

Н. М. Бобкова, В. И. Русак, Л. Г. Дащинский

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ



При нагревании сложных стекол в первую очередь наблюдается выпадение метастабильных кристаллических соединений или промежуточных фаз, которые исчезают при дальнейшем нагревании, переходя в равновесные кристаллические соединения или фазы.

По мнению В. Н. Филиповича [1, 2], первой выпадает из стекла та кристаллическая фаза, для которой скорость зарождения кристаллов наибольшая, т. е. на пути образования критического зародыша новой фазы преодолеваются наименьшие энергетические барьеры. Зародыши этой кристаллической фазы наиболее легко получают из стекла путем диффузионных перемещений атомов и дальнейшего структурного упорядочения при относительно низких температурах кристаллизации.

В процессе ситаллизации стекла все основные свойства его зависят как от соотношения между остаточной стекловидной и выпавшей кристаллической фазами, так и от их химического состава.

Свойства стеклокристаллического материала определяются в основном свойствами выпадающей кристаллической фазы, поскольку по своему содержанию в ситалле она значительно превышает стекловидную. Поэтому представляло интерес исследовать механизм кристаллизации опытных стекол, установить количество и природу выпадающих фаз.

Исследовались две серии стекол в системе $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{BaO} - \text{TiO}_2$ (содержание $\text{TiO}_2 - 10$ мол.%) с различным соотношением двухвалентных окислов: в составе № 65 отношение $\frac{\text{BaO}}{\text{MgO}} = \frac{1}{6}$, а в составе № 98 — примерно 1 : 1. Содержание остальных компонентов в этих составах одинаково.

Исследуемые стекла варились в кварцевых тиглях емкостью 1 л в лабораторной газовой печи при 1500° с выдержкой в течение 2 ч. Режим варки — окислительный. Для составле-

ния шихт использовались химически чистые реактивы. Предварительному отжигу стекла не подвергались. Кристаллизацию опытных стекол проводили в электрической печи при первичной термообработке в интервале 700—850° в течение 4 ч и вторичной — в интервале 1050—1200° в течение 1 ч. Рентгенофазовый анализ термически обработанных образцов производился на рентгеновском аппарате УРС-50И.

На рис. 1 показаны результаты рентгенофазового анализа продуктов одноступенчатой кристаллизации стекла при температурах 820—1200° в течение 4 ч. При термообработке в температурном интервале 700—830° кристаллической фазы не обнаруживается. Рентгеноструктурные исследования закристаллизованных образцов по одноступенчатому режиму стекла № 65 показали, что первичной кристаллической фазой, выделяющейся при температуре 835—850° (выдержка — 4 ч), являются алюмомагниево-титанаты $4(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$ и $(\text{MgO} \cdot 2\text{TiO}_2)(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2)$, частично образующие между собой твердые растворы.

С повышением температуры термообработки стекол до 1150° вид кристаллической фазы не изменяется, но зато усиливается интенсивность рентгеновских линий, что свидетельствует о количественном увеличении ее. При температуре 1150° в стекле достигается максимальное содержание алюмомагниево-титанатов и одновременно из остаточной стеклофазы выкристаллизовывается в небольшом количестве цельзиан — $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$.

У стекла № 98 характер одноступенчатой кристаллизации несколько отличается от предыдущего. При термообработке в температурном интервале 700—880° кристаллической фазы также не обнаруживается. При 890° появляется в качестве первичной кристаллической фазы гексацельзиан (высокотемпературный).

До 1050° фазовый состав практически остается неизменным. Интенсивность отдельных линий гексацельзиана при этом увеличивается незначительно. При температуре 1050° выпадает вторая кристаллическая фаза — рутил. Термообработка при температурах от 1050 до 1200° не приводит к существенному изменению состава кристаллических фаз, соотношение между гексацельзианом и рутилом не меняется.

