

Т.Д. - В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971. 4. Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д., Левина В.С. - Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 68, 1971, с. 45 - 48. 5. Стадник А.А., Саркисов П.Д. - Тр. МХТИ им. Менделеева, вып. 50, с. 119 - 121. 6. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Кузнецова О.В. - Тр. УПИ им. Кирова. Свердловск, 1972, 18 - 20.

Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К. Бабосова,
Н.П. Гришина, В.К. Чирвон

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ПО МЕРЕ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ

Известно, что структура и свойства ситалла определяются условиями термообработки ситаллизируемого стекла, от которых зависят ликвация, образование и количество кристаллических центров, рост кристаллов, вид минеральной фазы, количественное соотношение кристаллической и стеклообразной фаз и другие факторы.

Выявление взаимосвязи между структурой, фазовым составом и свойствами продуктов кристаллизации стекла позволяет глубже изучить механизм этого процесса и с научной точки зрения обоснованно подойти к разработке оптимальных параметров кристаллизации стекол с целью получения ситаллов.

В соответствии с анализом литературных данных по катализируемой кристаллизации [1--3] и на основании систематического апробирования ряда различных видов и концентраций стимуляторов кристаллизации (как отдельных, так и их сочетаний) (табл. 1) для ранее разработанного нами состава оловосодержащего стекла в системе SiO_2 -- MgO (SnO_2) -- CaO -- Al_2O_3 -- Na_2O был подобран стимулятор кристаллизации фтор. Установлено, что только его введение вызывает объемную кристаллизацию данного стекла.

С целью разработки режима ситаллизации оптимального состава оловосодержащего стекла было проведено исследование структуры и фазового состава данного стекла по мере его термообработки. Условия термообработки для всех образцов соб-

Таблица 1. Стимуляторы кристаллизации, вводимые в состав стекла, содержащего 3 и 5 мол. % SnO_2

Вид	Содержание. вес %
NiO	2,3,4,5,6
MoO_3	4,6,8
Co_2O_3	2,4,6
Mn_2O_3	2,6
CuO	Только в составе с содержанием 5 мол.% SnO_2 0,1; 0,3; 0,5;
ZrO_2	0,5; 1,0
TiO_2	1--10
P_2O_5	Только в составе с содержанием 5 мол. % SnO_2 1; 1,5; 2
Nb_2O_3	0,2; 0,4; 0,6; 0,8
Fe_2O_3	2; 4; 6; 8
Cr_2O_3	0,5; 1,0
FeS	0,4; 0,6; 0,8; 1,0
F_2	1; 3; 4; 5
$\text{TiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	12+ (2; 5)
$\text{ZrO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$	14+ (2; 5)
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{F}_2$	1,5+ (2; 5)
$\text{ZnS} + \text{F}_2$	(0,4; 0,6; 0,8; 1,0)+5
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	(0,4; 0,6; 0,8; 1,0)+5
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	(3; 5; 7) +0,5
	(3; 5; 7) +1,5
	(5; 6; 7) +0,1
	(5; 6; 7) +0,2
	(5; 6; 7) +0,3
	(5; 6; 7) +0,4
	(1; 2; 3; 4) +0,5
	2 + 0,7
	2 + 1,0

подались постоянные. Термообработка проводилась в электрических печах типа СШОЛ в интервале температур 600—1050°С с шагом варьирования 50° и выдержкой на каждой позиции 2 ч. Это позволило через короткие температурные интервалы при помощи комплексного метода исследования наблюдать за структурными превращениями, фазовым составом и изменением структурно-чувствительных свойств (плотности, микротвердости) кристаллизующего стекла, а также выбрать температурно-временной режим ситаллизации с целью получения удовлетворительных характеристик разрабатываемого ситалла.

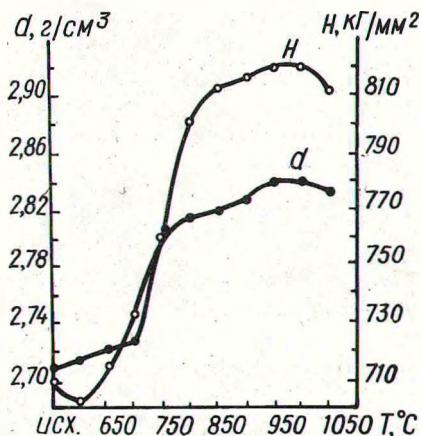


Рис. 1. Изменение плотности и микротвердости стекла 665-7 в зависимости от температуры термообработки.

