МИНСК

Л. А. Жунина, З. И. Говорушко, В. Д. Мазуренко, А. К. Бабосова, Н., С. Басова С. Е. Баранцева, В. В. Рудаков

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОВЫХ СОСТАВОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

Исследование процессов, протекающих в стекле при термообработке, позволяет проследить за структурными превращениями и изменениями свойств продуктов кристаллизации стекла [1]. На основании этих данных может быть установлена взаимосвязь между изменением структуры, свойств стекла и продуктов его кристаллизации, что в свою очередь дает возможность определить оптимальные температурные параметры ситаллизации, обеспечивающие получение требуемых свойств стеклокристаллического продукта [1].

Объектом исследования нами был выбран пироксеновый состав стекла, катализированный фтором (4%) и обладающий комплексом удовлетворительных свойств, на основе которого были получены пироксеновые ситалловые диэлектрики [2].

Применение комплексного метода исследования, включающего рентгенофазовый анализ, электронномикроскопическое исследование наряду с параллельным определением свойств материала, реагирующих на самые незначительные изменения в его структуре, позволило проследить за ходом процесса стимулированной кристаллизации, установить связь между свойствами, структурой, фазовым составом материала и режимом термообработки стекла. Аналогичные исследования пироксеновых и других составов приведены в работах [3—5]. Образцы стекла весом 15—20 г прогревались в муфельной печи при 650, 675, 700, 725, 750, 800, 850, 900, 950, 1000, 1050, 1100°. Нагрев производился с постоянной скоростью 90° в час. Выдержанные при заданной температуре в течение 2 и образцы медленно остывали в печи также с постоянной скоростью.

На рис. 1, а представлен электронномикросколический симмок закаленного стекла. Как видно из рисунка, закаленное стекло склонно к ликвации. Размеры ликвационных канель

1970









мере его ситаллизации:

либдена; в — 650°; г — 675°; д — 700°; е — 725°; ж — 750°; з — 800°; и — 850°; № 55, полученного по оптимальному режиму ситаллизации. 0,1—0,05 *мк*. Это же стекло, не содержащее фтора, также ликвирует, что особенно наглядно прослеживается при сравнении с кристаллом молибдена, обладающим идеально гладкой поверхностью (рис. 1, δ).

При повышении температуры до 600 и 650° количество ликвационных капель и их размер растет (рис. 1, в). На кривых ДТА в этой области температуры имеется эндотермический эффект. Рентгенофазовым анализом [6] не было обнаружено кристаллической фазы в стекле, прошедшем термообработку при 600 и 650° (рис. 2, б). Отсутствие кристаллической фазы, регистрируемой рентгенофазовым анализом, и одновременное наличие в стекле ясно выраженных неоднородностей позволяет сделать вывод, что возникновение их является результатом микрорасслаивания стекла. Вероятно, эндотермический эффект на термограмме исходного стекла следует связывать с образованием дополнительного числа ликвационных капель, их ростом и упорядочением структуры стекла в этих каплях.

При температуре 675—700° (рис. 1, г, д) начинается слияние ликвационных капель в более крупные образования, превышающие по размерам 1 мк. При температуре 675° обнаруживается первая кристаллическая фаза. Линии рис. 2, в на дебаеграмме (фотографический метод) указывают на присутствие диопсидоподобной фазы (4,01; 2,93; 2,53; 1,62 Å). В термообработанных продуктах при 700° рентгенофазовый анализ фиксирует наличие кристаллических соединений, которые так же могут быть расшифрованы, как диопсидоподобная фаза (3,36; 2,92; 2,53; 2,34; 2,15; 2,01; 1,83; 1,50) и флюорит (1,93; 1,64 Å) [6].

С повышением температуры термообработки до 725° (рис. 1, e) на электронномикроскопическом снимке уже отчетливо различаются кристаллические образования внутри отдельных капель. Интенсивность линий рентгеновского спектра увеличивается. Преобладающей фазой является диопсидоподобный твердый раствор (4,25; 3,63; 3,26; 3,11; 2,35; 2,81; 2,68; 2,53; 2,15; 2,02; 1,67; 1,51 Å), а также флюорит (1,93; 1,64Å) [6]; кристаллические образования имеют сферолитовый облик. В процессе термообработки при 750° (рис. 1, π) происходит срастание сферолитов в агрегаты. Оставшееся стекло содержит ликвационные капли. Интенсивность линий рентгеновского спектра растет (рис. 2, e).

