

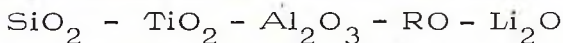
групп OH^{1-} и одновременном уменьшении F^{1-} и S^{2-} снижается. Группы OH^{1-} не являются аналогами фтора как минерализатора кристаллизации.

Л и т е р а т у р а

1. Безбородов М.А. Синтез и строение силикатных стекол. Минск, 1968.
2. Чучмарев С.К., Есин О.А., Бармин А.Н. - "Изв. вузов. Черная металлургия", 1961, № 8,9.
3. Соболев В.С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
4. Scholze H. *Glastechn. Ber.*, т.32, 1959, N4.5.
5. Kreide N.J. and Maklad M.S. *Journ.Americ.Cer. Soc.*, т. 52, 1969, N9.
6. Fernstermacher J.E. et.al. - *The Glass Industry*, т. 46, 1965, N9.
7. Жемела Н.А., Гнедашевская Е.С., Минаков В.А. - *Стекло. Тр. ГИС*, 1973, № 2.
8. Гнедашевская Е.С., Гладышева М.Н. - "Стекло и керамика", 1973, № 7.
9. Панкова Н.А., Левитин Л.Я. - *Стекло. Тр. ГИС*, 1971, № 1.
10. Погорелый А.Д. Теория металлургических процессов. М., 1971.
11. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М., 1962.
12. Славянский В.Т. Газы в стекле. М., 1957.
13. Панкова Н.А., Варламова Л.К., Барашкова Т.А. - *Стекло. Тр. ГИС*, 1969, № 1.
14. Bell H. et. al. *Physics and Chemistry of Glasses*. 1962.

Н.Н. Ермоленко, З.Ф. Манченко

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Проведено исследование стеклообразования, кристаллизационных и других свойств стекол пятикомпонентной системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{Li}_2\text{O}$ с постоянным содержанием TiO_2 и Li_2O , равным 5 мол. %.

Титансодержащая литиевоалюмосиликатная система в настоящее время изучается отечественными и зарубежными исследователями. В ней с помощью небольших добавок катализаторов кристаллизации синтезируются ситаллы с низким тепловым расширением. В качестве катализаторов одними авторами предлагаются только TiO_2 [1 - 7], другими - ZrO_2 или P_2O_5

[8 - 11] , а также рекомендуется использовать комплексные катализаторы, в частности совместное введение небольших до- бавок TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 или SnO_2 [5, 12 - 21] . Имеют- ся материалы, содержащие наряду с TiO_2 и ZrO_2 , не- большое количество фтора [22 - 25] , а также щелочноземель- ные и щелочные окислы в количестве двух, трех и более.

В качестве щелочноземельного окисла RO опытной сис- темы использовались MgO , CaO , ZnO , а также их сочета- ния: $MgO + CaO$; $MgO + ZnO$; $ZnO + CaO$ (рис. 1).

Варка опытных стекол осуществлялась в корундизовых тиг- лях емкостью 0,6 л при температуре 1600° в течение 2 ч. Сва- ренные стекла подвергались градиентной кристаллизации в ин- тервале $600 - 1400^\circ C$ с последующим изучением их структуры, фазового состава и коэффициента термического расширения.

Как показали результаты эксперимента, варочные свойства опытных стекол характеризуются удовлетворительным и отно- сительно быстрым проваром при указанных условиях. Непрова- рившиеся частицы в виде корки содержатся только на поверх- ности стекломассы. Ее толщина уменьшается по мере снижения в составах стекол совместных концентраций SiO_2 и Al_2O_3 .

Анализ результатов градиентной термообработки показывает, что в системе $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - RO - Li_2O$ неза- висимо от природы двухвалентного катиона имеются стекла, кристаллизующиеся в определенном температурном интервале с образованием мелкокристаллической равномерной структуры, с матовым фарфоровидным изломом и белой со специфическим стекловидным блеском поверхностью. При этом особой белиз- ной характеризуются цинксодержащие закристаллизованные ма- териалы.

