

Н. М. Бобкова, В. Н. Шарай, Н. С. Заволокин

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ В ПРИСУТСТВИИ PbO И TiO_2

В процессе ситаллизации стекла все основные свойства его претерпевают существенные изменения. Характер этих изменений зависит как от соотношения между остаточной стекловидной и выпавшей кристаллической фазами, так и от их химического состава. В большинстве случаев свойства закристаллизованного материала определяются свойствами выпадающей кристаллической фазы, поскольку по своему содержанию в ситалле она значительно превышает стекловидную. Поэтому получение ситаллов с заданными свойствами невозможно без тщательного исследования механизма ситаллизации и идентификации выпадающих кристаллических фаз.

Установление действия стимулятора кристаллизации и разработка режимов ситаллизации опытных стекол, относящихся к полю анортита системы, сопровождалось последовательным изучением механизма зарождения и формирования кристаллических фаз в исследуемой системе с помощью электронной микроскопии (ЭМ-7), рентгенофазового анализа (УРС-50И) и оптической микроскопии с использованием данных о изменении свойств материала в зависимости от степени его закристаллизованности.

Для выяснения влияния двуокиси титана на формирование структуры стекол проведена одновременная варка стекол, составы которых отличались только добавкой двуокиси титана (в состав одной шихты было введено 12 г TiO_2 на 100 г стекла). В результате варки получены прозрачные осветленные стекла, отличающиеся только окраской.

Исследование в электронном микроскопе (рис. 1) показало, что стекло с добавкой стимулятора кристаллизации значительно отличается по своей структуре от стекла, не имеющего двуокиси титана. В исходном стекле (без TiO_2) наблюдается наличие ликвационных неоднородностей размером 0,5—0,3 мк. При введении двуокиси титана количество ликвационных капель резко возрастает, при этом размеры их сокращаются

до 0,1 мк. По более четкой оформленности этих капель можно предположить, что поверхностное натяжение в них гораздо большее по сравнению с неоднородностями в исходном стекле. Отсюда следует, что и химический состав капель в первом и втором случаях неодинаков.

Увеличение поверхностного натяжения и образование многочисленных ликвационных капель позволяет предполагать, что титансодержащие стекла отличаются избытком поверхностной энергии по сравнению с исходным стеклом [1, 2].

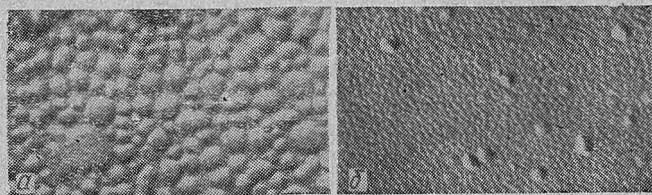


Рис. 1. Структура стекла № 77:

a — без TiO_2 ; *b* — после введения TiO_2 .

Очевидно, это и способствует активной (объемной) кристаллизации, так как при этом уменьшается энергия активации процесса [3—5]. Само явление ликвации, очевидно, связано с тем, что сила поля катиона Ti^{4+} близка к силе поля Si^{4+} .

На рис. 2 и 3 показаны результаты электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа продуктов одноступенчатой кристаллизации стекла состава 77, содержащего 7,5 мол. % PbO при температурах 600—1200°. В зоне температур 650—760° электронная микроскопия обнаруживает существенные изменения в структуре стекла, проявляющиеся в слиянии ликвационных капель и образовании комплексов неоднородностей. Рентгеноструктурный анализ при этом не обнаруживает каких-либо кристаллообразований. Размеры микрон неоднородностей — 0,3—0,5 мк.

В зоне температур 830—850° электронная микроскопия показывает еще большее укрупнение неоднородностей. На микрофотографиях отчетливо видны сформировавшиеся комплексы их, а на рентгенограммах появляются слабые пики, по которым еще трудно расшифровать фазу.

В результате кристаллизации в зоне 950° на микрофотографиях наблюдаются кристаллоподобные агрегаты с еще нечетким оформлением плоскостей и граней. В этом случае рентгенографически проявляется наличие кристаллических фаз, хотя максимумы на кривых невелики.

В зоне температуры 1100° электронная микроскопия проявляет наличие вполне оформленных кристаллов, а на рентгенофазовых кривых появляются четкие пики, соответствующие сфену и анортиту. Опережающего формирования какой-либо из этих фаз не обнаружено.