Дальнейшее повышение температуры термообработки стекла в пределах 800—900° приводит к увеличению количества кристаллической фазы (рис. 1, 3 — к), о чем свидетель-



Рис. 2. Дифрактограммы стекла № 55 по мере его ситаллизации:

ствует усиление интенсивности рентгеновского спектра (рис. 2, $\mathcal{K} - u$). На электронномикроскопических снимках (рис. 1, $3 - \kappa$) видны короткостолбчатые кристаллики (длиной 0,5—0,8 $\kappa\kappa$, в поперечнике 0,1—0,2 $\kappa\kappa$ при 850° и длиной 0,8— 1,0 $\kappa\kappa$, в поперечнике 0,2—0,3 $\kappa\kappa$ при 900°). Величины межплоскостных расстояний на дифрактограммах указывают на наличие твердого раствора моноклинных пироксенов, который состоит в основном из диопсида и жадеита (4, 92; 4,50; 4,06; 3,49; 3,38; 3,28; 2,94; 2,89; 2,79; 2,70; 2,57; 2,52; 2,38; 2,29; 2,18; 1,13; 2,03; 2,01; 1,85; 1,83; 1,67; 1,60; 1,50; 1,43 Å), а также флюорита (3,14; 1,93; 1,64 Å) [6]. При температуре 850° на электронномикроскопическом снимке (рис. 1, u) наблюдается наиболее плотная структура.

При повышении температуры термообработки стекла до $950-1050^{\circ}$ (рис. 1, n - n) происходит разрушение крупных агрегаций, отдельные кристаллы приобретают более правильную форму. Грани кристаллов геометрически почти правильны. Интенсивность рентгеновского спектра флюоритовой фазы уменьшается (1,93; 1,65 Å) (рис. 2, $\kappa - m$). При этом величины межплоскостных расстояний пироксенового твердого раствора приближаются к величинам межплоскостных расстояний диопсида (3,36; 2,99; 2,91; 2,52; 2,29; 2,13; 2,01; 1,81; 1,61; 1,55 Å) [6].

Повышение температуры термообработки до 1100° приводит к появлению большого количества стекловидной фазы (рис. 1, *o*), и интенсивность рентгеновского спектра уменьшается (рис. 2, *н*). Преобладающей является диопсидоподобная фаза (3,37; 3,24; 3,14; 3,01; 2,52; 2,31; 2,13; 2,01; 1,67; 1,55; 1,50; 1,41 Å) [6]. На электронномикроскопическом снимке (рис. 1, *o*) наряду со стекловидной фазой видны отдельные кристаллы почти идеальной формы, размер кристаллов достигает 10—15 *мк*.

Проведенное исследование показало, что в стекле № 55, стимулированном фтором, в процессе ситаллизации первой выкристаллизовывается основная кристаллическая фаза диопсидоподобный твердый раствор. Фториды являются примесной кристаллической фазой, выпадающей в весьма малом количестве (рис. 2).

Электронномикроскопическое исследование и рентгенофазовый анализ продуктов термообработки стекла № 55 позволили установить, что при нагревании в нем при 650—700° начинается кристаллизация, а в температурном интервале 850—900° образуется полнокристаллическая структура. Нами исследовалось также изменение электрического сопротивления и некоторых физико-механических свойств (плотности, микротвердости, модуля Юнга) стекла № 55 по мере его ситаллизации (рис. 3). Как видно из рис. 3, б, в, повышение температуры термообработки до 700° вызывает резкое повышение микротвердости и модуля Юнга, что следует связывать с началом процесса кристаллизации стекла при температуре 675—700°. Рентгенофазовым анализом (рис. 2, в, г)



Рис. 3. Изменение свойства стекла № 55 по мере ситаллизации:

a — плотность; б — микротвердость; в — модуль Юнга; г — электрическое сопротивление при 350°.

было установлено появление кристаллической фазы пироксена. Повышение температуры тепловой обработки до 850° вызывает дальнейший рост значений физико-механических свойств, что связано с общим увеличением содержания кристаллической фазы (рис. 1, $e - \kappa$). Увеличение плотности по мере повышения температуры кристаллизации происходит вследствие уплотнения структуры при появлении диопсидоподобной кристаллической фазы, имеющей больший удельный вес (3,27) по сравнению с исходным стеклом (2,534) (рис. 3, a).

