

В. М. Ступенева, Н. Н. Ермоленко, И. Л. Раков

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ОБЩИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МАЛОЩЕЛОЧНЫХ И БЕСЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ

Структурное состояние любой системы, как известно, определяется правилом фаз. При установлении равновесия система рассматривается как имеющая в качестве неизвестных переменных температуру, давление и концентрацию компонентов. При синтезе ситаллов какого-либо характерного состава системы, если опыты ведутся при постоянном давлении, решающее влияние на их структуру будет оказывать температура.

Для изучения влияния температуры на структуру и свойства стекол были взяты состав 169/65 в системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—Na}_2\text{O}$, содержащий 1 г SnO_2 и 5 г фтора на 100 г стекла и состав 17/102 в системе $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—MgO}$.

Дифференциально-термический анализ показал, что стекло 169/65 характеризуется одним эндоэффектом при 660° и экзоэффектом при 950°C . На кривой ДТА стекла 17/102 имеется эндоэффект при 725° и два экзоэффекта при 900 и 1125°C .

Тщательно отобранные, без трещин и пузырей, кусочки стекла размером около 1 см и палочки длиной 8 см и диаметром 3—4 мм помещались в шахтную печь с программным управлением. Многоступенчатая термообработка начиналась при температуре эндотермического эффекта. Температура каждой последующей ступени термообработки отличалась от предыдущей на 30°C . После 4 часов выдержки часть образцов извлекалась из печи и помещалась на отжиг. Конечная ступень обработки соответствовала температуре максимума экзотермического пика на кривой ДТА.

Подъем температуры до первой ступени тепловой обработки осуществлялся со скоростью 250 град/час. Скорость подъема температуры от одной ступени термообработки к последующей составляла 1—2 град/мин. Весь цикл обработки длился в течение 70 часов.

Одноступенчатые режимы обработки проводились в этой же печи. Образцы готовились таким же образом. Использовалось стекло одной варки, чтобы исключить влияние теплового про-

лого на результаты опытов. Существенным отличием одноступенчатых режимов является то, что каждая ступень многоступенчатого режима выделялась в одноступенчатую термообработку.

Структурные изменения стекол после термообработки по обоим режимам исследовались с помощью электронного микроскопа ЭМ-7, рентгенофазового анализа, инфракрасной спектроскопии. Рентгенограммы были записаны при помощи дифрактометра УРС-50И. Излучение CuK , детектор-счетчик Гейгера. Идентификация продуктов кристаллизации велась по В. И. Михееву [233] и Американской картотеке [234]. Спектрограммы в инфракрасной части спектра снимались на спектрографе ИКС-14 А. Свойства образцов изучались по общепринятым методикам.

Как видно на рис 1, повышение температуры термообработки как по многоступенчатым, так и по одноступенчатым режимам, приводит сначала к увеличению характеристик плотности, микротвердости, температуры начала размягчения стекол, а затем к уменьшению показателей этих свойств, после чего наступает снова подъем кривых. Причем максимальный рост кривых наблюдается в температурных интервалах эндо- и экзоэффектов.

Структурные превращения в стеклах с постепенным увеличением температуры термообработки, по результатам рентгенофазового исследования, протекает следующим образом.

Для образцов состава 169/65, прошедших термическую обработку с последующим увеличением температуры до $660\text{--}690^\circ\text{C}$, получены рентгенограммы, характерные для стекла. На рентгенограмме стекла, прошедшего термообработку на конечной ступени при 750°C , обнаружены дифракционные линии соответствующие межплоскостным расстояниям, характерным для фторида кальция.

При дальнейшем увеличении температуры термообработки происходит выпадение основных кристаллических фаз альбита и анортита. Причем, на рентгенограммах наблюдается исчезновение одних и появление других линий и изменение их интенсивности с последующим увеличением температуры обработки, что следует объяснить образованием твердого раствора альбита и анортита и, возможно, каких-то других химических соединений полевошпатового характера.

Как показывают электронно-микроскопические исследования (рис. 2), исходное стекло неоднородно. Тепловая обработка образцов стекла при повышении температуры от 600 до 660°C приводит к исчезновению крупных неоднородностей и к некоторому макроупорядочиванию структуры образцов. При $660\text{--}690^\circ\text{C}$ электронный микроскоп фиксирует наличие мелких неоднородностей, равномерно распределенных по всему объему образцов.