Результаты электронно-микроскопического исследования структуры некоторых исходных стекол и закристаллизованных материалов в этой системе представлены на рис. 2. Как видно из рис. 2,а, в структуре исходных стекол имеются отдельные округлые микронеоднородности, которые по виду могут быть отнесены к ликвационным каплям, что является характерным для литиевоалюмосиликатных стекол [6 - 7] . По литературным данным [6] , лквирующие стекла могут расслаиваться на вы- сококремнеземистую и высокощелочную составляющие. С уве- личением содержания окиси алюминия в составах изученных нами стекол количество ликвационных образований в их струк- туре значительно снижается (см. рис. 2). Вероятно, в данном случае алюминий способствует образованию в расплавленном

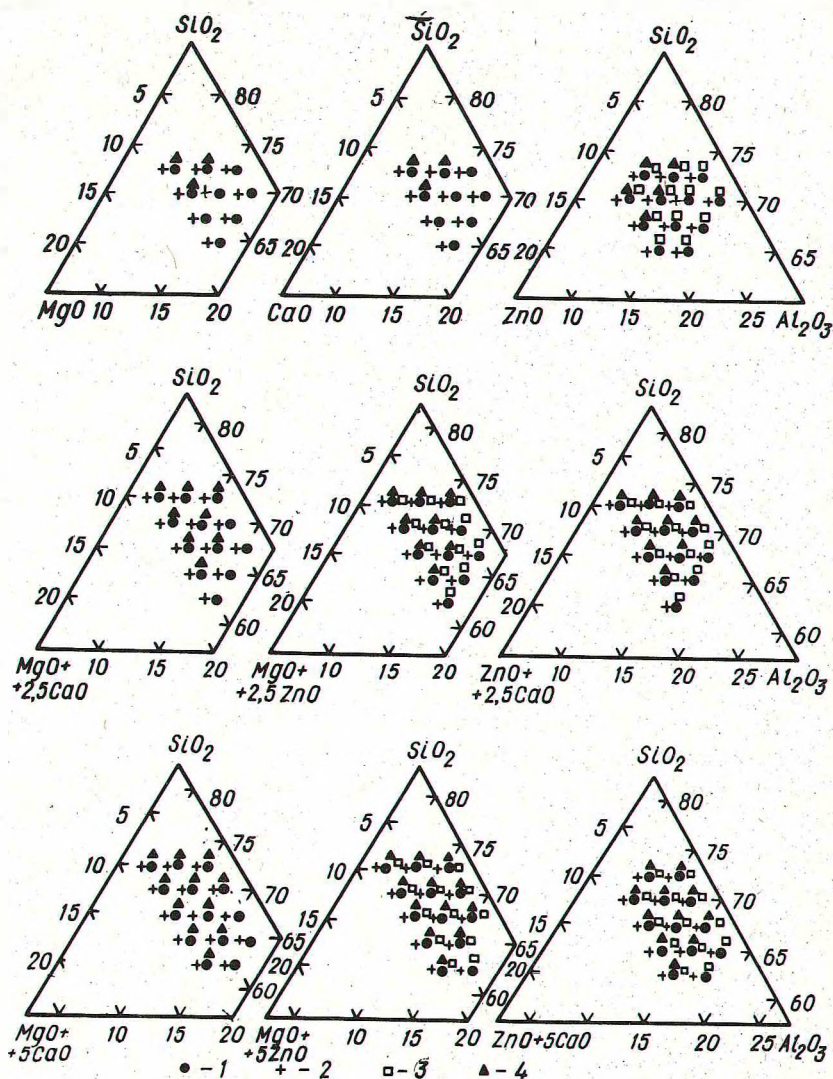


Рис. 1. Диаграмма фазового состава системы SiO₂--TiO₂--Al₂O₃--RO--Li₂O с постоянным содержанием TiO₂--5 и Li₂O--5 мол. %: 1--опытные составы; 2--силикат лития; 3--ганит; 4--рутил.

стекле групп $[(AlO_{3/2})^{3-} Li^+]^{2-}$, которые встраиваются в структурную сетку мостиковых связей, что приводит к возможности построения единой алюмокремнекислородной сетки, представляющей основу одной ликвирующей фазы, и уменьшению возможного количества второй высокощелочной стеклообразной составляющей.

