

тез стекол и силикатных материалов. Минск, 1963, 55—66. 10. Жунина Л.А., Баранцева С.Е., Костюнин Ю.М., Да-шинский Л.Г. — IX Всесоюзн. совещ. по эксперимент. и техн. минералогии и петрографии. Тез. докл. Иркутск, 1973, 320—321. 20. Баранцева С.Е., Жунина Л.А., Шарай В.Н., Костюнин Ю.М., Мазуренко В.Д. — В сб.: Теория и практика производства камнелитых труб. Алма-Ата, 1972, 153—163. 21. Дир У. А., Хауи Р.А., Зусман Дж. — Породообразующие минералы, т. 5. М., 1966, 148. 22. Бережной А.С. — В сб.: тр., посвящ. 60-летию П.П. Будникова. М., 1946, 169. 23. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967. 24. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж. — Породообразующие минералы, т. 2. М., 1965, 9, 52. 25. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1967, 131.

Л.М. Силич, Л.Н. Викарук

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

Материалы на основе систем $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ и $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ представляют несомненный интерес для многих отраслей техники, вследствие уникальности ряда физико-механических свойств основных кристаллических фаз этих систем, а именно цельзиана и стронциевого анортита, температура ликвидуса которых составляет 1740° и 1765°C соответственно [1, 2].

С целью получения жаропрочных материалов нами исследовались кристаллизационная способность стекол и минералообразование в системе $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$.

В результате исследования нами были замечены некоторые особенности кристаллизации стекол, синтезированных при температуре $1500 - 1600^\circ\text{C}$ в сечениях с 5, 10, 15, 20 мол. % BaO и с 12,5 и 15 % TiO_2 . Так, изучение стекол методом градиентной кристаллизации в интервале температур $600 - 1400^\circ$ в течение 4 часов показало, что в данной системе образуется обширная область стекол, кристаллизующихся с образованием мелкодисперсной структуры. Повышение количества BaO приводит к сужению этой области стекол. Возможно, увеличение

количества кислорода, вводимого с относительно слабыми катионами Ba^{2+} и Sr^{2+} оказывает экранирующее действие на сильные катионы кремния и, таким образом, препятствует расщеплению [3], играющему положительную роль в процессе формирования тонкокристаллической структуры.

Нижний предел видимой кристаллизации изученной серии стекол находится в интервале температур $800 - 1000^{\circ}C$, повышаясь при увеличении содержания Al_2O_3 . Большое влияние Al_2O_3 на кристаллизационную способность опытных стекол сказывается и в том, что с увеличением Al_2O_3 температура начала деформации стекол в процессе кристаллизации возрастает от 950° до $1200^{\circ}C$ и более.

Устойчивость стекол к деформации при кристаллизации обусловлена скоростью формирования кристаллических фаз и их количеством в целом. Высокая скорость кристаллизации способствует быстрому образованию каркаса из кристаллов и снижению деформационных свойств материала при высоких температурах. В исследуемой системе на процессы кристаллизации, по всей вероятности, оказывает влияние соотношение между SrO и Al_2O_3 . При их равном количестве или превышении Al_2O_3 над SrO при кристаллизации формируются более жаропрочные материалы.

Исследование кристаллизационной способности методом дифференциального термического анализа позволило проследить за влиянием ряда окислов на кристаллизацию стекол.

Характер экзотермических эффектов, их высота, площадь под пиком, температура их позволяет формально судить об энергии активации процесса кристаллизации. Энергия активации процесса кристаллизации обратно пропорциональна высоте экзотермического пика и повышается с увеличением температуры максимума экзотермического эффекта. Количество же выпадающей кристаллической фазы пропорционально площади под пиком теплового эффекта.

Малая интенсивность пиков экзотермических эффектов исследуемых алюмосиликатных стекол с незначительным содержанием RO (порядка $10 - 15$ мол.%) указывает на высокую энергию активации процесса кристаллизации (рис. 1). Повышенная энергия активации перегруппировки атомов таких стекол обусловлена высокой степенью ковалентности всего комплекса связей, обеспечивающей повышенную жесткость структурного каркаса.

