

турные превращения в стеклах при повышенных температурах . М.—Л., 1965, 15. 3. Вейль В.А. Фтор и его соединения. М., 1953. 4. Тыкачинский И.Д., Соркин Е.С. — В сб.: Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла , вып. 1, М.—Л., 1963, 123. 5. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я. — В сб.: Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация. М.—Л., 1963, 31. 6. Matossi F., Brondor O. "Zeitschr. Phys, 99, N1, I , 1938--1939. 7. Matossi F.-- Zeitschr. techn., 18, N 12, 585, 1937. 8. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов . М., 1967.

З.Ф. Манченко

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕМСЯ АЛЮМБОРОСИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ

Проведено исследование структурных превращений в стекле системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ , происходящих в период от начала образования центров до полного завершения процесса кристаллизации

С этой целью исходное стекло системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  подвергалось четырехчасовой термообработке в диапазоне  $750\text{--}1400^\circ\text{C}$  с интервалами через  $50^\circ\text{C}$ . Изменения в структуре обработанных стекол фиксировались с помощью электронно-микроскопического, ИК-спектроскопического, дифференциально-термического и рентгенофазового методов. Параллельно определялись микротвердость, плотность, температура начала размягчения стекол и температура деформации закристаллизованных образцов.

Как видно из рис. 1, физические свойства стекол с повышением температуры термообработки претерпевают значительные изменения. На кривых "плотность — температура термообработки", "микротвердость — температура термообработки" имеется два максимума. Один находится в интервале температур эндотермического эффекта  $825\text{--}850^\circ\text{C}$ , другой — в области второго экзотермического эффекта ( $1250^\circ\text{C}$ ).

Максимальная температура начала деформации без нагрузки также наблюдается у образцов, прошедших термообработку в области второго экзoeffекта.

Температура начала размягчения в интервале  $750\text{--}950^\circ\text{C}$  увеличивается пропорционально и для обработанных при  $950^\circ\text{C}$  образцов составляет  $1000^\circ\text{C}$ . Экспериментальные исследования структуры образцов показывают, что изменение свойств стекол в процессе обработки не является случайным. Оно вызвано глубокими структурными превращениями, которые происходят в стекле в процессе его нагревания.

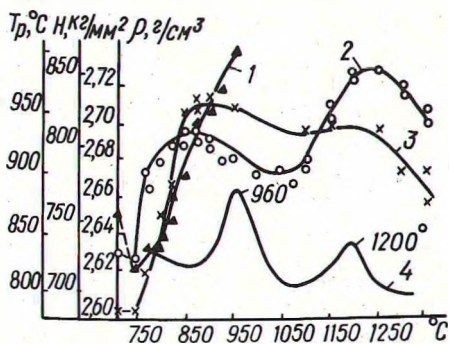


Рис. 1. Зависимость свойств стекла системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--V}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  от температуры термообработки: 1—температура начала размягчения; 2—микротвердость; 3—плотность; 4—термограмма ДТА.

На электронно-микроскопических снимках (рис. 2) видно, что исходное стекло имеет микронеоднородную структуру. Однако ввиду отсутствия четких границ раздела эта структура не может быть однозначно охарактеризована как ликвационная. Возможно, наблюдаемые микронеоднородности имеют флуктуационное происхождение.

Повышение температуры термообработки приводит к некоторому дроблению неоднородностей с одновременным увеличением их общего количества. В области температур эндoeffекта  $825\text{--}875^\circ\text{C}$  происходящая под действием термообработки дифференциация в структуре стекла приводит к его усреднению и некоторой гомогенизации. Это, очевидно, является решающим фактором в повышении свойств до максимума (см. рис. 1).

При температурах  $900\text{--}950^\circ\text{C}$  происходит образование новых микронеоднородностей, которые при  $1050^\circ\text{C}$  превращаются в отдельные образования с кристаллическими очертаниями.

Определенную информацию о структуре стекла и ее изменениях дает ИК-спектроскопический анализ. Как видно из рис. 3, в инфракрасном спектре исходного стекла имеется дос-



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки исходного стекла (1) и стекла, прошедшего термообработку при 750°C (2); 800 (3); 825 (4); 850 (5); 875 (6); 900 (7); 950 (8); 1000 (9); 1050 (10); 1100 (11); 1150 (12); 1200 (13); 1250 (14); 1300 (15); 1350 (16); 1400° (17).