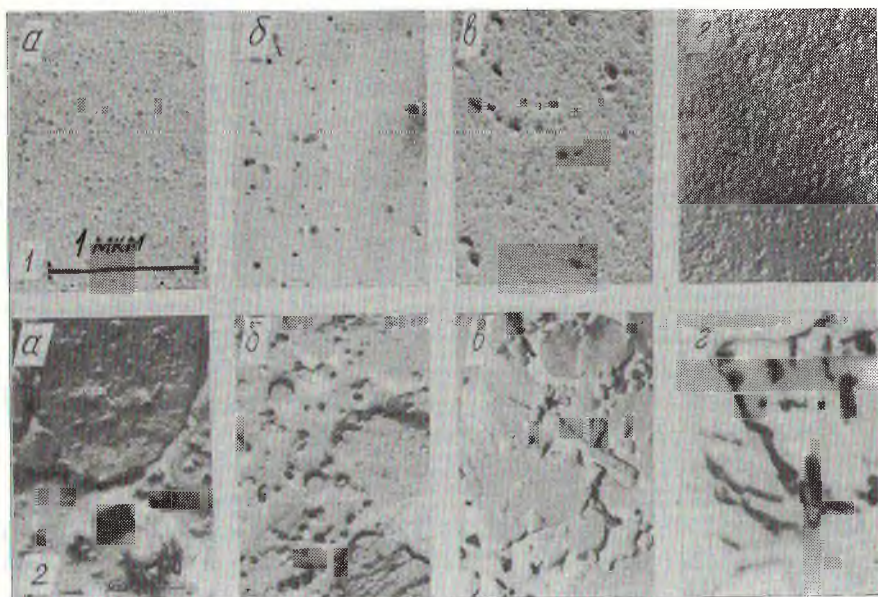


Рис. 2. Микрофотографии исходных стекол (1) и продуктов кристаллизации (2) в системе $SiO_2--TiO_2--Al_2O_3--RO--Li_2O$ с постоянным содержанием: а--2,5 ZnO и 12,5 Al_2O_3 ; б--2,5 ZnO и 17,5 Al_2O_3 ; в--2,5 MgO и 12,5 Al_2O_3 ; г--2,5 ZnO+2,5 CaO и 12,5 мол. % Al_2O_3 .

На микрофотографиях закристаллизованных образцов (рис.2,2) видны три группы кристаллов: крупные блоки неопределенной формы порядка 0,5 - 1 мк, но с четко выраженными гранями; масса мельчайших кристалликов и небольшие новообразования четырехугольной или длиннопризматической формы. Кристаллы такой конфигурации имеются также на снимках других литиево-алюмосиликатных материалов [6 - 7]. При этом мельчайшие

кристаллические образования концентрируются, как правило, на поверхности крупных кристаллов-блоков.

Согласно данным рентгенофазового анализа, в качестве первичной и основной фазы формируется литиевый алюмосиликат типа β - сподумена, отличающийся от последнего смешением линий рентгеновского спектра в сторону больших углов (рис. 3) и приближающихся к линиям природного петалита, про-

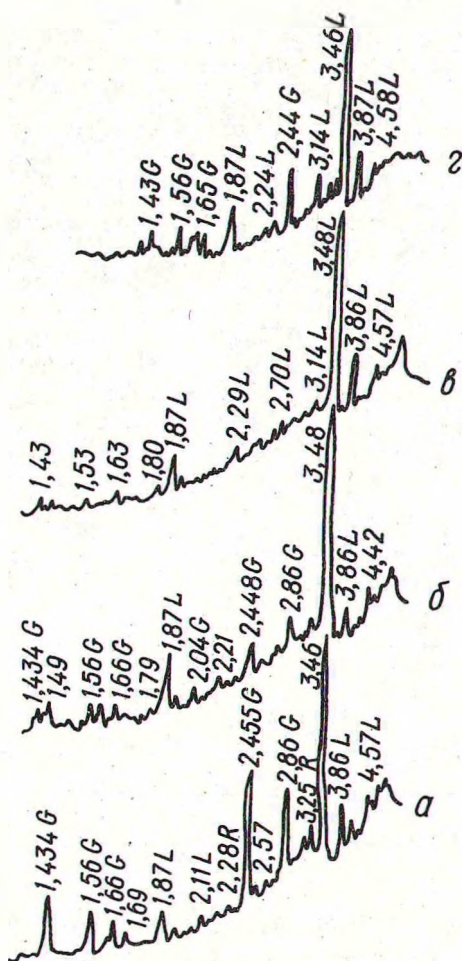


Рис. 3. Рентгенограммы продуктов кристаллизации. Обозначения те же, что и на рис. 2.

гретого выше 900^oС и имеющего сподуменовую структуру [7]. Возможно, образующаяся кристаллическая фаза представляет собой высококремнеземистое соединение сподуменового ряда твердых растворов [26 - 27]. По данным рентгенофазового

анализа, состав этого кристаллического образования отвечает формуле $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ [28 - 29]. Можно предположить, что видимые на микрофотографиях мельчайшие кристаллы, расположенные на поверхности крупных кристаллов-блоков, представляют собой остатки эвкрипитоподобного β -сподумена, имеющего отрицательный коэффициент расширения и фигурирующий в литературе под названием отрицательного β -сподумена [30 - 31]. В последнее время [6, 32] он трактуется как твердый раствор эвкрипитита с кремнеземом, имеющего состав сподумена или близкий к нему и эвкрипитоподобную структуру. Появляется он, как правило, при низких температурах [6] и затем перестраивается в положительный высокотемпературный β -сподумен или его твердые растворы.