Увеличение в составах содержания SrO за счет SiO₂ приводит к снижению энергетического барьера нуклеации, что отражается на термограммах снижением температуры и повышением интенсивности высокотемпературных пиков. При нали-

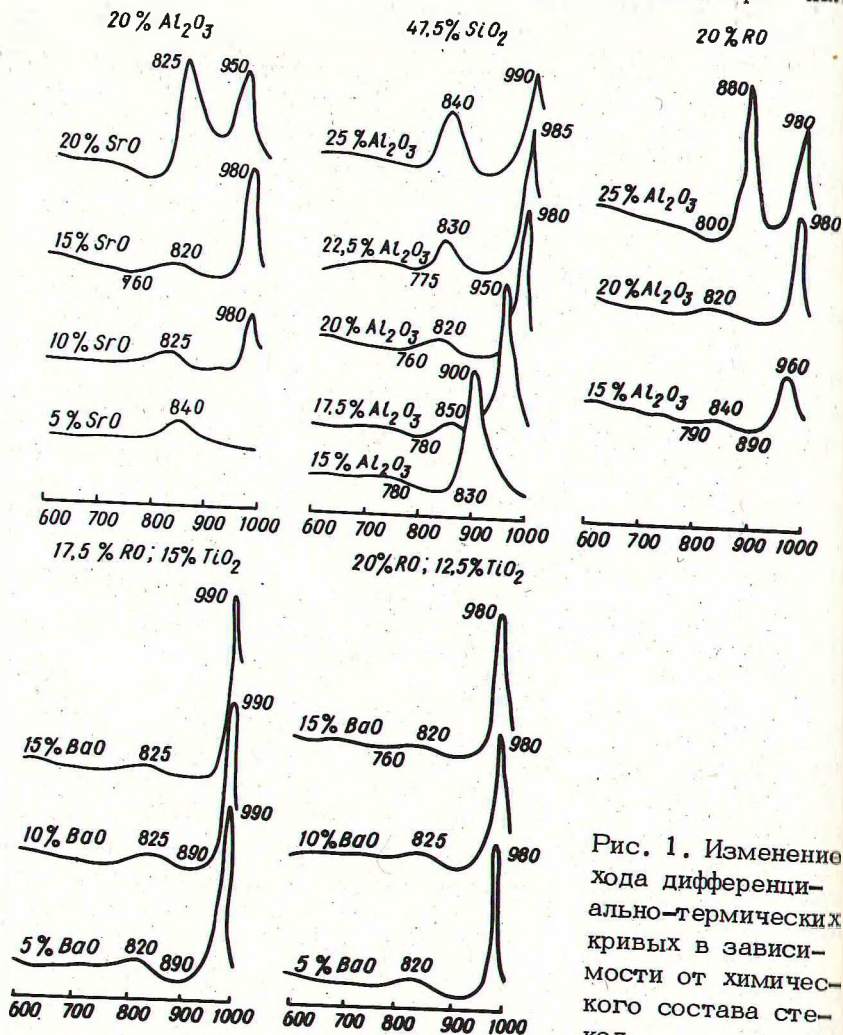


Рис. 1. Изменение хода дифференциально-термических кривых в зависимости от химического состава стекол.

нии 25 % RO интенсивность экзотермических пиков как высокотемпературной, так и низкотемпературной фазы максимальна. Замена RO на Al₂O₃ сопровождается смещением температуры второго экзотермического пика в сторону более высоких температур (рис. 1, 2). Однако, в данном случае трудно гово-

речь о повышении энергии активации всего процесса кристаллизации, поскольку интенсивность экзотермических эффектов в области температур 840° и $900 - 980^{\circ}$ возрастает в стеклах с повышением содержания Al_2O_3 до 20 - 22,5 %.

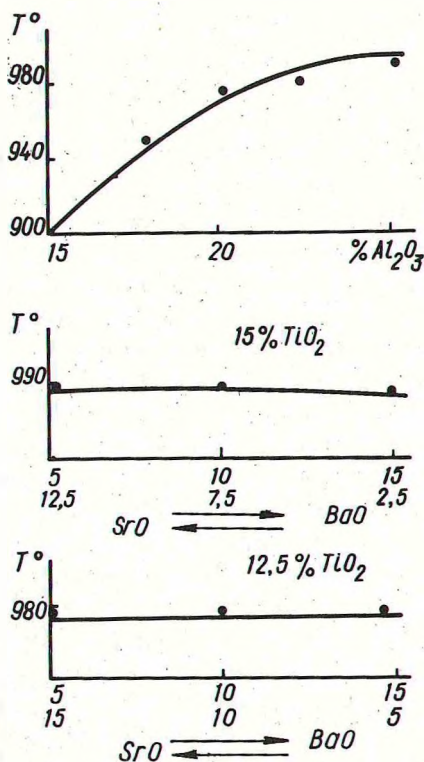


Рис. 2. Зависимость интенсивности основного экзотермического пика на кривых ДТА от химического состава стекол.