При дальнейшем повышении температуры термообработки до $750\text{--}780^\circ\text{C}$ в стекле идет процесс новой дифференциации структуры, образование участков, содержащих фторид кальция, с одновременной кристаллизацией последнего и началом крис-

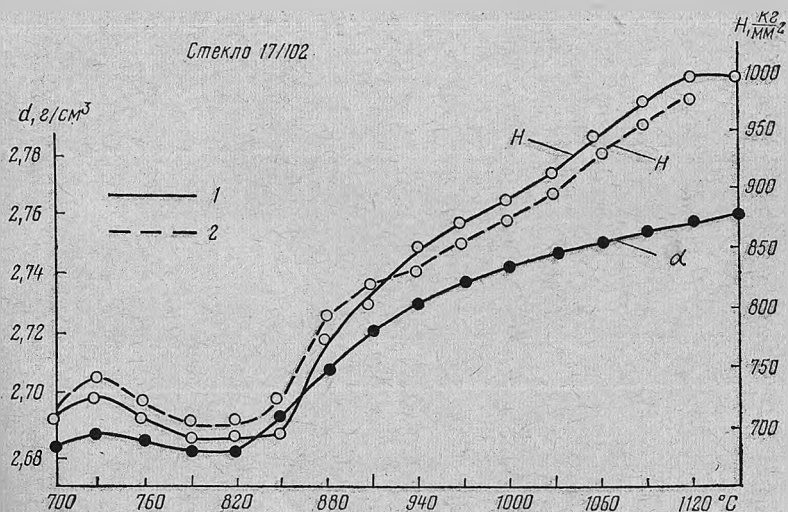
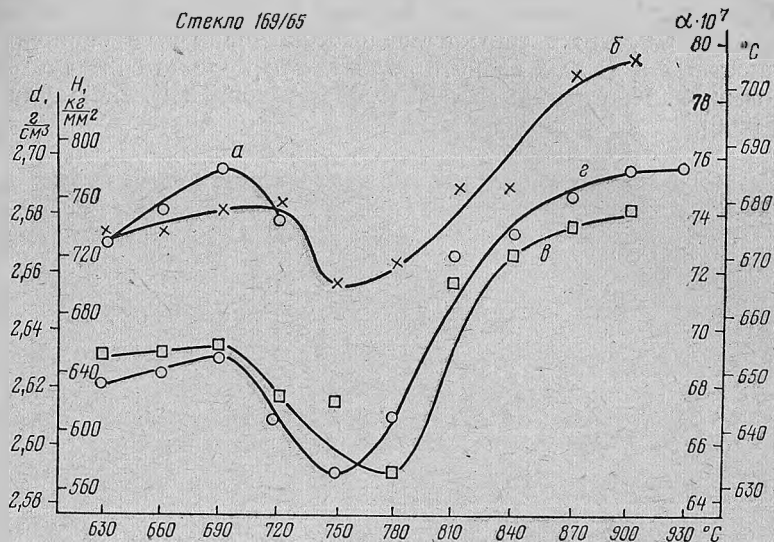


Рис. 1. Влияние температуры многоступенчатой (1) и одноступенчатых (2) термообработок на температуру начала размягчения (a), коэффициент теплового расширения (b), микротвердость (g) и плотность (z) стекол 169/65 и 17/102.

галликации основной кристаллической фазы на границах этих новых неоднородностей.

Возникновение новых неоднородностей в области температуры 720---780°C приводит к формированию структуры с ослабленными связями, что в свою очередь характеризуется снижением прочностных и других свойств стекол. Это хорошо согласуется с данными Ф. К. Алейникова, В. А. Парфенова и Р. Б. Паулавичуса [286].