Небольшие кристаллы ($\sim 0,15$ мк) ромбической и неправильной формы, очевидно, принадлежат цинковой шпинели - гангиту. Присутствие на снимках отдельных образцов длиннопризматических, иглообразных кристаллов говорит о формировании в материалах также рутиловой фазы. Следует отметить, что выпадение рутила закономерно прослеживается для составов, лежащих в малоглиноземистой области литиевой системы (см. рис. 1). Очевидно, в этой части системы создаются благоприятные условия для фазового разделения с выделением обогащенных титаном участков и последующей их кристаллизацией в форме рутила. При этом количество дополнительных фаз - рутила и гангита, судя по высоте соответствующих дифракционных максимумов (см. рис. 3), невелико.

В кристаллизации стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{Li}_2\text{O}$ имеются определенные различия, обусловленные природой и свойствами двухвалентных катионов. В частности, в магниевой системе процесс формирования кристаллической структуры сопровождается растрескиванием образцов. При этом с увеличением количества MgO склонность к растрескиванию усиливается. Рентгенофазовый анализ показывает формирование в магниесодержащих материалах преимущественно литиевого силиката ($d = 4,57; 3,86; 3,47; 3,14; 2,70; 2,29; 1,93; 1,87$). В малоглиноземистых образцах дополнительно к нему выпадает рутил. Магний полностью остается в стекловидной фазе. Как мы уже отмечали, на микрофотографиях закристаллизованных образцов просматриваются кристаллы трех видов (см. рис. 2). Эти данные позволяют сделать предположение, что магний, как катион с большой силой поля, способный встраиваться в структурную сетку стекла, служит помехой при перегруппировке

элементов, связанных с переходом эвкрипитоподобного β - сподумена в высокотемпературный положительный твердый раствор состава $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$. В силу этого обстоятельства количество остаточного эвкрипитоподобного β -сподумена с увеличением концентрации магния также увеличивается. Это может привести к усилению напряжений между кристаллическими фазами, вызванному различием в их тепловом расширении, и соответствующему разрушению образцов.

Продукты кристаллизации магниевоцинковой системы также характеризуются слабой механической прочностью, за исключением образцов, содержащих небольшое количество окиси магния.

Процесс кристаллизации стекол чисто цинкового сечения системы имеет свои специфические особенности. Образующиеся продукты кристаллизации отличаются высокой механической прочностью, фарфоровидным изломом и белой с характерным стекловидным блеском поверхностью. Процесс кристаллизации протекает относительно быстро с образованием почти во всех образцах, кроме литиевого силиката, также цинковой шпинели - ганита. Очевидно, ион цинка с его 18 электронами на предвнешней оболочке и большой силой поля способен оказывать более сильное поляризующее действие на окружающие анионы, чем ионы второй группы с оболочкой типа инертных газов [33-34]. Это упорядочивающее воздействие приводит к тому, что цинк, связываясь с алюминием, легко выпадает в виде самостоятельной кристаллической фазы - ганита даже при малом его содержании в стекле.

Системы с окисью кальция (чисто кальциевая, кальциево-магниевая и кальциевоцинковая) характеризуются возможностью получения в них механически прочных образцов. Наблюдаемая в чистомагниевои и магниевоцинковой системах трещиноватость кристаллизующихся образцов в системах с окисью кальция отсутствует. Опытные стекла кристаллизуются с образованием мелкокристаллической структуры и формированием в процессе термообработки алюмосиликата лития, а для отдельных образцов - также и рутила (см. рис. 1). В цинксодержащих образцах дополнительно образуется ганит. Ион кальция при этом полностью остается в стекловидной фазе и, очевидно, в силу своей природной особенности слабого катиона не оказывает сильного влияния на процессы перегруппировки структурных элементов в β -сподуменовых структурах, заканчивающихся наиболее полным переходом эвкрипитоподобного β -сподумена

в положительный твердый раствор состава
(рис. 3,г).



