

Л и т е р а т у р а

1. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физико-химические системы силикатной технологии. М., 1954, 174.
2. Starczewski M. - Zeszyty Naukowe Politechn. Slaskiej, № 106, Gliwice 5, 1964, 3.
3. Павлушкин Н. М., Житкевич З.В., Колесова Ю.И., Петров С.В. - "Изв. АН СССР. Неорг. мат-лы", 1964, т. 3, № 4, 733.
4. Сиражиддинов Н.А., Арифов П.А., Гребеншиков Р.Г. - "Изв. АН СССР. Неорг. мат-лы", 1972, т. 8, № 5, 870.
5. Planz J. E. und Müller-Hesse. - Berichte und Deutschen Keramischen Gesellschaft, 1963, Band 40, H3, 191.
6. Sorrell C.A. - Amer. Mineralogist, 47, 291, 1962.

Е.В. Горбачева, З.Н. Шалимо

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SrO} - \text{Na}_2\text{O}$ В ПРОЦЕССЕ ТЕПЛОЙ ОБРАБОТКИ

Структурные и фазовые превращения в стеклах в процессе тепловой обработки исследовались неоднократно [1 - 3], так как создание стеклокристаллических материалов с тонкодисперсной структурой и повышенными свойствами невозможно без систематического изучения условий их формирования [4]. Целью данной работы является исследование влияния термообработки на структурные и фазовые превращения стекол малоизученной системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{SrO} - \text{Na}_2\text{O}$ для получения на их основе стеклокристаллических материалов.

Объектом исследования являлся состав вышеуказанной системы, склонный объемной кристаллизации. Стекла варились при 1500°С в течение 2 ч из химически чистых реактивов и кварцевого песка. Термообработка образцов осуществлялась в электрической силитовой печи с программным управлением в интервале температур 700 - 1150°С через каждые 50°С с выдержкой 2 ч. Скорость подъема до заданных температур 200 град/ч.

Для оценки влияния режима термообработки на ход процесса кристаллизации, структурные изменения образцов, а так-

же на их свойства было проведено комплексное исследование, включающее рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы и изучение некоторых свойств (плотности, коэффициента термического расширения). Коэффициент термического расширения указанных образцов определялся на фоторегистрирующем дилатометре типа "Шевенар" в интервале температур 20–400°С, плотность – гидростатическим взвешиванием.

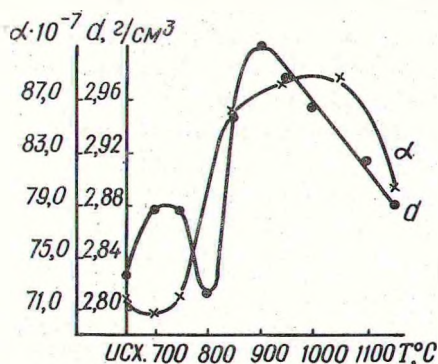


Рис. 1. Изменение свойств стекол в зависимости от температуры термообработки.

Как видно из данных, представленных на рис. 1 и 2, тепловая обработка приводит к существенным изменениям как свойств опытных образцов, так и их структуры. На кривой изменения плотности d (см. рис. 1) наблюдаются два максимума: первый (плотность 2,875 г/см³) соответствует температуре обработки 750°С, второй (плотность 3,002 г/см³) – 900°С. Коэффициент теплового расширения α в интервале температур 700 – 750°С почти не изменяется, достигая минимального значения ($70,8 \cdot 10^{-7}$ 1/град) при 700°С, и отличается от исходного закаленного стекла на $1,05 \cdot 10^{-7}$ 1/град. При повышении температуры термообработки до 1050°С α резко возрастает, достигая максимального значения при 1050°С ($88,65 \cdot 10^{-7}$ 1/град). Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к снижению α . Такую зависимость свойств можно объяснить сложными структурными изменениями, происходящими в стекле в процессе его термообработки.

Данные электронно-микроскопического исследования (см. рис. 2) показывают, что в стекле, термообработанном в интервале температур 700 – 750°С (2, а, б), имеются четко выраженные отдельные структурные неоднородности порядка 0,01 – 0,05 мкм, более или менее равномерно распределенные по все-

му объему. При температуре обработки образцов 800°C (2, в) микронеоднородности объединяются, увеличиваясь в размерах (до $0,06 - 01$ мкм), и обнаруживается наличие кристаллов. Отсутствие пиков на рентгенограммах стекол, обработанных в интервале $700 - 750^{\circ}\text{C}$, дает основание полагать об их стекловидной природе. О том, что произошло расслоение и упорядо-