Низкотемпературные тепловые обработки стекла № 55 при 650—700° приводят к понижению электрического сопротивления по сравнению с исходным стеклом ($\rho_v = 1 \cdot 10^{11}$ ом · см при 350° у исходного стекла, $\rho_v = 5 \cdot 10^{10}$ ом · см при 350° у стекла, прошедшего термообработку при 700°). Увеличение электропроводности в продуктах низкотемпературной обра-

болки стекла может быть вызвано повышением концентрации щелочного окисла (5 мол.%) в остаточной стекловидной фазе. Рентгенофазовым анализом (рис. 2, *в*, *г*) установлено выпадение первой кристаллической фазы пироксена (3,36; 2,92; 2,53, 2,34; 2,15; 2,01; 1,83; 1,50 Å) и небольшого количества флюорита (1,93; 1,64 Å) [6]. Обеднение стекловидной фазы катионами Ca²⁺ и Mg²⁺ вследствие выпадения указанной кристаллической фазы приводит к увеличению концентрации щелочного окисла и окиси алюминия, что может привести к появлению щелочной проводимости в остаточной стекловидной фазе [2].

При повышении температуры тепловой обработки до 700— 850° наблюдается рост электросопротивления стекла ($\rho_v = 1, 1 \cdot 10^{11}$ ом · см при 350° у образцов, прошедших термообработку при 850°). Увеличение сопротивления может быть вызвано уменьшением общего количества стекловидной фазы и обеднением ее Na₂O, которая встраивается в решетку твердого раствора пироксена (диопсида и жадеита) (рис. 2, 3).

При 950—1100° в продуктах термообработки стекла электропроводность повышается (рис. 3, г), что вызвано увеличением стекловидной фазы (рис. 1, *м* — *о*), «кристаллохимической разборкой» [7] и «дисперсионным распадом» [9, 10] твердого раствора моноклинных пироксенов (рис. 2, *л* — *н*) с образованием диопсидовой фазы и обогащением стекловидной фазы катионами Na⁺.

Полученные нами данные были положены в основу для разработки оптимального режима ситаллизации состава № 55. На основании структурных изменений, происходящих в процессе термообработки (рис. 1), фазовых превращений (рис. 2) и характера изменений свойств продуктов кристаллизации стекла № 55 (рис. 3), нами принята первая ступень термообработки 650°, вторая ступень — 850 и 900°.

Следовало установить длительность выдержки на первой и второй ступенях термообработки стекла. Для выяснения этого вопроса прослеживалось изменение плотности (рис. 4), прочности на изгиб, микротвердости, модуля Юнга (рис. 5) и электрических свойств (рис. 6) в зависимости от фактора времени при постоянной температуре выдержки. Скорость подъема температуры до первой ступени термообработки составляла 50°/ч.

Как видно из рис. 4, плотность при 650° изменяется только в течение первого часа, в дальнейшем она остается постоянной. На основании этого длительность первой ступени термообработки принята 1 ч. Аналогичные выводы были сделаны в работах [3—5].

Нагрев стекла до температуры второй ступени термообработки (850 и 900°) производился со скоростью 90°/ч. Данная скорость нагрева была выбрана для того, чтобы исключить деформацию изделий во время ситаллизации [1]. Образцы исходного стекла подвергались двухступенчатой термообработке. Температура 650° и продолжительность выдержки 1 ч на первой ступени термообработки были одинаковыми для



Рис. 4. Изменение плотности стекла № 55 в зависимости от продолжительности выдержки при температурах:

1-650°; 2-850°; 3-900°.

всех режимов ситаллизации. Продолжительность выдержки при 850 и 900° принимались 1, 2, 3, 4, 5 ч. Интенсивное увеличение плотности образцов в процессе термообработки при 850° происходит при увеличении длительности выдержки до 4 ч, дальнейшее увеличение продолжительности выдержки до лишь незначительно меняет плотность ситалла от 2,640 г/см³ (время выдержки 4 ч) до 2,644 г/см³ (время выдержки 5 ч) (рис. 4).

В процессе термообработки при 900° плотность повышается от 2,614 г/см³ до 2,646 г/см³ в течение 3 ч. Дальнейшее увсличение времени выдержки при 900° до 4,5 ч практически не изменяет плотность (рис. 4).

Правильность выбранного режима проверялась по изменению и других свойств продуктов кристаллизации стекла (рис. 4, 5). Из рис. 5 видно, что микротвердость и предел прочности при изгибе растут с увеличением времени выдержки на второй ступени термообработки до 3 ч, в дальнейшем значения этих величин остаются почти без изменения. Увеличение электрического сопротивления и уменьшение tg δ происходит при выдержке до 3 ч. Уменьшение угла диэлектрических потерь можно объяснить упрочнением решетки материала после ситаллизации и соответственным падением доли ионных релаксационных потерь [8]. Дальнейшее увеличение выдержки





1- « макротвердость; 3- модуль Юнга.