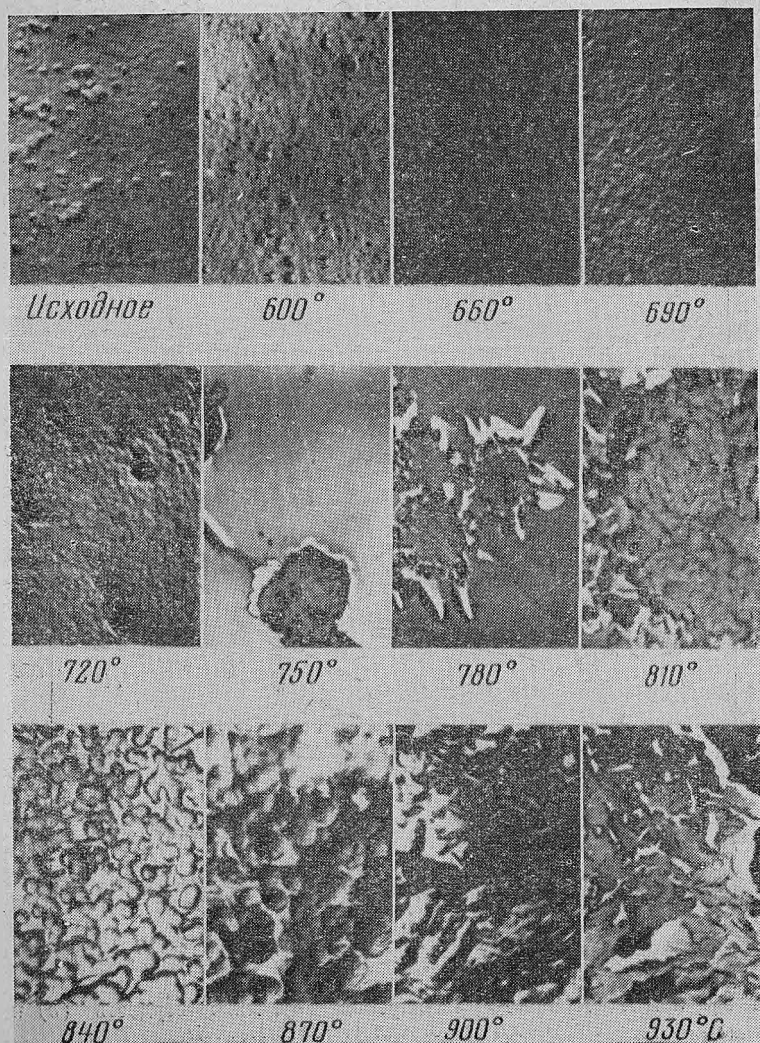


Рис. 2. Структура стекла 169/65, прошедшего последовательную многоступенчатую термообработку.