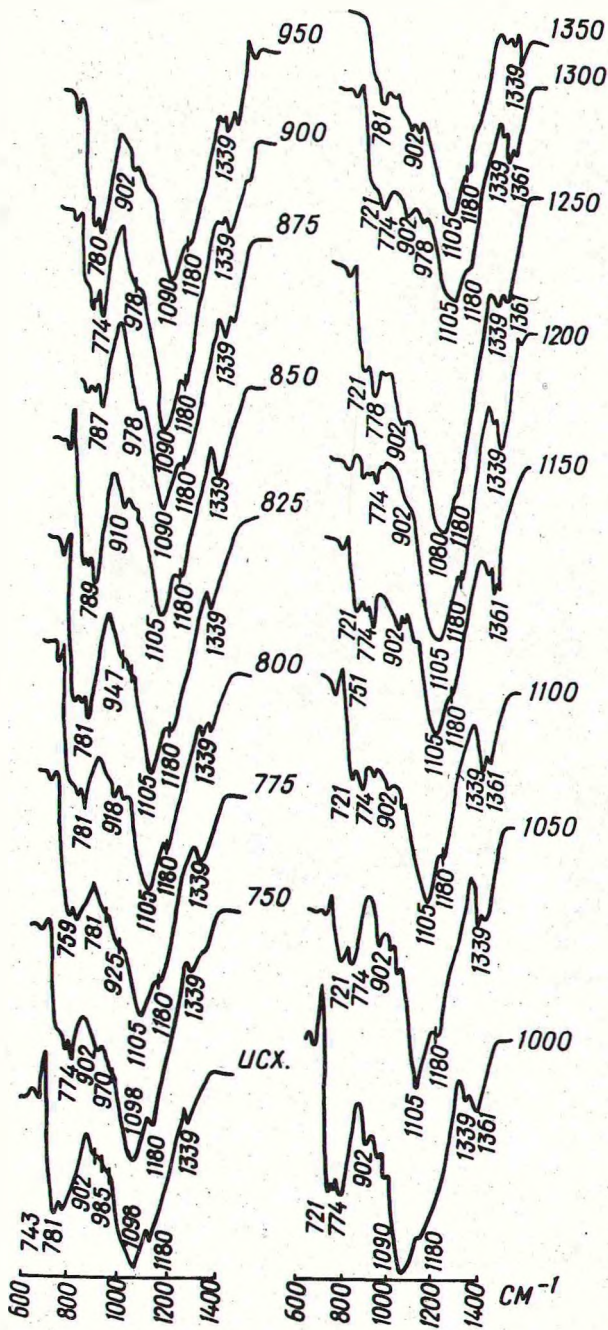


Рис. 3. Инфракрасные спектры исходного стекла и стекла, прошедшего термообработку.

таточно глубокая полоса поглощения при  $980\text{--}1180\text{ см}^{-1}$  с наиболее выразительным максимумом при  $1098\text{ см}^{-1}$  и плечом  $1180\text{ см}^{-1}$ . В длинноволновой части спектра имеются несколько полос с максимумами при  $902, 985\text{ см}^{-1}$  и почти равноценные, но несколько меньшей интенсивности полосы при  $743$  и  $781\text{ см}^{-1}$ .

Глубокая полоса в области  $1080\text{--}1180\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии в стекле областей с высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров [1--2]. В частности, максимум при  $1180\text{ см}^{-1}$  характеризует присутствие групп с мало нарушенными связями  $\text{Si—O—Si}$ .

По данным И.И. Плюсниной [3], поглощение в области  $1180\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  может быть отнесено к структурным мотивам типа силлиманита и муллита. Поскольку исходное стекло представляет собой полностью рентгеноаморфный материал, а закристаллизованные образцы, по данным рентгеновского анализа, содержат муллитовую фазу, то наличие поглощения в этой области может быть обусловлено присутствием в исходном стекле муллитоподобных группировок с высокой степенью упорядоченности. Некоторым подтверждением большей упорядоченности атомов группировок может служить относительно большая глубина и заостренность максимума главной полосы.

