $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ -System // *Silikattechnik.*— 1976.— N 12.— S. 402—405.
2. *Weyl W.* New Theories Regarding the Glassy // *Staates—Foto—Prints.*— 1958.— Vol. 30, N 1.— P. 3—10.
3. *Рабинович Э. М.* О поведении фтора в силикатных стеклах // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.*— 1967.— Т. 3, № 5.— С. 855—859.
4. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы.— М., 1965.— Т. 1.— 364 с.
5. *Daniels W. H., Moore R. E.* Crystallisation of a Tetrasilicic Fluormica Glass // *J. Amer. Ceram. Soc.*—1975.— N 5-6.— P. 217—221.