на второй ступени термообработки до 5 ч приводит к некоторому увеличению электропроводности. (рис. 6). Это может быть вызвано наступлением при этих условиях процессов «кристаллохимической разборки» [7] твердого раствора моноклинных пироксенов и их «дисперсионным распадом» [9, 10], а также увеличением количества стеклообразной фазы, обогащенной щелочным катионом.

На дифрактограммах образцов, прошедших термообработку при 900° в течение 5 ч, межплоскостные расстояния выкристаллизовавшейся кристаллической фазы приближаются к межплоскостным расстояниям чистого диопсида (рис. 2, и).

Таким образом, данные по исследованию структурных превращений, физико-механических и электрических свойств продуктов кристаллизации стекла № 55 показывают, что максимальные значения электрических и физико-механических свойств имеют образцы, прошедшие двухступенчатую термообработку (выдержка при 650°—1 и и при 900°—3 и).

Свойства лабораторных образцов, полученных при указаниом режиме ситаллизации, приведены в табл. 1.

Специально проведенным исследованием на аналогичном составе стекла нами [4, 11] было показано, что диопсидоподобные группировки, образующиеся в процессе динамического нагревания шихты, сохраняют свой ближний порядок в расплаве и охлажденном стекле, а в продуктах кристаллизации



Рис. 6. Зависимость электрических свойств стекла № 55 от продолжительности выдержки при 900°: $I - \rho_{a_1} (t - 350^\circ); 2 - \lg \delta (f - 10^6, t - 20^\circ); 3 - \varepsilon (f - 10^6, t - 20^\circ).$

стекла выделяется диопсидоподобная фаза, непрерывно изменяющаяся в зависимости от условий термической обработки стекла.

Стремление к формированию диопсидоподобной фазы в шихте, расплаве и кристаллизующемся стекле объясняется, по-видимому, отсутствием принципиальной разницы в структурах жидкого и твердого состояния силикатов, на которую указывал Н. В. Белов [12—19].

В области температур плавления в расплаве находятся координационные группировки различной степени ковалентности связей, полимеризации и диссоциации в зависимости от состава и температурного состояния системы [20]. При на гревании силикатных расплавов даже выше температуры ликвидуса в них сохраняются характерные для кристаллических

Свойства Единица измерени	Единица	Значения	
	измерения	стекло	ситалл
Коэффициент линейного термического	_	1	
расширения (20—400°) ·10 ⁻⁷ Термостойкость	1/град °С	78,03 170	77,07 350
Температура деформации под нагруз- кой	°C	660	
Удельное электрическое сопротивле-			
$t = 350^{\circ}$ $t = 150^{\circ}$ $(f = 100^{\circ})$	ОМ • СМ ОМ • СМ	1 · 10 ¹¹ 9,8 · 10 ¹⁴	2,5 · 10 ¹¹ 1 · 10 ¹⁵
$tg \delta \begin{cases} J = 10^{\circ} 2d \\ t = 20^{\circ} \end{cases}$ Пробивное напряжение Пналектринская постоянная при	$\kappa_{\mathcal{B}}/\mathcal{MM}^2$	$30 \cdot 10^{-4}$	12·10 ⁴ 35,4
$\begin{cases} f = 10^{6} \\ \cdot \\ t = 20^{\circ} \end{cases}$	-	6,44	6,45
Удельный вес Водопоглошение	г/см ³ %	2,53	2,64
Микротвердость (нагрузка 100 г) Предел прочности при сжатии Предел прочности при сжатии	КГ/ММ ² КГ/СМ ²	660 2445	860,2 9770
изгибе Модуль упругости Удельная ударная вязкость Потери в весе при одночасовом ки-	кг/см² кг/см² · 105 кг/см/см²	1230 8,0 1,7	3200 12,0 3,5
пячении порошка в реагенте: водоустойчивость солоустойчивость (2 N раствор	%	0,2	0,01
Na₂CO₃) кислотоустойчивость (20,24% HCl).	% %	0,5 2,15	0,1 5 0,30

Табл. 1. Свойств.	і лабораторных	образцов
-------------------	----------------	----------

силикатов координационные комплексы различной степени диссоциации, расположенные вокруг катионов-модификаторов, связанные с кислородом преимущественно ионными связями. Таким образом, в расплаве заложены предпосылки для его кристаллизации.