При замене же SiO_2 на Al_2O_3 энергия активации процесса кристаллизации исследуемых стекол заметно снижается, что выражается в усилении интенсивности экзотермических пиков на кривых ДТА (рис. 1).

Данные дифференциального термического анализа свидетельствуют о неизменности энергии активации процесса кристаллизации по мере замены BaO на SrO как в сечении с 12,5, так и в сечении с 15 мол. % TiO_2 (рис. 1, 2). Постоянство интенсивности и температуры высокотемпературного пика при увеличении BaO за счет SrO может быть объяснено либо изоморфизмом цельзиана и стронциевого анортита, имеющих аналогичный химический состав $RO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ и близкие по

величине ионные радиусы катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} и способных поэтому образовывать однородные смешанные кристаллы, либо близостью энергий активации образования цельзиана и стронциевого анортита.

По данным Н.А. Сиражиддинова с авторами [4], проводившими исследования в системе $SrAl_2Si_2O_8 - BaAl_2Si_2O_8$ в низкотемпературной области системы образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе гексагональных форм стронциевого анортита $SrAl_2Si_2O_8$ и цельзиана $BaAl_2Si_2O_8$. Высокотемпературная область (в интервале концентраций 100 - 20 мол. % $SrAl_2Si_2O_8$) представлена триклинными твердыми растворами на основе Sr-анортита, а в интервале 85 - 100 мол. % $BaAl_2Si_2O_8$ - моноклинными твердыми растворами на основе цельзиана.

Рентгенофазовый анализ стекол исследуемой нами системы, закристаллизованных при температуре 1350°C, показал, что в сечении с 12,5 мол. % TiO_2 , так же как и в сечении с 15 % TiO_2 (рис. 3), высокотемпературная термообработка приводит либо к формированию в стеклах гексагональной формы стронциевого анортита (3,24; 3,29; 3,45; 2,56), либо моноклинной формы цельзиана (3,46; 3,34; 3,26; 2,58), или твердых растворов на их основе. (Идентификация фаз производилась по данным Планца и Мюллера-Хессе [5]).

Рентгенограммы (рис. 3) обнаруживают закономерное изменение межплоскостных расстояний как высокотемпературной формы стронциевого анортита (гексагональной сингонии) в зависимости от состава, так и низкотемпературной формы цельзиана (моноклинная сингония). При преобладании SrO над BaO, а также при их равных количествах в исследуемых составах на рентгенограммах сохраняются почти все линии гексагонального Sr-анортита. По мере увеличения в составах количества BaO межплоскостные расстояния стронциевого анортита претерпевают все большие изменения, сопровождающиеся некоторым повышением величины межплоскостных расстояний.

При преобладании BaO над SrO рентгенограммы фиксируют присутствие моноклинного цельзиана, межплоскостные расстояния при этом также несколько изменены. Увеличение содержания SrO приводит к монотонному снижению величин межплоскостных расстояний, очевидно, связано с образованием твердых растворов на основе моноклинного цельзиана и стронциевого анортита. В составах с повышенным содержанием BaO над SrO формируются твердые растворы на основе моно-