На рис. 2 показаны результаты исследования двухступенчатой кристаллизации стекол № 65 и 98 при изменении температурного режима первичной и постоянной вторичной термообработках. В этом случае для стекла № 65, кроме алюмомагниево-титанатов, установлено еще и образование рутила

и, по-видимому, небольшого количества целъзиана. Рутил появляется лишь при повышении первичной термообработки до 820° , т. е. двухступенчатая обработка стекла № 65 оказывает некоторое влияние на состав вторичной кристаллической фазы.

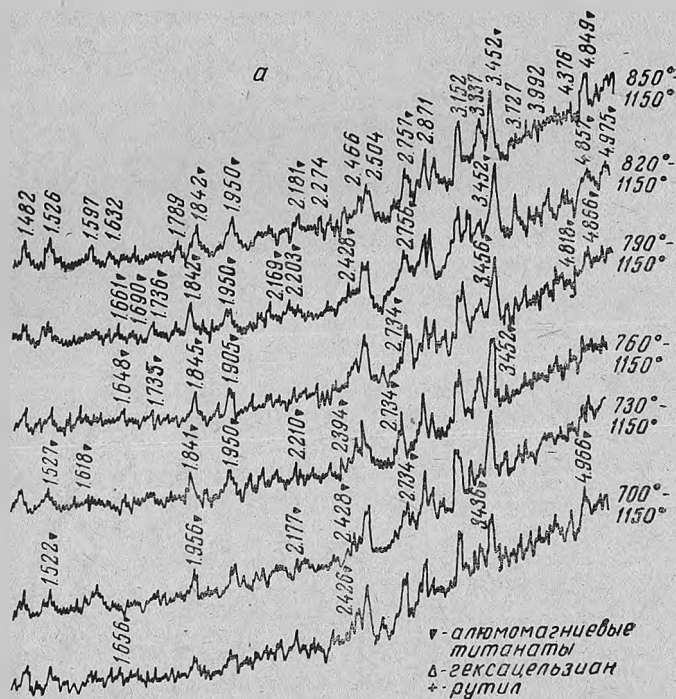
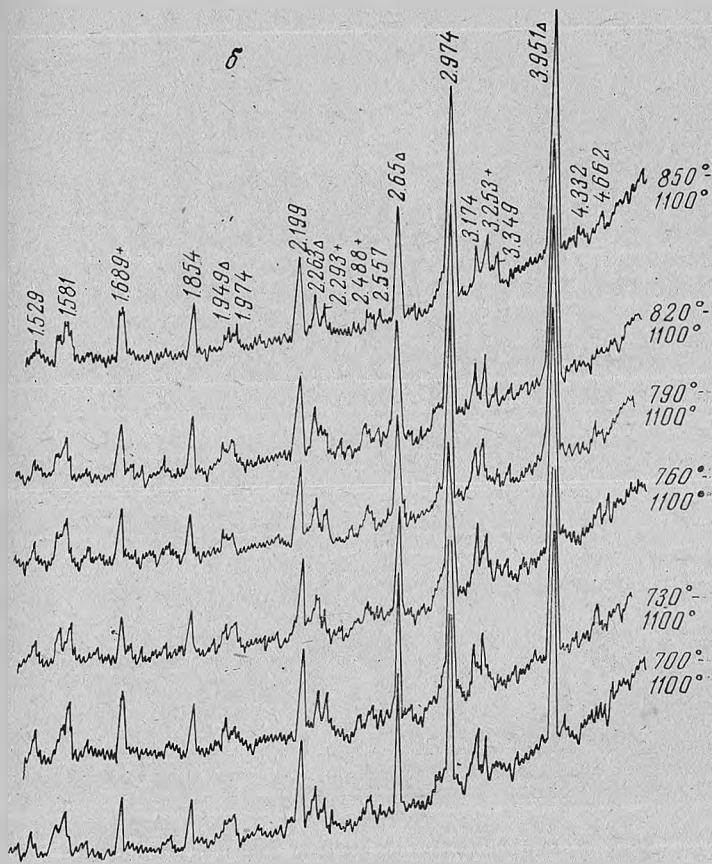


Рис. 2. Рентгенограммы стекол, подвергнутых двухступенчатому режиму первичной и постоянной вторичной термообработки — состав № 65;

Для стекла № 98 состав кристаллической фазы при двухступенчатой обработке с изменением температурного режима первичной термообработки практически остается тем же, что и в первом случае, — установлено выпадение гексацельзиана и рутила. Следовательно, закономерности кристаллизации стекол № 65 и 98 в значительной степени отличаются друг от дру-

га, несмотря на близость их химического состава, и определяются соотношением BaO и MgO .