Полосы поглощения в области  $900\text{--}980\text{ см}^{-1}$  могут быть идентифицированы [3] как соответствующие или близкие к наличию диортогрупп типа  $\text{Si}_2\text{O}_7$ . Некоторые авторы относят полосы  $900\text{--}980\text{ см}^{-1}$  к группам цепочечного характера [4]. В опытном спектре они не имеют четких разграниченных контуров и, возможно, характеризуют наличие в стекле элементов со sdвоенными тетраэдрами.

Широкая раздвоенная и достаточно интенсивная полоса поглощения в области  $740\text{--}780\text{ см}^{-1}$  обычно интерпретируется [4] как ответственная за присутствие в стекле кольцевых структур. Однако есть и другие мнения [3], о том, что эта полоса может принадлежать элементам с иным типом структуры, в частности каркасным, цепочечным и др. В спектре опытных образцов она является, очевидно, проявлением второго тона, характерного для каркасных структур, т.е. признаком наличия в стекле муллитоподобных группировок.

Термообработка стекла в интервале температур предкристаллизационного периода мало изменяет инфракрасный спектр стекла. Полосы поглощения остаются в пределах тех же длин волн, несколько изменяется лишь их интенсивность и в отдельных случаях конфигурация кривых. В частности, с повы-

шением температуры термообработки заметно дробление спектра в диапазоне поглощений  $720\text{--}789\text{ см}^{-1}$  и выделение на группы примерно равнозначных по интенсивности полос одного заостренного, более интенсивного максимума при  $774\text{--}789\text{ см}^{-1}$ .

Несколько изменяется с кристаллизацией стекла и конфигурация главной полосы поглощения при  $1088\text{--}1180\text{ см}^{-1}$ . На спектрах образцов, прошедших термообработку в области  $750\text{--}1050^\circ\text{C}$ , главный максимум имеет остроконечную форму, говорящую о формировании структур с упорядоченным расположением атомов [5--8]. На рентгенограммах таких образцов (рис. 4) обнаруживаются максимумы 2,67; 2,53; 2,16; 1,80; 1,69, межплоскостные расстояния которых приближаются к силлиманиту (2,678; 2,537; 2,168; 1,798; 1,706). Однако, несмотря на значительное приближение указанных расстояний и заостренность максимума главной полосы поглощения на ИК-спектрах, идентифицировать выделяющиеся кристаллические образования как силлиманит не представляется возможным, так как в рентгеновском спектре отсутствует максимум 3,385, являющийся самым интенсивным для спектра силлиманита [9].

Возможно, на первом этапе кристаллизации выделяется муллитоподобный твердый раствор, обогащенный кремнеземом, и поэтому в структурном отношении являющийся более упорядоченным и приближающимся к силлиманиту. Согласно некоторым данным [10], муллит способен давать твердые растворы, составы которых лежат в пределах от  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (силлиманит) до  $2\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (прагит).

С повышением температуры кристаллизации стекла до  $1100^\circ\text{C}$  и выше происходит перестройка в его структуре, приводящая к изменению межплоскостных расстояний в рентгеновском спектре до полностью соответствующих муллиту (см. рис. 4).

На ИК-спектрах также заметно значительное расширение максимума главной полосы (см. рис. 3).

Параллельно, при температуре  $1100^\circ\text{C}$  и выше, формируется вторая фаза — рутил (см. рис. 4). При температуре  $1250^\circ\text{C}$ , лежащей в области температуры второго экзoeffекта на термограмме стекла (см. рис. 1), степень закристаллизованности образцов становится максимальной. Это, очевидно, и является основной причиной наличия максимума на кривых "свойство — температура обработки" и высокой температуры начала деформации закристаллизованных образцов (превышающей  $1400^\circ\text{C}$ ).