По изменению значений плотности и микротвердости можно косвенно оценить степень упорядоченности и уплотнения структуры стекла, зафиксировать зарождение центров кристаллизации, рост кристаллов [4,5]. По мере увеличения интенсивности кристаллизации стекла плотность возрастает. В связи с уплотнением структуры увеличивается также и микротвердость, так как прочность химических связей и плотность в кристаллах значительно больше, чем в стекле.

При исследовании зависимости плотности и микротвердости стекла от температуры термообработки (рис. 1) было замечено, что при нагревании опытного стекла до температур 600—750°С значения указанных свойств несколько снижается по сравнению со значениями исходного стекла. Это, очевидно, можно объяснить усилением ликвационных явлений (образцы в этом температурном интервале сильно опалесцируют, однако остаются рентгеноаморфными).

В интервале температур 650—950°С наблюдается наибольшее значительное изменение плотности и микротвердости. Максимальных значений плотности и микротвердости образцы достигают при температуре термообработки 950°С.

В продуктах термообработки образцов, полученных в интервале температур 950—1050°С, свойства изменяются в меньшей степени и даже имеется тенденция к их снижению (1050°С).

Такой характер изменения свойств можно объяснить тем, что в интервале температур 650—950°С происходят значительные структурные перестройки в нагреваемом стекле, а в интервале 950—1050°С эти превращения уже менее существенны. Тем-

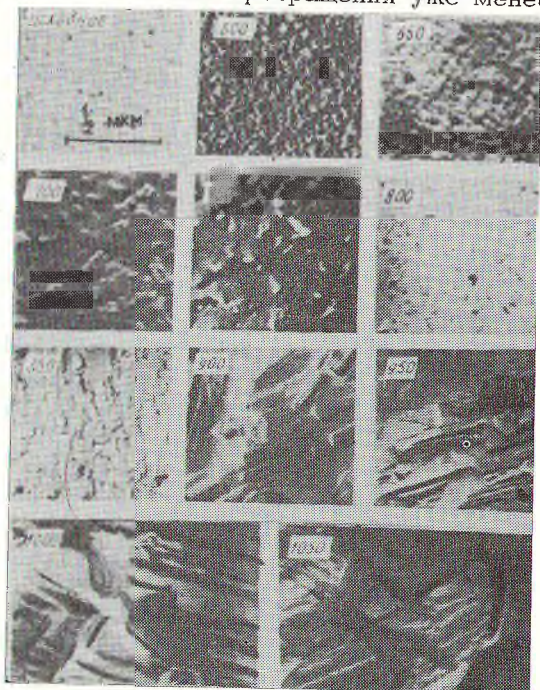


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекла 66₅₋₇ и продуктов его кристаллизации.

денцию к некоторому снижению значений этих свойств, по-видимому, можно объяснить ростом размеров кристаллов и вследствие этого — разрыхлением структуры продуктов термообработки.

Электронно-микроскопическое исследование стекла и продуктов его термообработки, проведенное нами, подтверждает характер изменения структурно-чувствительных свойств стекол и продуктов их кристаллизации. Судя по электронным микроснимкам (рис. 2), структура исходного стекла имеет ликвационную картину.

Низкотемпературная обработка при $600\text{--}650^\circ\text{C}$ приводит к укрупнению и объединению капель в агрегаты. В этой области температур на кривых зависимости плотности и микротвердости от параметров термообработки отмечаются минимумы. Дальнейшее повышение температуры до $650\text{--}750^\circ\text{C}$ приводит к росту размеров агрегатов. Начиная с 700°C , электронные микрофотографии фиксируют наличие в стекле кристаллической фазы. В процессе дальнейшего повышения температуры до 900° наблюдается некоторая тенденция роста кристаллических индивидов приблизительно до $0,5$ мк. При $950\text{--}1050^\circ\text{C}$ кристаллические образования растут до 1 мк и выше. Наиболее плотную однородную кристаллическую структуру электронная микроскопия фиксирует в интервале температур $900\text{--}1000^\circ\text{C}$, что соответствует максимальным значениям плотности и микротвердости данного стекла при этих температурах термообработки на кривых зависимости "свойство — температура" (см. рис. 1).