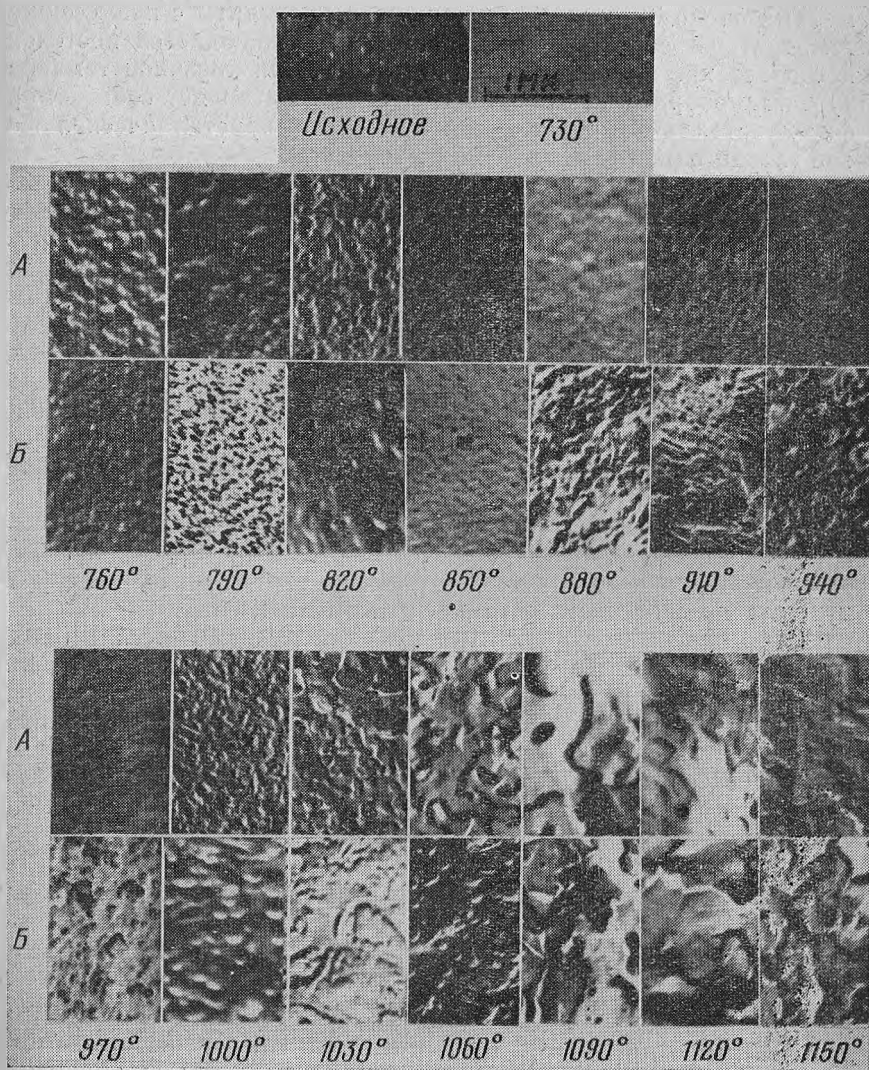


Рис. 3. Структура стекла 17/102, прошедшего термообработку по многоступенчатому (А) и одноступенчатым (Б) режимам.

Увеличение температуры термообработки выше 780°C приводит к кристаллизации основной кристаллической фазы и повышению свойств стеклокристаллического материала. Причем, выделяющиеся кристаллы сначала имеют форму сферолитов размерами около $0,5$ мк. Образовавшиеся сферолиты с повышением температуры обработки увеличиваются; наблюдается постепенное срастание кристаллов между собой. При конечной температуре термообработки 930°C , вся масса представляет собой аморфно-кристаллический материал с основной кристаллической фазой твердого раствора альбита с анортитом.

Результаты электронно-микроскопического исследования стекла 17/102 (рис. 3) показали, что исходное стекло обладает также неоднородной структурой. Рентгенограмма такого стекла не имеет дифракционных максимумов. Термообработка в области эндоэффекта при температуре 730°C приводит к заметным изменениям структуры. Исчезают высокотемпературные микронеднородности и появляются новые, низкотемпературные. Рентгенофазовый анализ не фиксирует в нем кристаллических образований. При повышении температуры термообработки по обоим режимам от 730 до 820°C эти низкотемпературные неоднородности увеличиваются в размерах с одновременным вероятным образованиями.

При повышении температуры термообработки по обоим граммам образцов, прошедших термообработку при 760 и 790°C , еще нет дифракционных максимумов, но уже заметно, что структура стекла претерпевает какие-то изменения.

При температуре обработки 820°C рентгенофазовый анализ фиксирует начало формирования кристаллических образований магнезиальных дититанатов, кварцеподобных твердых растворов и кристаллических новообразований, не поддающихся расшифровке. Размеры кристаллов очень малы. Внешний вид стекла не претерпевает заметных изменений. Сохраняется прозрачность и оттенок окраски образцов. Изменение структуры образцов подтверждается также изменением плотности и микротвердости (см. рис. 1).

С изменением температуры тепловых обработок изменяется и состав самих кристаллических образований. При температуре 850°C возникает новая поликристаллическая фаза с очень мелкой структурой. На рентгенограммах наблюдается смещение и исчезновение некоторых дифракционных максимумов и появление новых, по которым можно судить о наличии алюмомagneзиевых титанатов, магнезиальных титанатов и дититанатов, кварцеподобных твердых растворов и кристаллических новообразований, не поддающихся расшифровке.

На данном этапе исследования уже заметно некоторое отличие влияния многоступенчатого и одноступенчатых режимов обработки на характер кристаллизации изучаемого стекла. При повышении температуры термообработки по многоступенчатому

режиму первые пики с межплоскостными расстояниями кордиерита 2,871 и рутила 3,245 наблюдаются при 850 и 880°C, соответственно. При тепловых обработках по одноступенчатым режимам начало образования кордиерита и рутила происходит при более высоких температурах, а именно при 880 и 910°C.

Повышение температуры термообработки образцов по обоим режимам до 940, 970 и 1000°C приводит к аналогичному изменению их структуры. На электронно-микроскопических снимках видно, что повышение температуры термообработки образцов до 970°C сопровождается увеличением размеров кристаллов (см. рис. 3).

При увеличении температуры термообработки до 940, 970 и 1000°C наблюдается сначала смещение, затем исчезновение дифракционных максимумов, принадлежащих магнезиальным титанатам и кварцеподобным твердым растворам. Одновременно наблюдается непрерывное увеличение количества дифракционных максимумов, принадлежащих кордиериту при обработке стекла по многоступенчатому режиму и рутилу при обработке по одноступенчатым режимам. Магнезиальные дититанаты и алюмомагниево-титанаты, а также кристаллические новообразования, не поддающиеся расшифровке, претерпевают структурные изменения при более высокой температуре, в интервале 1000—1030°C. Параллельно идет образование и рост кристаллов кордиерита, рутила и в незначительном количестве — кристобалита.