На рис. 3 приведены рентгенограммы стекол № 65 и 98, полученные при изменении режима вторичной и постоянной/первичной термообработках. Для стекла № 65 при 1100° выпа-



чатой кристаллизации, при изменении температурного ках:

6 — состав № 98.

дает только одна кристаллическая фаза — алюмомагниевого титаната. С повышением температуры вторичной термообработки до 1150 и 1200° дополнительно появляется гексацельзиан. Стекло № 98 и в этом случае обнаруживает постоянство в составе фаз. Установлено образование гексацельзиана и рутила. Режим термообработки влияет лишь на количественный состав фаз.

Таким образом, сопоставление кристаллических фаз, выпадающих при кристаллизации стекол № 65 и 98, приводит к выводу, что характер их зависит от соотношения ВаО и MgO (при одинаковом суммарном содержании их). Режим термообработки не влияет на состав первичной кристаллической

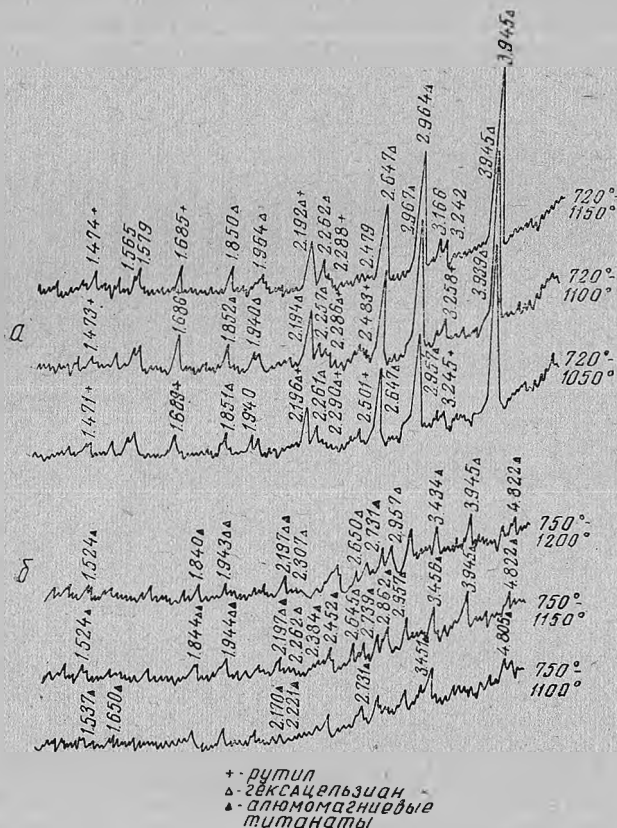


Рис. 3. Рентгенограммы стекол, подвергнутых двухступенчатой кристаллизации, при изменении температурного режима вторичной и постоянной первичной термообработках:

а — состав № 65; б — состав № 98.

фазы, но оказывает влияние на условия образования вторичной фазы, что обуславливает их различное количественное соотношение.

Образования метастабильных или промежуточных кристаллических фаз не установлено. Титансодержащая фаза

(рутил) не является первичной кристаллической фазой и вряд ли способствует эпитаксиальному зарождению кристаллов.

Литература

1. А. М. Калинина, В. Н. Филипович. Изв. АН СССР, сер. хим., 1965, № 2, стр. 221—231.
2. В. Н. Филипович. В сб.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л., 1965, стр. 30—43.