Рентгенофазовый анализ исследуемого стекла проводился на установке УРС-50И с железным антикатодом в интервале углов $10\text{--}45^\circ$ (рис. 3). Отсутствие дифференциальных максимумов на рентгенограммах исходного и термообработанного при 650°C стекол свидетельствует об их рентгеноаморфности. При температуре 700°C на рентгенограмме появляются пики с очень слабой интенсивностью, которые незначительно усиливаются при 750°C ($3,16$ и $1,93$) и расшифровываются как флюорит CaF_2 , сохраняющиеся во всем интервале температур термообработки ($700\text{--}1050^\circ\text{C}$). Затем появляются пики ($2,99$; $2,529$; $2,13$; $1,62$), значения которых идентифицируются как диоксид. Основной кристаллической фазой при 850 , 950 и 1050°C является пироксеновая со структурой диоксида ($2,99$; $2,52$; $1,62$). При 950°C появляются пики $2,64$; $2,30$ и $1,76$, соответствующие кассетериту SnO_2 , а также еще один пик небольшой интенсивности с межплоскостным расстоянием $1,64$, соответствующий флюориту CaF_2 .

При 1050°C характер кристаллизации несколько изменяется, хотя основной кристаллической фазой по-прежнему остается пироксеновая со структурой диоксида, появляется, кроме того, еще один пик — $3,07$, соответствующий соединениям SnSiO_3 и $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7\text{F}_2$ (см. рис. 3).

Таким образом, можно сделать вывод о том, что по мере повышения температуры термообработки от 700 до 1050°C интенсивность кристаллизационного процесса возрастает. Характер спектров свидетельствует о формировании твердых раство-