При 1150° выпадают более крупные кристаллы. Рентгенография отмечает наличие тех же кристаллических фаз, что и при 1100° . Роста интенсивности линий на кривой рентгеноструктурного анализа не наблюдается. Очевидно, количественного роста кристаллической фазы при данных условиях не происходит. В зоне кристаллизации $1180\text{—}1200^{\circ}$ электронной микроскопией фиксируется как наличие крупных редких кристаллов, так и сохранение значительного количества стекловидной фазы с неоднородностями в виде ликвационных капель. Рентгенофазовый анализ регистрирует наличие преимущественно анортитовой фазы.

Сравнение результатов рентгенофазового исследования продуктов одноступенчатой кристаллизации в различных температурных зонах с рентгенограммой синтетического анортита, полученного методом кристаллизации стекла стехиометрического состава, которое синтезировано нами для сравнения, позволяет установить, что в зонах кристаллизации до 1150° в опытных стеклах формирование фаз сфена и анортита происходит одновременно, но с количественным преимуществом анортита.

В зонах более высоких температур четко проявляется формирование только анортитовой фазы. Пики, соответствующие сфену (например, 2,98; 2,59; 2,05), не появляются выше зоны 1150° . После предкристаллизационной термообработки при $680\text{—}720^{\circ}$ в течение 4 ч наблюдается постепенный рост капель и слияние их в крупные агрегаты (рис. 4). Рентгеноструктурный анализ показывает отсутствие в таком материале кристаллообразований. Практически стекло сохраняет

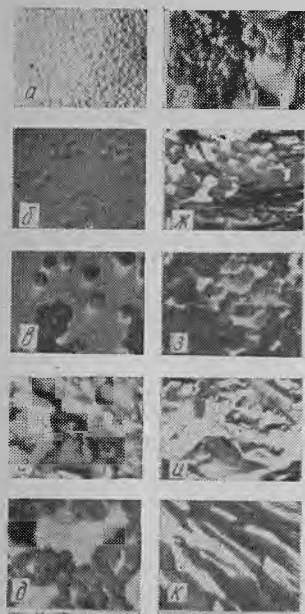


Рис. 2. Структура стекла № 77 при одноступенчатой кристаллизации в течение 4 ч с термообработкой при: а — без термообработки; б — 760° ; в — 800° ; г — 840° ; д — 860° ; е — 900° ; ж — 940° ; з — 980° ; и — 1020° ; к — 1050° .

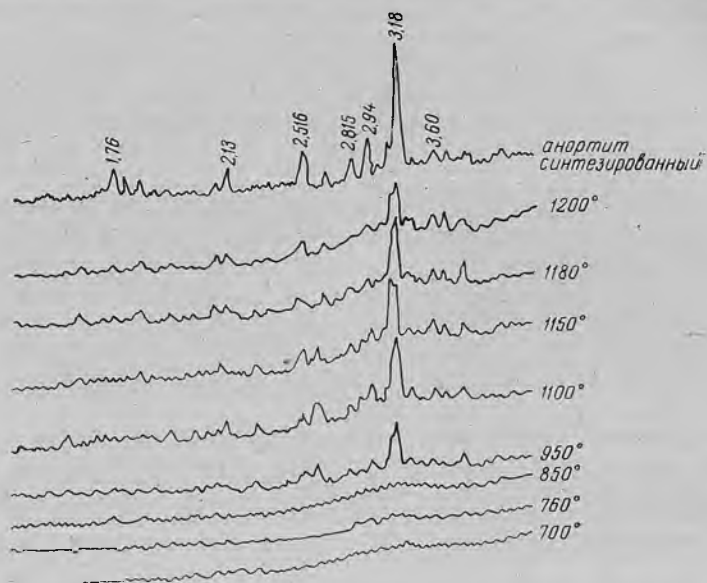


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов одноступенчатой кристаллизации стекла состава № 77.