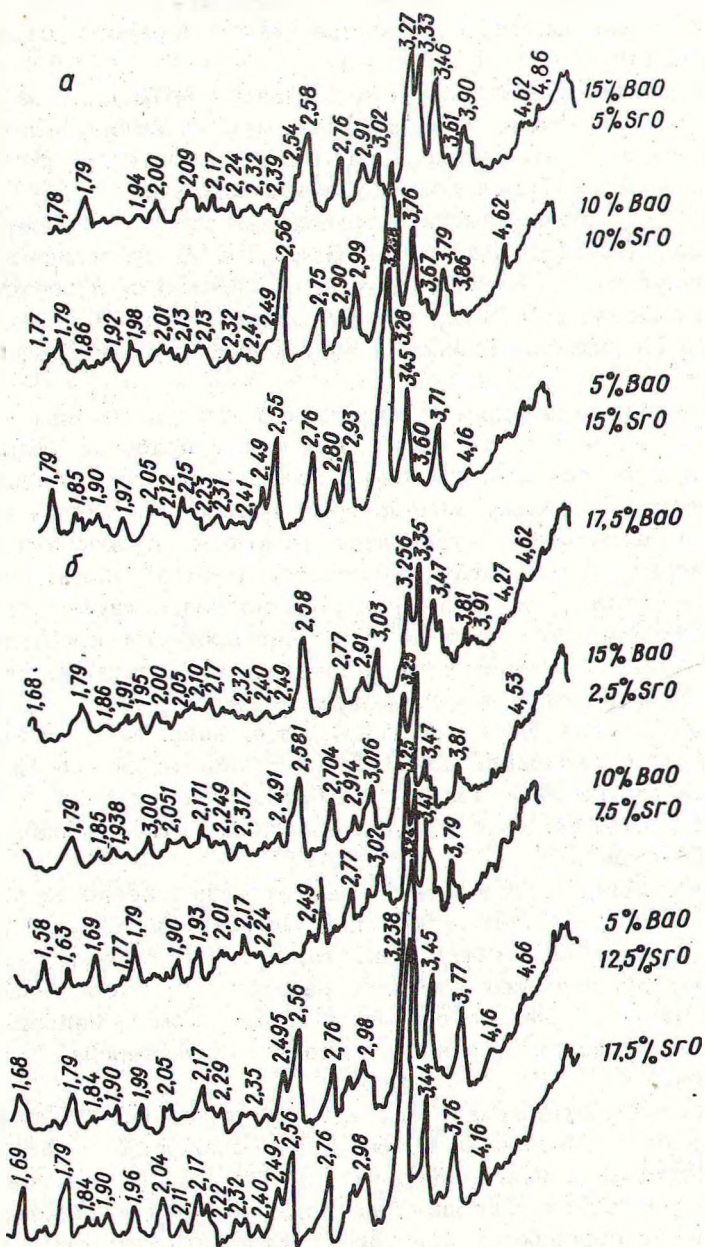


Рис. 3. Рентгенограммы стекол по мере замены SrO на BaO: а--содержание TiO₂ 12,5 мол %; б--TiO₂ 15 мол %.

клинного целльзиана, а в составах с преобладанием SrO над BaO — твердые растворы на основе гексагонального стронциевого анортита.

Расхождение наших данных с данными Сиражиддинова [4] по вопросу температурного интервала существования низкотемпературных и высокотемпературных фаз целльзиана и Sr-анортита (по данным Сиражиддинова, гексагональная форма $SrAl_2Si_2O_8$ превращается в триклинную при температуре $1200^\circ C$, а гексагональная форма $BaAl_2Si_2O_8$ превращается в моноклинную при $1650^\circ C$) может быть связано с присутствием нового компонента — TiO_2 . В частности, Соррел [6] отмечает значительное влияние примесей на температуру модификационных переходов.

Заслуживает внимания тот факт, что при одинаковом содержании в стеклах BaO и SrO при термообработке формируются твердые растворы на основе гексагонального стронциевого анортита. Поскольку температура ликвидуса Sr-анортита выше, чем целльзиана, становится понятным предпочтительное образование Sr-анортита в процессе термообработки стекла.

Таким образом, исследование кристаллизационной способности показало, что энергия активации процесса кристаллизации находятся в зависимости от химического состава стекла, увеличиваясь по мере уменьшения содержания RO и понижаясь при замене SiO_2 на Al_2O_3 , т.е. энергия активации процесса кристаллизации находится в тесной зависимости от характера химических связей, преобладающих в стекле, а ее величина растет по мере возрастания ковалентной увязанности структуры стекла.

Замена SrO на BaO не оказывает существенно заметного влияния на процесс кристаллизации. Одинаковая температура и интенсивность пика основных экзотермических эффектов на термограммах исследуемых стекол с различным соотношением BaO и SrO связаны, очевидно, с изоморфизмом целльзиана и стронциевого анортита, а не с их одинаковой энергией формирования.

Рентгенофазовый анализ фиксирует формирование ограниченных твердых растворов на основе гексагонального Sr-анортита в составах с преобладанием SrO над BaO и при их равных количествах. Твердые растворы на основе моноклинного целльзиана образуются при термообработке стекол с повышенным содержанием BaO по сравнению со SrO.

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. 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 ТЕПЛОВОЙ 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°C в течение 2 ч из химически чистых реактивов и кварцевого песка. Термообработка образцов осуществлялась в электрической силитовой печи с программным управлением в интервале температур $700 - 1150^\circ\text{C}$ через каждые 50°C 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-