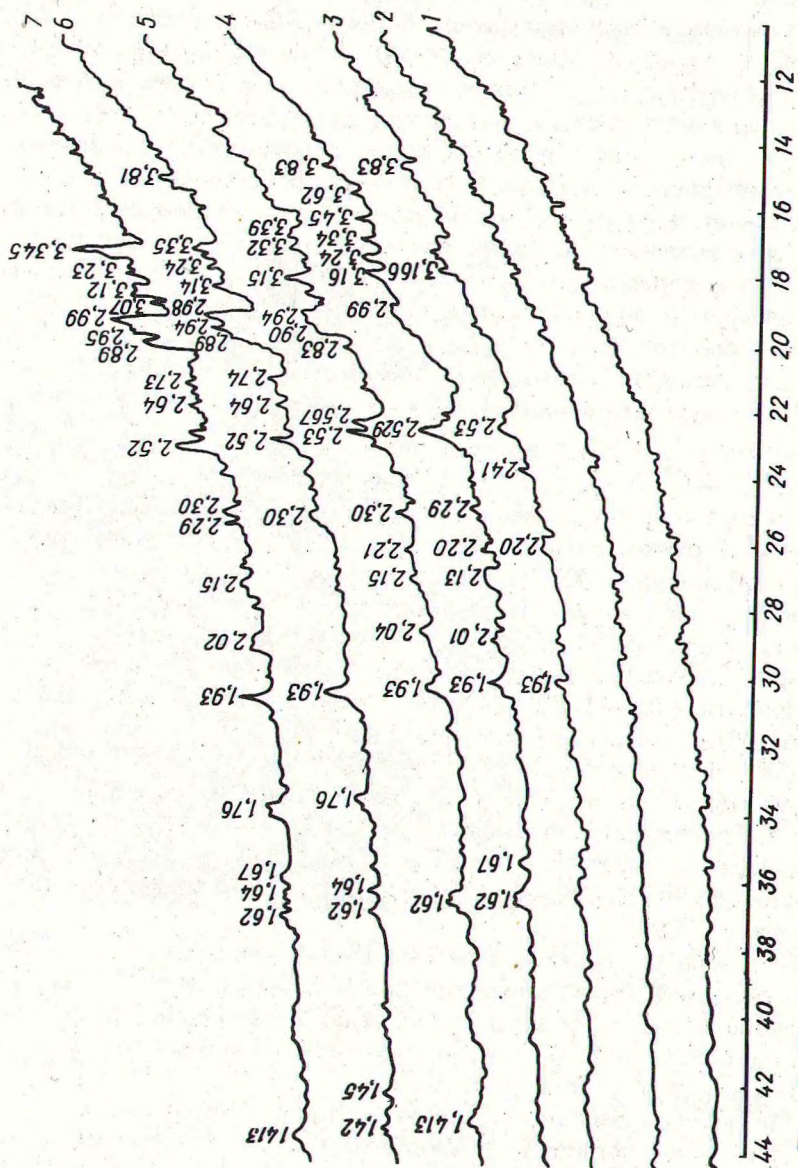


Рис. 3. Рентгеновские спектры стекла 665-7 по мере термообработки: 1---исходное стекло; 2—650°; 3—700°; 4—750°; 5—850°; 6—950°; 7—1050°.

ров сложного состава. В продуктах кристаллизации расшифровывается диопсидовая фаза (см. рис. 3).

Сравнение инфракрасных спектров исходного стекла и его образцов, обработанных при температурах начального этапа кристаллизации, позволяет судить об изменениях, происходящих в стекле при нагревании и предшествующих его кристаллизации (рис. 4).

Необходимо отметить, что метод ИКС позволяет уловить структурные перестройки, происходящие в процессе термообработки стекла, раньше, нежели рентгенофазовый анализ. Если рентген фиксирует формирование кристаллических фаз при температуре обработки 700°C , то ИК-спектроскопия — структурные перестройки при температуре 600°C (максимальные пики спектров полос поглощения при 1030 и 1083 см^{-1} наблюдаются по изменению их интенсивности).

Из рисунка видно, что в спектре поглощения исходного стекла наблюдаются четыре основных максимума поглощения: 1083 , 1030 , 781 , 774 см^{-1} .

Полосы поглощения 1083 и 1030 см^{-1} , по данным литературы [6,7], связаны с колебаниями различных сгруппированных между собой кремнекислородных тетраэдров. Полоса 1030 см^{-1} связана с гораздо меньшей степенью полимеризации, нежели полоса 1083 см^{-1} , а также с большей долей ионных связей, соответствующих различным дисиликатам.

Полосы в области $720\text{—}800\text{ см}^{-1}$, по данным Плюсниной [8], связаны с валентными колебаниями $\text{O} - \text{Si} - \text{O}$. Подобные полосы обнаруживаются и у стеклообразного кремнезема.

В связи с термообработкой образцов при 750°C на ИК-спектре появляется новый максимум поглощения (полоса 918 см^{-1}), который может быть признаком наличия ортосиликатных группировок. При этой же температуре на спектре отмечено появление полосы 865 см^{-1} , которая прослеживается в образцах в интервале температур термообработки от 750 до 1000°C . Эта полоса, так же как и полоса 1083 см^{-1} , присуща диопсидовым структурным группам (эталон — 875 см^{-1}), что подтверждается и образованием твердорастворимой фазы на основе диопсида в кристаллизуемом стекле.

Рассмотрение характера ИК-спектра (см. рис. 4) показывает что в исходном стекле и низкотемпературных продуктах его термообработки (от 600 до 700°C) спектры имеют в основном размытый характер, что присуще стеклообразному состоянию. Начиная с $700\text{—}750^{\circ}\text{C}$, спектры термообработанных образцов ус-