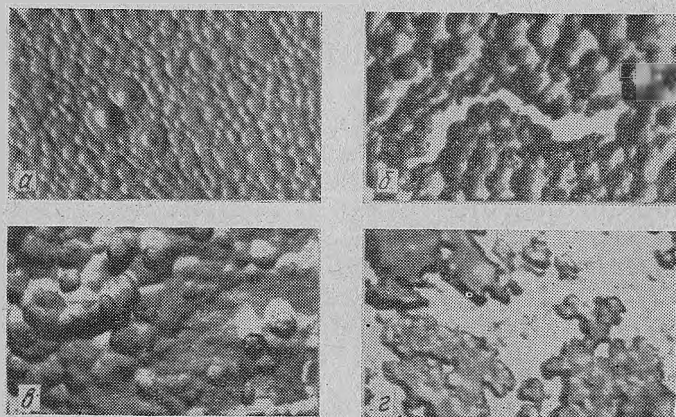


Рис. 4. Электронные микрофотографии стекол:
 а — до термообработки; б — после термообработки при 680° , 4 ч; в — после термообработки 720° , 4 ч; г — после термообработки 760° , 4 ч.

прозрачность при 680 и 720°, а при 760° заметно темнеет вследствие восстановления титана.

В результате проведения второй термообработки при температурах 950, 1000 и 1050° в течение 1 ч на электронномикроскопических снимках появляются четко оформленные равномерно распределенные кристаллы: игольчатые при 950° и узкопризматические при 1000 и 1050°. Пики на рентгенограммах соответствуют анортиту. Четко выраженное образование

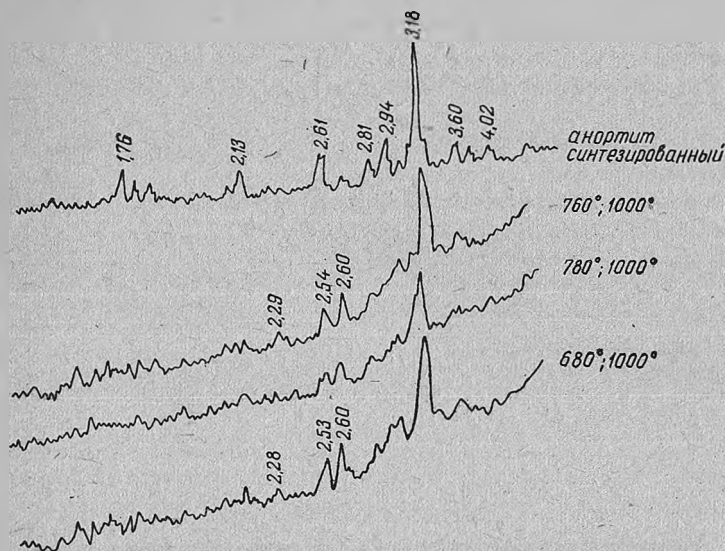


Рис. 5. Рентгенограммы продуктов двухступенчатой кристаллизации стекла № 77.

сфена, наблюдаемое, хотя и в небольшом количестве, при одноступенчатой кристаллизации, в случае двухступенчатой кристаллизации рентгенографически обнаруживается значительно слабее (рис. 5 и 6).

Структура ситалла, прошедшего оптимальный режим двухступенчатой термообработки (680°—4 ч и 980°—1 ч), отличается большой степенью однородности и состоит из большого количества призматических, узкопризматических или игольчатых кристаллов анортита и сфена, сцементированных стекловидной фазой.

Как показали измерения механических свойств полученного ситалла, в этом случае получается максимальная прочность. По-видимому, в данном случае достигается оптимальное соотношение между кристаллической и цементирующей

стекловидной фазой. Ускоренный рост кристаллов способствует появлению дефектов как в самих кристаллах, так и в стеклообразной фазе (например, механических напряжений), благодаря чему прочность образцов при более высоких температурах термообработки резко падает.