Характер кристаллизации стекол кальциевоцинковой системы имеет некоторые особенности. Изученные нами стекла обладают широким температурным интервалом, в котором они превращаются в мелкокристаллический материал с плотной и весьма прочной структурой. Представителем кристаллической основы являются три стабильные фазы: алюмосиликат лития $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, ганит и рутил (см. рис. 1). Поверхность закристаллизованных образцов имеет специфический стекловидный блеск и характерную белую поверхность. Однако следует отметить, что коэффициент термического расширения образцов кальцийсодержащих систем несколько выше [16 - 22], чем магниевых [11 - 14] и магниевоцинковых $(13 - 18) \cdot 10^{-7} \text{гр.}^{-1}$.

Таким образом, проведенное исследование системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{Li}_2\text{O}$ показало, что в ней имеются стекла, которые кристаллизуются независимо от природы двухвалентного катиона с образованием мелкокристаллической равномерной структуры, имеющей матовый фосфоровидный излом и белую со специфическим стекловидным блеском поверхность.

В кристаллизации стекол системы имеются также определенные различия, обусловленные природой и свойствами двухвалентных катионов. В частности, процесс кристаллизации стекол магниевой и магниевоцинковой систем сопровождается растрескиванием образцов. Цинковые, кальциевые, а также цинко-кальциевые стекла кристаллизуются в широком температурном интервале с образованием механически прочной структуры.

Процесс формирования основной кристаллической фазы - литиевого силиката $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ - идет через образование промежуточной, метастабильной фазы - эвкриптитоподобного β -сподумена, т.е. соединения, имеющего состав сподумена и эвкриптитовую структуру.

Сопутствующими кристаллическими фазами являются рутил и для стекол цинксодержащих систем в качестве дополнительной фазы выкристаллизовывается цинковая шпинель - ганит.

Л и т е р а т у р а

1. Патент США, № 3600204, 31.05.69.
2. Патент США, № 3582301, 7.10.68.
3. Патент США, № 3582371, 13.01.69.
4. Szejda. - Szkto i ceram., 1970, 21, № 2, 36-38.
5. Патент США, № 3666559, 2.07.70.
6. Алексеев А.Г., Варгин В.В. и др. - Катализируемая регулируемая кристаллизация

стекло литиевоалюмосиликатной системы. Под ред. В.В. Варгина. М. - Л., 1964, ч. 1, 3 - 120. 7. Варгин В.В., Засолоцкая М.В. и др. - Катализированная регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, Под ред. В.В. Варгина. М. - Л., 1971, ч. 2, 3 - 198. 8. Патент США, № 3681097, 19.08.70. 9. Патент США, № 3585055, 8.05.67. 10. Hing P., McMillan P.W. Journ. Mater. Sci., 1973, 8, № 3, 340 - 348. 11. Solacolu S., Balta P., Jitianu G. Rev.roum.chim., 1970, 15, N 6, 957 - 964. 12. Патент Японии, № 22434, 21.01.65. 13. Патент Японии, № 43237, 29. 11.68. 14. Патент США, № 3582385, 7. 10.68. 15. Патент США, № 3625718, 13.10.69. 16. Патент США, № 3615759, 2.06.69. 17. Патент ФРГ, № 1596858, 29.06.67. 18. Scheidler H., Sack W. - geme Congr. int. Verre, Versailles, 1971. Commus sci et techn. Paris, 1971, 2, 1069—1085. 19. Катаева Г.В., Пятницкая В.В., Тыка - чинский И.Д. Стекло. Тр. ин-та стекла, 1972, № 2 (144), 11 - 16, 20. Патент Австралии, № 290843, 1965. 21. Патент Японии, № 24430, 1965. 22. Патент Японии, № 4870, 2.06.66. 23. Патент Японии, № 4871, 7.06.66. 24. Патент Японии, № 42117, 15.03.68. 25. Патент Австралии, № 414106, 9.08.67. 26. Skinner B., Evans H. - Am.J.Sci Bredly, 1960, 258. A, 312. 27. Saalfeld. - Zeit. Krist., 1961, 115, N 5, 420. 28. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957. 29. Index Powder Diffraction File 1970 Joint Committee on powder Diffraction Standards, Philadelphia, Pennsylvania. 30. Roy R., Roy D. M. Osborn E.F. Journ. Amer. Ceram. Soc., 1950, 33, 152. 31. Heinglein E. - Fortschr. Miner., 1956, 34, 40. 32. Roy R. - Zeit. Krist., 1959, 14, 185. 33. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967. 34. Эйтель В. Физическая химия силикатов. М., 1962, 878.