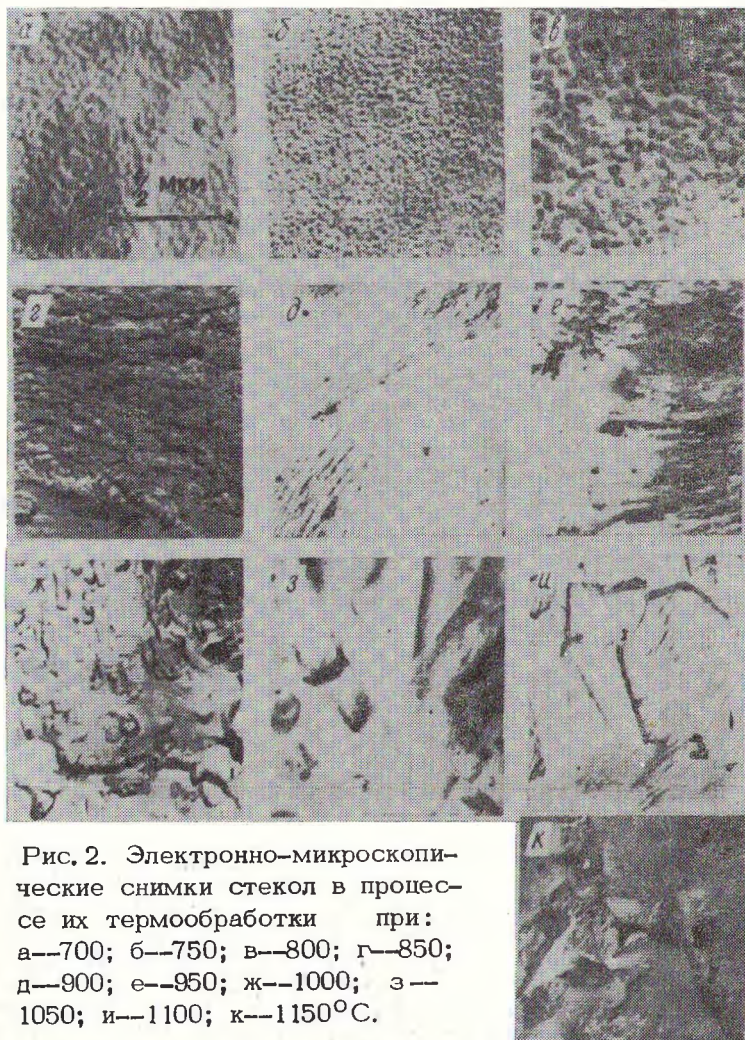


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол в процессе их термообработки при: а--700; б--750; в--800; г--850; д--900; е--950; ж--1000; з--1050; и--1100; к--1150 $^{\circ}\text{C}$.

чение структуры стекла, свидетельствуют в некоторой степени данные о повышении его плотности d и незначительном изменении α (при 750°C).

При термообработке 800°С на рентгенограммах обнаружены пики, свидетельствующие о начале кристаллизации первой фазы — $MgSiO_3$ и $SrTiO_3$, а электронно-микроскопический снимок (2,г) показывает наличие кристаллов и достаточного количества стеклофазы. Так как плотность исходного стекла меньше плотности выкристаллизовавшегося энстатита и титаната стронция, то по мере повышения температуры термообработки плотность растет, достигая максимума при 900°С, где наблюдается (2,д) наиболее мелкодисперсная однородная структура. Наряду с плотностью возрастает по мере обработки и коэффициент термического расширения, достигая наибольшего значения при 1050°С.

В области температур 900 — 1000°С (2, е, ж) происходит рост кристаллов и частичный распад сферолитов, что очень четко заметно при 1050°С (2,з). Это связано, видимо, с частичным превращением неустойчивого при температуре выше 990°С энстатита [5]. При термообработке 1050°С наряду с энстатитом и $SrTiO_3$ (очень мало) начинает выкристаллизовываться и рутил, количество которого, хотя и незначительно, при 1100°С увеличивается. На электронном снимке (2,и) видны четко оформленные, сцементированные стеклофазой кристаллы. Обработка образцов при 1150°С приводит к значительному видоизменению кристаллов (2,к), по-видимому, энстатита, что приводит к снижению плотности и α .

Таким образом, проведенное исследование позволило выявить структурные изменения, происходящие в процессе кристаллизации стекол системы $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - MgO - SrO - Na_2O$, подобрать оптимальный режим термообработки. Сделан также следующий вывод: наибольшее упорядочение структуры стекла, а также максимум термомеханических свойств на первой стадии кристаллизации достигается при температуре термообработки 750°С.

Л и т е р а т у р а

1. Бабосова А.К. и др. — "Изв. АН СССР. Неорг. матлы", т. УП, № 11, М., 1971.
2. Кузьменков М.И., Жунин Л.А. — Техническая информация. Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971, с. 203 — 207.
3. Гришина Н.П. и др. — Техническая информация. Методы исследования технических свойств стекла. М., 1970, с. 55 — 58.
4. Ермоленко Н.Н., Шалимо З.Н. — "Изв. АН БССР. Сер. хим. наук", № 2. Минск, 1968, с. 126 — 129.
5. Дир У.А. и др. Породообразующие минералы, т. 2. М., 1965.