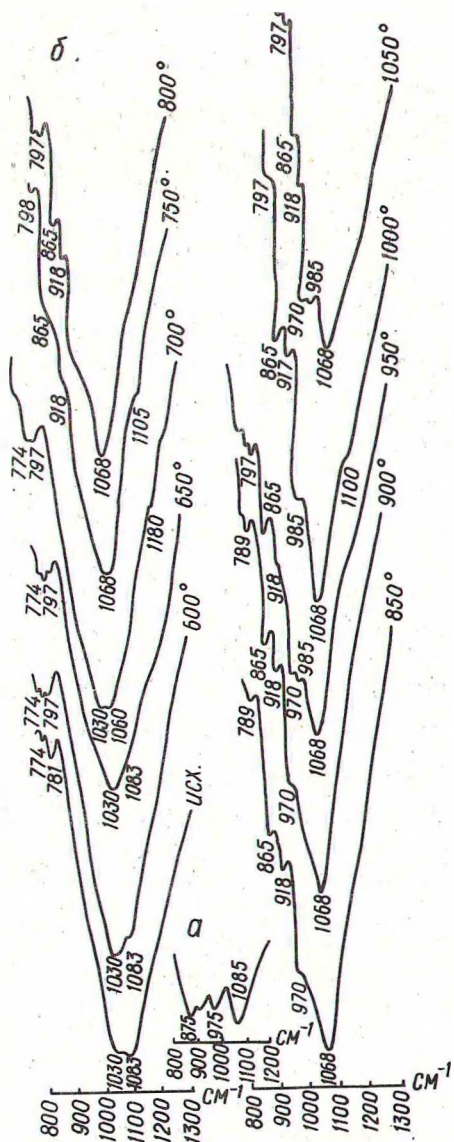
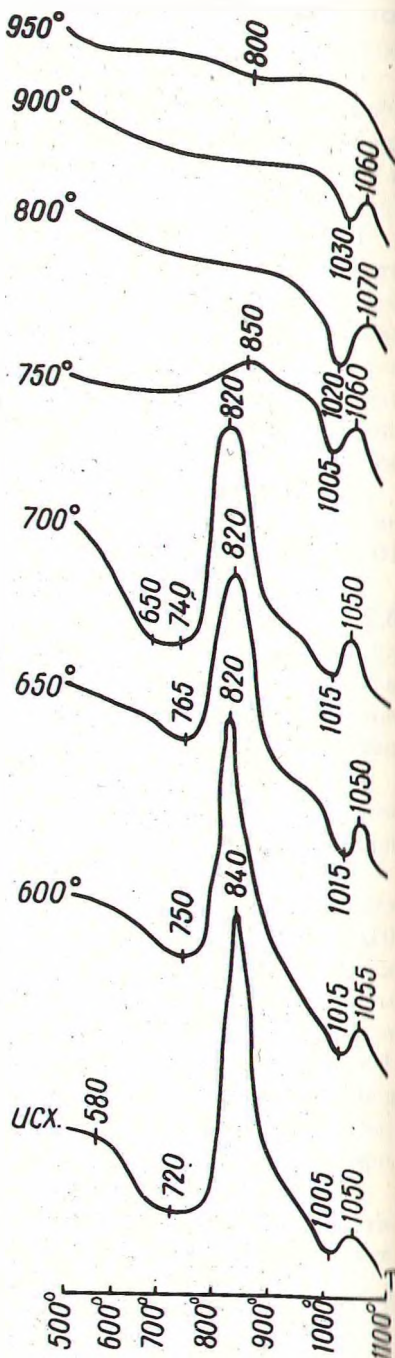


Рис. 4. ИК-спектры поглощения: а—синтетического диопсида; б—стекла 66 по мере его термообработки. Рис. 5. Термограммы стекла 66 по мере его термообработки.



ложняются: появляются новые характеристические полосы, проявляются более четко, что указывает на упорядочение структуры, связанное с кристаллизацией стекла.

В интервале температур $800\text{--}1050^\circ\text{C}$ на всех спектрах отмечено наличие полос поглощения $774\text{--}797$, 865 , 918 , 970 и 1068 см^{-1} . В результате расшифровки установлено, что при температуре 800° начинается формирование пироксеновой кристаллической фазы. Полосы спектров поглощения 865 , 970 , 1068 см^{-1} являются наиболее характерными для пироксенов. Однако сохраняются и ортосиликатные группировки (918 см^{-1}), а также группировки с валентными колебаниями $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, свидетельствующие о существовании группировок, близких по строению к кварцу. Данные, полученные по ИК-спектроскопии, подтверждаются результатами электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и изменением структурно-чувствительных свойств кристаллизуемого стекла.

Для оценки хода кристаллизационного процесса стекла проводилось термографическое исследование образцов (рис. 5).

На термограммах исходного стекла и низкотемпературных позиций ($600\text{--}700^\circ\text{C}$) прослеживаются экзоэффекты значительной степени интенсивности при $820\text{--}840^\circ\text{C}$ и эндоэффекты при $720\text{--}750^\circ\text{C}$, что указывает на усиление кристаллизации, протекающей в стеклах.