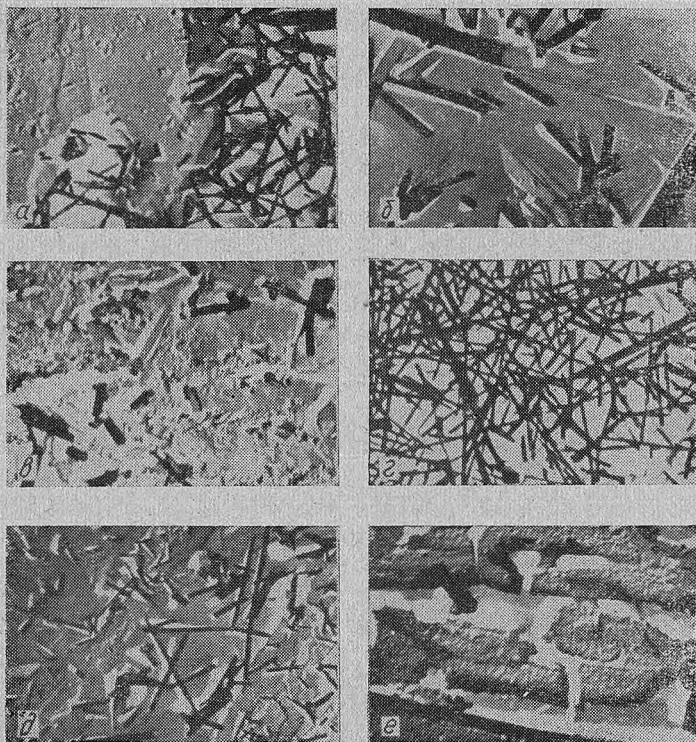


Рис. 6. Электронные микрофотографии стекла № 77 после двух-
ступенчатой кристаллизации по различным режимам.

Наблюдая за последовательностью формирования и выпадения кристаллических фаз с помощью электронного микроскопа и рентгеноструктурного анализа, можно сделать вывод, что решающее влияние на процессы кристаллизации опытных стекол оказывает предшествующая ликвация. При термической обработке процессы кристаллизации начинаются с перегруппировки ликвационных капель и постепенного роста степени упорядоченности структуры образовавшихся неоднородностей или агрегатов вплоть до образования кристалличе-

ской решетки. При кристаллизации опытных стекол наблюдается выпадение двух кристаллических фаз: анортита (резко преобладающая фаза) и сфена. Свинцоводержащей фазы не обнаруживается. Анортит и сфен формируются одновременно. Опережающего выпадения какой-либо из фаз не установлено.

Кристаллизация опытных стекол изучалась также с помощью оптического микроскопа МИН-5. Петрографическое исследование проводилось как на тонких шлифах, так и методом иммерсии. Дополнительно к имеющимся образцам, прошедшим двухступенчатую термообработку и имеющим тонкую объемную кристаллизацию, были получены образцы с крупнокристаллической структурой методом медленного охлаждения стекломассы от 1500 до 400° в течение суток. Такой режим охлаждения позволил получить достаточно крупную кристаллизацию в виде сферолитов диаметром 7—10 мм.

Образцы первого и второго вариантов режимов кристаллизации резко различались между собой по структурным особенностям, но имели в основном один и тот же фазовый состав. Крупно закристаллизованный материал внешне представлял собой желтоватую, сплошь закристаллизованную массу, состоящую из сноподобных сферолитовых образований. Под микроскопом и в этом случае отчетливо видны иглы титанодержащего компонента с высоким показателем преломления и большим двупреломлением, с косым угасанием. Такие иглы расположены на фоне кристаллов анортита и часто ориентированы одинаково с последним. Количество титанодержащей фазы составляет примерно 10—15% всей массы. Анортит представлен узкопризматическими кристаллами с обычными для него оптическими свойствами.

В кристаллическом агрегате заметно присутствие стекла в виде тонких прослоек. Показатель преломления его больше, чем у исходных незакристаллизованных стекол. Так, стекло составов № 65 и 77 имеют n соответственно 1,670 и 1,675, а стеклообразная часть их стеклокристаллических участков характеризуется показателем преломления, превышающим 1,690. Кристаллических фаз с содержанием свинца оптический микроскоп также не обнаруживает, поэтому можно считать, что PbO при кристаллизации остается в остаточной стеклообразной фазе, с чем, очевидно, и связано увеличение показателя преломления ее от 1,670 до более 1,690.

Образцы, прошедшие двухступенчатую термообработку, макроскопически представляют собой непрозрачную массу молочно-белого цвета, имеющую вид тонкокристаллических агрегатов. Во всех случаях в результате термообработок по

двухступенчатым режимам получается тонкокристаллическая структура. Наибольшие размеры отдельных игольчатых кристаллов составляют 3—4 мк. Количество их заметно увеличивается с повышением температуры кристаллизации.