Для более детального изучения наблюдаемого явления, протекающего при тепловой обработке в области 850, 940 и 1120°C, было проведено дополнительное исследование этих образцов методом инфракрасной спектроскопии [227], так как он является более чувствительным по сравнению с рентгенофазовым анализом.

Спектры пропускания исходного стекла имеют интенсивную полосу поглощения в области 9 и более слабые в области 9,94, 12, 13 и 13,29 мк. ИК-спектры этого стекла после термообработки имеют аналогичный характер, но на спектрах образцов, закристаллизованных по многоступенчатому режиму, полосы поглощения более четкие. Термообработки при 850°C приводят к появлению новых полос поглощения в области 10,60 и 10,43 мк, а при 1120°C — в области 11,60—11,8 и 14,34 мк. Сравнение ИК-спектров поглощения стекол, прошедших тепловую обработку по обоим режимам при 850, 940°C, и исходного стекла также свидетельствует об определенном сходстве их структуры (они содержат микрообразования, структура которых подобна структуре кристаллических фаз).

Следует отметить, что более мелкую структуру имеют образцы, закристаллизованные по многоступенчатому режиму. При тепловой обработке по одноступенчатым режимам в интервале экзозэффектов создаются условия для более интенсивного тече-

ния процесса роста кристаллов и менее интенсивного течения процесса образования центров кристаллизации, в отличие от изменения структуры при многоступенчатом режиме кристаллизации, где рост кристаллов идет после термообработки образцов при более низких температурах и завершения процесса образования центров. Поэтому стекло, закристаллизованное по многоступенчатому режиму, имеет более тонкодисперсную структуру и при нагревании сохраняет видимую прозрачность до 970°C . Однако экспериментальные данные показывают, что независимо от режима кристаллизации при определенных температурах тепловых обработок выпадают одни и те же кристаллические фазы. Нужно отметить, что соотношение между выпавшими кристаллическими фазами зависит от режимов кристаллизации.

Анализ результатов комплексного исследования влияния температуры на свойства и структуру фторсодержащего стекла 169/65 системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—Na}_2\text{O}$ и 17/102 системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$ при их нагревании по многоступенчатым и одноступенчатым режимам позволяет сделать следующие выводы.

1. Постепенное нагревание закаленных стекол, имевших гетерогенную структуру до температуры эндоэффектов приводит к изменению их строения, к уменьшению размеров высокотемпературных микронеоднородностей, характерных для расплава, и появлению новых низкотемпературных, что влечет за собой повышение показателей таких физико-химических свойств, как микротвердость, плотность и др. Происходит постепенная перегруппировка микроструктурных элементов, приводящая к своеобразной детерогенизации макроструктуры стекла. При повышении температуры термообработки выше области эндоэффектов наблюдается рост вторичных низкотемпературных неоднородностей и формирование первых кристаллообразований. Температура эндоэффектов характеризует своеобразное равновесное состояние между высокотемпературной и низкотемпературной дифференциацией структуры. Здесь, по-видимому, создаются оптимальные условия для максимального зарождения центров кристаллизации первичных фаз.

Дальнейшее повышение температуры сопровождается образованием характерных для соответствующей температуры кристаллов. Повышение температуры в ряде случаев приводит к разрушению более простых кристаллических образований и формированию более сложных. Причем образованию новых фаз предшествуют соответствующие эндоэффекты.

Таким образом, действие температурной обработки сказывается на структуре и свойствах изученных стекол как в предкристаллизационном интервале температуры [228] в области эндоэффектов, так и в интервале кристаллизации в области экзоэффектов на кривых ДТА.

2. Наблюдаемая аналогия изменения фазового состава крис-

таллизации, свойств стекол от температуры под действием многоступенчатых и одноступенчатых режимов обработки позволяет сделать вывод, что при сохранении постоянными концентрации компонентов (химического состава стекла) и давления, при котором проводится опыт, структурные превращения и формирования соответствующих фаз при кристаллизации стекла определяются температурой термообработки.

3. Под действием многоступенчатых обработок образуется более мелкокристаллическая структура, чем под действием одноступенчатых. Это объясняется тем, что в первом случае перед кристаллизацией стекла проходят обработку в интервале температуры максимального зарождения центров кристаллов.