У образца, прошедшего термообработку при 750°C , интенсивность кристаллизации резко уменьшается.

На термограмме образца, обработанного при 800°C отсутствует экзотермический пик. Это, очевидно, свидетельствует о протекании активного кристаллизационного процесса в интервале $700\text{--}750^\circ\text{C}$ с образованием основного количества пироксеновой кристаллической фазы.

На термограммах исходного стекла и стекол, прошедших термообработку до температуры 900°C , отмечены вторые небольшие экзопики с температурами в интервале $1050\text{--}1070^\circ\text{C}$, которые свидетельствуют о наличии второй кристаллической фазы (помимо основной) в небольшом количестве, судя по величине экзопика, продолжающей формироваться уже при завершении выделения основной кристаллической фазы. (при 800°C).

Термограмма образца, обработанного при 950°C , не фиксирует наличия экзопика. Следовательно, кристаллизационные процессы в основном завершены, что подтверждается также данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопического исследования.

Таким образом, выполненные нами экспериментальные исследования с помощью РФА, ИК-спектроскопии, ДТА, электронно-микроскопии и общепринятых методов изучения свойств образцов стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{MgO}(\text{SnO}_2) - \text{CaO} - \text{R}_2\text{O}_3 - \text{R}_2\text{O}$ в присутствии F, синтезированного в восстановительных условиях, показало следующее.

Процессу кристаллизации стекла предшествует метастабильная ликвация, которая, как известно из данных литературы, хотя и является самостоятельным фазовым процессом, в указанном случае способствует протеканию кристаллизации стекла при относительно низких температурах ($700 - 800^\circ\text{C}$).

В результате существующих структурных перестроек, происходящих в стекле в процессе его термообработки при $700 - 850^\circ\text{C}$ и двухчасовой выдержке, наблюдается значительное изменение структурно-чувствительных свойств плотности и микротвердости, которые достигают максимума в интервале $950 - 1000^\circ\text{C}$.

Кристаллизация стекла при 700°C подтверждается РФА-анализом по появлению дифракционных максимумов; ДТА — по ярко выраженным экзотермическим эффектам на термограммах соответствующих образцов.

Расшифровка основной кристаллической фазы, выделяющейся в процессе кристаллизации стекла, идентифицирована в качестве пироксена со структурой диопсида, так как на рентгенограммах прослеживаются линии, характерные для этой фазы.

В полном соответствии с данными РФА находятся данные, полученные с помощью ИК-спектроскопии.

Путем сравнения полос поглощения термообработанных образцов с полосами поглощения эталонного диопсида также установлено, что основной кристаллической фазой является диопсид.

Термографическое исследование термообработанных при $800 - 950^\circ\text{C}$ образцов показало, что в них экзoeffекты отсутствуют. Подобное указывает на то, что уже при 800°C кристаллизационные процессы, связанные с выделением ведущей фазы, в основном завершены. Однако практически полная кристаллизация стекла наступает при 950°C , поскольку на термограмме этого образца отсутствуют экзо- и эндoeffекты.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Филипович В.Н. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1963, 9; М.—Л., 1965, 8, а также в сб.: Струк-

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. Катализи- рованная кристаллизация стекла , вып. 1, М.—Л., 1963, 123. 5. Китайгородский И.И., Хо- до- ковская Р.Я. — В сб.: Стеклообразное состояние. Катализи- рованная кристаллизация. М.—Л., 1963, 31. 6. Matossi F., Brondor O. "Zeitshr. Phys, 99, N1, I , 1938--1939. 7. Matossi F.-- Zeitshr. techn., 18, N 12, 585, 1937. 8. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов . М., 1967.

З.Ф. Манченко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КРИСТАЛЛИЗУЮЩЕМСЯ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОМ 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 пе- риод 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°C . Измене- ния в структуре обработанных стекол фиксировались с по- мощью электронно-микроскопического, ИК-спектроскопического, дифференциально-термического и рентгенофазового методов. Параллельно определялись микротвердость, плотность, температура начала размягчения стекол и температура деформации закри- с- таллизованных образцов.

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