По наличию мелких кристаллов с высоким двупреломлением, соответствующих титансодержащей фазе, а также по высокому преломлению всего стеклокристаллического агрегата и по обнаруженному в иммерсии анортиту можно полагать, что фазовый состав при одноступенчатой кристаллизации остается таким же, как и при двухступенчатой. Результаты исследования кристаллизации в оптическом микроскопе подтверждают возможность различными термообработками изменять морфологию кристаллов, формирующих структуру стеклокристаллического материала. При этом более важную роль играет предкристаллизационная подготовка материала.

Для выяснения поведения окиси свинца в данных составах стекол и продуктах их кристаллизации была поставлена серия опытов по выщелачиваемости компонентов стекла и ситалла в кислотах.

Приготовленные порошки зернистостью 0,2—0,3 мм из стекол, прошедших первичную термообработку, и из закристаллизованных образцов, прошедших двухступенчатую кристаллизацию по ранее указанным режимам, подвергались кипячению в течение 0,5 ч в серной и азотной кислотах (концентрации 2N), после чего отделялся фильтрат. По уменьшению веса порошка рассчитывался процент общей выщелачиваемости материала в указанных кислотах. Полученный фильтрат подвергался химическому анализу на содержание в нем окислов, входящих в составы опытных стекол.

Азотная кислота позволяет получить в фильтрате растворимую соль $Pb(NO_3)_2$, по которой возможно установить выщелачиваемость PbO в отличие от нерастворимой $PbSO_4$. Определение в фильтрате окиси свинца представляло интерес для косвенного изучения поведения PbO при кристаллизации. Имелось в виду использовать известное свойство кислот легко растворять кристаллическую фазу (анортит) и более слабое действие их на стекловидную фазу [6].

Кривые изменения общей выщелачиваемости показывают, что азотная кислота менее агрессивна к данному составу стекла, чем серная. Потери веса при кипячении порошка исходного стекла в 2N азотной кислоте составляют 3,2%, тогда как при тех же условиях потери в 2N серной кислоте составляют 5%. В азотнокислых вытяжках обнаружено очень незначительное количество свинцового компонента, которое в пересчете на PbO составляет 2,8% от общих потерь для исходного

стекла и уменьшается по мере кристаллизации его. В фильтрате стекла, прошедшем первичную термообработку при 760° в течение 4 ч, PbO оказалось 1,63 вес. % от общих потерь. Данные по выщелачиваемости окиси свинца также позволяют предположить, что PbO не участвует в формировании кристаллической фазы, а полностью остается в стекловидной.

Результаты общей выщелачиваемости порошков стекла и закристаллизованных материалов в серной и азотной кислотах приводят к выводу, что действие кислот в большей степени распространяется на комплексы неоднородностей в стекле и на кристаллическую фазу в продуктах кристаллизации и в меньшей — на аморфную составляющую, т. е. стекловидную фазу.

Заниженные данные по содержанию в фильтрате SiO_2 , которой в случае растворения анортитовой фазы должно быть больше, можно объяснить тем, что при выщелачивании часть SiO_2 выделяется на зернах в виде кремнеземистой пленки и при фильтрации остается в виде нерастворимого остатка.

Потери в весе при выщелачиваемости увеличиваются по мере перехода стекла в ситалл. Причем это увеличение наблюдается уже при первичной термообработке, когда кристаллической фазы еще не обнаруживается. Следовательно, уже в ликвационных неоднородностях идет процесс перестройки структуры, приближающий их внутреннее строение к будущей кристаллической решетке.

График выщелачиваемости (рис. 7) закристаллизованных образцов показывает сравнительно одинаковое действие азотной и серной кислот на кристаллическую фазу. Очевидно, известная слабая устойчивость анортита к кислотам качественно проявляется и в стеклокристаллических материалах, а сравнительно небольшой процент потери закристаллизованного материала (до 10%) подтверждает преимущество ситалла перед кристаллическим анортитом, который практически растворяется в кислотах. Увеличение вымываемости компонентов соответствует увеличению количества кристаллической фазы, а уменьшение (изгибы на кривых потерь), очевидно, связано с ростом стекловидной составляющей, плохо растворимой в кислотах.

Выводы

Решающее влияние на процессы кристаллизации опытных составов стекол оказывает предшествующая ликвация, развитию которой способствует введение двуокиси титана.