Образование и устойчивое состояние диопсидоподобной фазы на разных стадиях процесса удовлетворительно объясняется с кристаллохимических позиций Н. В. Белова [12—19]. При кристаллизации основных расплавов в первую очередь выделяются окислы магния и кальция, характеризующиеся высокими температурами плавления (2800 и 1580° соответственно). Они выкристаллизовываются независимо друг от друга из-за явной несоизмеримости (2,8 и 3,8 Å соответственно) кислородных октаэдров в виде периклаза и извести.

Далее, по мере снижения температуры, к ним присоеди-

ияются гибкие и прочные Si-тетраэдры в различных формах, диктуемых факторами соизмеримости, в виде одиночных тетраэдров или цепочек различных видов и, в частности, в инде пироксенового мотива [SiO₂]⁴—. Облик кремнекислородных радикалов, их многообразные мотивы зависят от геометрии октаэдрических цепей, создаваемых крупными катионами Ca²⁺ и Na⁺. Кремнеземные группировки в силу своей инертпости приспосабливаются к группировкам, образуемым крупными катионами, которые являются основным «формофактором», создающим .структуру.

Октаэдры крупных катионов Ca²⁺ и Na⁺ несоизмеримы с ребрами Si-тетраэдров (3,8 Å против 2,6 Å), поэтому в процессе комплексной структурной перестройки основной строи-тельной силикатной единицей вместо [Si₂O₆] становится более крупная группа [Si₂O₇] размером 4—4,2 А. В результате этого цепочки Si-тетраэдров выпрямляются и образуют структурный мотив из диортогрупп [Si2O7].

Октаэдры мелких катионов (Mg²⁺ и Al³⁺), обладающие соизмеримыми размерами (2,7 и 2,8 Å) с ребрами Si-тетраэдров (2,55-2,7 Å), плотно упаковываются друг с другом. Наиболее плотная упаковка достигается при чередовании цепей октаэдров и тетраэдров [12, 13]. Также катионы магния четверной координации могут образовывать группировки Si - O - Mg, которые хорошо соизмеримы с Si-тетраэдрами.

Возникновение и развитие таких образований протекает значительно легче, чем каркасных или других сложных структур. Поэтому пироксены, обладающие цепочечной структурой простого кристаллографического мотива, стремятся к созданию различных конденсированных структурных групп на разных стадиях процесса стекло- и кристаллообразования, что и обусловливает изменение свойств продуктов кристаллизации стекла.

Литература

1. Н. М. Павлушкин. Основы получения ситаллов, ч. 1 и 2. М., 1967. 2. З. И. Говорушко. Автореф. дисс. Минск, БПИ, 1967. 3. З. Н. Шалимо. Автореф. дисс. Минск, БПИ, 1965.

4. М. И. Кузьменков. Автореф. дисс. Минск, БПИ, 1967.

5. В. Н. Яглов. Автореф. дисс. Минск, БПИ, 1966. 6. Index to the X-Ray Powder Data Till. ASTM, 1962.

7. В. Эйтель. Физическая химия силикатов. М. – Л., 1962.

8. О. В. Мазурин. Электрические свойства стекла, вып. 2. Л., 1962.

9. В. С. Хотимченко. Автореф. дисс. Л., 1966.

- 10. И. А. Торопов, В. С. Хотимченко. Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1966, т. 2, № 5, стр. 907.
- 11. Л. Жинина и др. Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1968, т. 4, № 11. стр. 2040; 1970, т. 6, № 1, стр. 164. 12. Н. В. Белов. Журнал ВХО, 1958, т. 3, № 1—3, стр. 46.
- 13. Н. В. Белов. Тр. VI совещания по эксперим. и техн. минералогии и петрографии. М., 1962, стр. 7.
- 14. Н. В. Белов. Структурная химия, ч. 1. М., 1960, стр. 39.
- 15. Н. В. Белов. Минералогический сб. Львовского геол. об-ва, 1964, № 3, стр. 13.
- 16. Н. В. Белов. Строение стекла. М., 1955, стр. 344.
- 17. Н. В. Белов. В сб.: Стеклообразное состояние. М.- Л., 1960, стр. 91, 524.
- 18. Н. В. Белов. Кристаллохимия силикатов с крупными катионами. М., 1961.
- 19. Н. В. Белов. Структура ионных кристаллов. М., 1947.
- 20. О. В. Есин, В. П. Гольд. Физическая химня пирометаллургических процессов, ч. 2. М., 1966, стр. 81.