На электронно-микроскопических снимках хорошо видны ясно выраженные и четко оформленные изломы кристаллов пра-

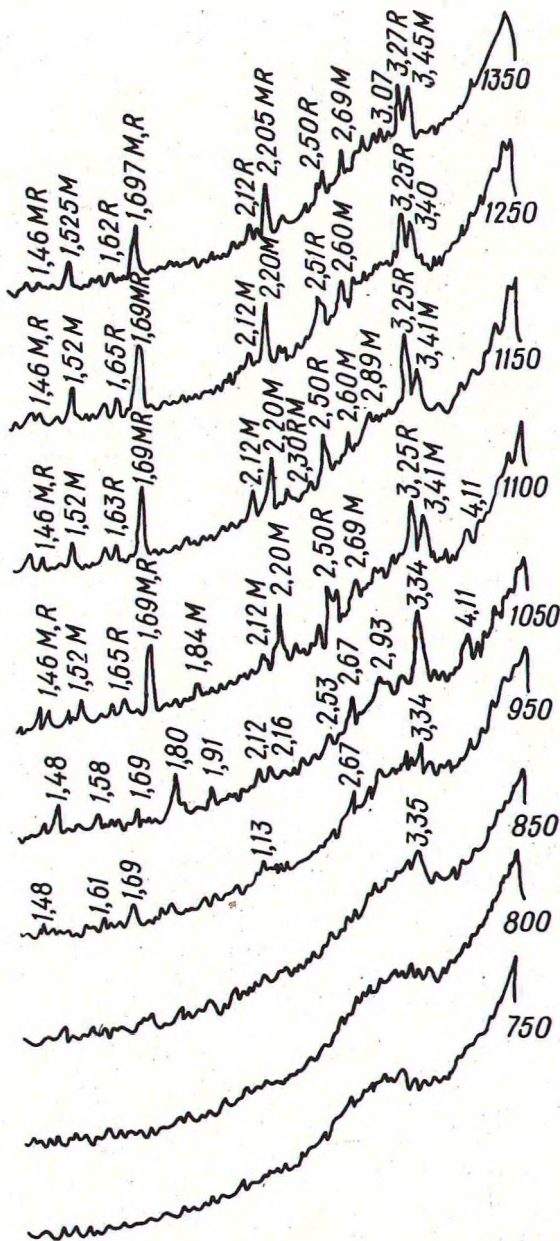


Рис. 4. Рентгенограммы образцов, прошедших термообработку.

вильной прямоугольной формы и отдельные более вытянутые в длину образования (см. рис. 2). Такая же форма присуща кристаллам, формирующимся в зоне более высоких температур (1300, 1350 и 1400°С). Однако их грани становятся менее четкими, расплывчатыми, Внешний вид образцов, за исключением цвета, изменяется незначительно. Грани сохраняются острыми, признаков деформации не обнаруживается. Цвет образцов повышением температуры термообработки до 1400°С приобретает желтоватый оттенок со специфическим стекловидным блеском. Величины микротвердости и плотности при этом значительно снижаются. Возможно, при температурах 1350--1400°С уже начинает плавиться стекловидная прослойка материала.

Таким образом, проведенное исследование структурных превращений в кристаллизующемся алюмоборосиликатном стекле показало, что высокоглиноземистое алюмоборосиликатное стекло имеет микронеоднородную структуру, которая в процессе нагревания в области эндозффекта несколько гомогенизируется, усредняется, что положительным образом отражается на повышении характеристик изученных свойств материала.

Процесс кристаллизации идет через образование промежуточных муллитоподобных твердых растворов, которые берут начало в исходном стекле, т.е. в исходном стекле имеются отдельные группы, состав и структура которых приближаются к твердым растворам муллита.

### Л и т е р а т у р а

1. Колесова В.А. — В сб.: Стеклообразное состояние М., Л., 1960, 203--206.
2. Власов А.Т., Флоринская В.А., Венедиктов А.А., Дутова К.П., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л., 1972, 60.
3. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
4. Corbridge D.E.C., Lowe E.J. — Journ. Chem. Soc., 1954, 493, 4555.
5. Letort J. — Congress International de Ceramique. Paris, 1952.
6. Roy R. — Amer. Mineral, 1953, 38, N 7--8, 725.
7. Tarte P. — Silis ind 1954, 24, N 1, 7.
8. Laves F. — Hafner S.T. Zeit. Kristallogr, 1956, т. 108, 52.
9. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
10. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. М., 1966, 215.