Процессы кристаллизации при термической обработке

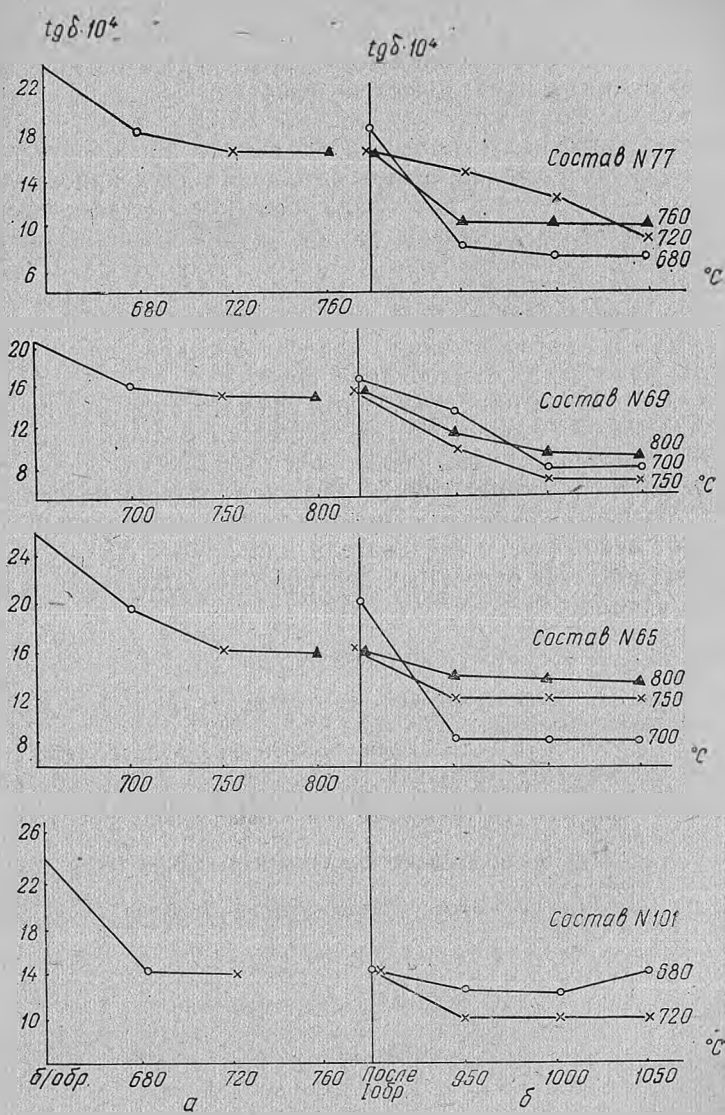


Рис. 7. Выщелачиваемость продуктов кристаллизации стекла № 77 в 2N HNO₃:

а — одноступенчатой; б — двухступенчатой.

начинаются с перегруппировки ликвационных капель и постепенного роста степени упорядоченности структуры образовавшихся микронеоднородностей в виде агрегатов вплоть до формирования кристаллической решетки.

В стеклах поля анортита системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ с добавками двуокиси титана и окиси свинца при кристаллизации происходит одновременное выпадение двух кристаллических фаз — анортита в преобладающем количестве и сфена в незначительном. Опережающего выпадения одной из фаз не установлено. Следовательно, титансодержащая фаза — сфен не является той подложкой, на которой кристаллизуется основная кристаллическая фаза — анортит. Окись свинца не участвует в формировании кристаллической фазы и полностью остается в стекловидной фазе.

Одновременная кристаллизация сфена и анортита показывает, что TiO_2 в данной системе является равноценным компонентом состава стекла, способным усилить ликвационные явления. В данном случае двуокись титана не является тонко диспергированным механическим включением, как отмечают некоторые исследователи для других систем стекол [7], и не образует отдельных центров кристаллизации в виде чистого рутила [8].

Литература

1. W. Vogel, K. Gerth. Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts. 1962, p. 11—22.
2. Н. А. Торопов. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1963, стр. 5.
3. В. Н. Филипович. Там же, стр. 9—23.
4. R. Roy. J. Amer. Ceram. Soc., 1960, Vol. 43, № 12, p. 670—671.
5. R. Roy. Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts, 1962, p. 39—46.
6. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1966, стр. 333—335.
7. Л. А. Жунина и др. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1963, стр. 178—180.
8. И. М. Бужинский и др. Там же, стр. 127—137.