

Таким образом, проведенное исследование позволило установить взаимосвязь между соотношением основных компонентов в стекле и степенью выделения в процессе его кристаллизации рутила.

Л и т е р а т у р а

1. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Л., 1962.
2. Палацкий А. Техническая керамика. М.-Л., 1959.
3. Богородицкий Н.П. и др. Радиокерамика. М.-Л., 1963.
4. Дубовик, Т.В., Гурвиц Л.Г., Журьяри З.Л. В сб.: Электронная техника, сер. 14. вып. 9 (25). М., 1969.
5. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
6. Макмиллан П.У. Стекло-керамика. М., 1967.

З.Ф. Манченко

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ В МАЛОЛИТИЕВЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Литиевые алюмосиликатные стекла представляют интерес с точки зрения получения на их основе материалов с низким тепловым расширением и белой самоглазующейся поверхностью. Данные литературы показывают, что в термообработанных литийсодержащих стеклах образуются мета- и ортосиликаты, дисиликаты и алюмосиликаты лития. В стеклах с высоким содержанием SiO_2 формируются при термообработке высококремнеземистые литийсодержащие соединения типа β -сподумена, пеллита и их твердые растворы [1-3, 5-7].

Настоящее исследование посвящено изучению процессов минералообразования в малолитиевых алюмосиликатных стеклах, относящихся к системе SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - ZnO - Li_2O . Исследовались минералогический состав, структура и свойства (коэффициент теплового расширения, плотность) стекол, прошедших одноступенчатую четырехчасовую термообработку в интервале температур 600-1200°С.

Исходные образцы малолитиевого стекла имеют желтоватую окраску, которая после термообработки в области температур 700-750°С переходит в опаловую. В узком интервале температур 775-820°С они, не изменяя окраски, теряют механическую прочность и способны к растрескиванию. Образцы, прошедшие

термообработку при температуре 850°С, приобретают высокую механическую прочность и становятся непрозрачными.

Повышение температуры термообработки до 1050°С приводит к образованию материала белого цвета с матовым изломом и самоглазующейся поверхностью.

На рис. 1 показаны термограммы двух исходных малолитиевых стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ с добавками MgO (стекло 25-211) и CaO (стекло 39-211), на которых имеются один эндотермический эффект в области температуры 640-750°С и два экзотермических эффекта при 800-820°С и 920-950°С.

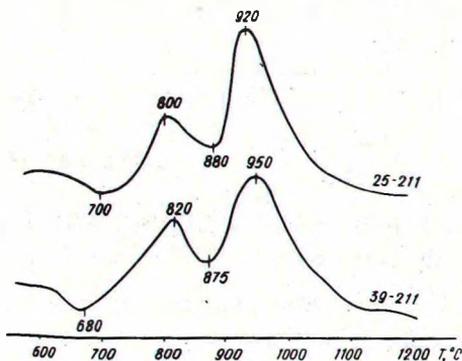


Рис. 1. Термограммы малолитиевых стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$.

Согласно данным рентгенофазового анализа, ответственным за возникновение обоих экзотермических эффектов на кривой ДТА является формирующийся в стеклах алюмосиликат лития ($d = 4,57; 3,87; 3,46; 2,62; 2,38; 2,28; 2,24; 1,91; 1,86; 1,64$). Цинксодержащая минеральная фаза-ганит ($d = 2,86; 2,43; 2,02; 1,86$) выпадает при более высоких температурах (> 1000) и ввиду образующихся незначительных его количеств (рис.1 - 2) термоэффекта на термограмме стекла не возникает. Отсутствует он также при формировании третьей фазы-рутила (температуры 1150-1200°С).

Исследование свойств и структуры стекол, прошедших термообработку на разных стадиях минералообразования, позволило установить определенную взаимосвязь между структурными превращениями и свойствами стекол, а также ответить в некоторой степени на вопрос о причинах возникновения двух экзотермических эффектов на термограмме стекла, которые, согласно данным рентгенофазового анализа, образуются в результате формирования в стекле алюмосиликата лития.

На рис. 2 показана зависимость коэффициента теплового расширения, плотности стекла и относительной эффективности дифракционных максимумов рентгеновского спектра алумосиликатов лития, ганита и рутила от температуры термообработки. На рисунке видно, что под действием термообработки параметры плотности и коэффициента теплового расширения претерпевают значительные изменения. Плотность с повышением температуры термообработки сдвигается в сторону высоких абсолютных значений.

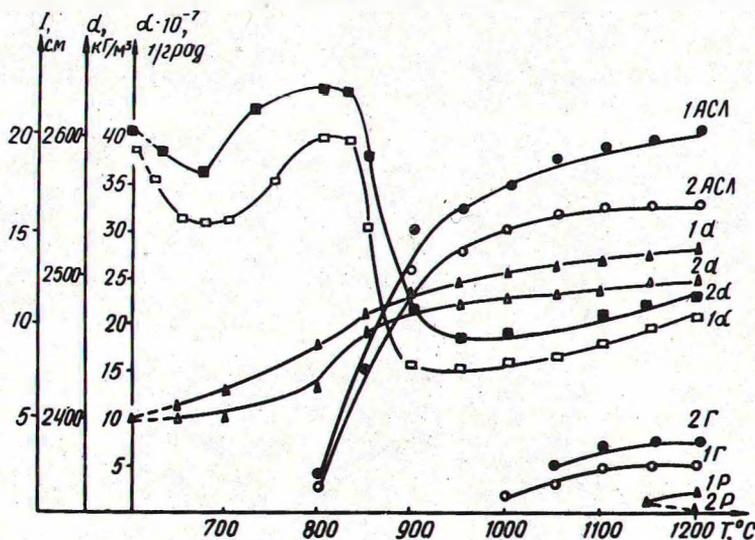


Рис. 2. Зависимость теплового расширения (α), плотности (d) и относительной интенсивности кристаллизации алумосиликата лития (АСЛ), ганита (Г), рутила (Р) стекол 25-211 (1) и 39-211 (2) от температуры термообработки.

На кривой теплового расширения имеется минимум в области температуры эндотермического эффекта. Величина коэффициента теплового расширения снижается с 38 до $31 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ (стекло 25-211) и с 40 до $36 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ (стекло 39-211). Термообработка стекол выше температуры эндoeffекта приводит к резкому возрастанию коэффициента теплового расширения образцов обоих стекол до 40 (25-211) и $45 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ (39-211).

На электронно-микроскопических снимках стекла 25-211 (рис. 3) видно, что в исходном стекле имеются четко выраженные микронеоднородности, которые с повышением температуры термообработки уменьшаются в размерах с одновременным образованием новых микрообразований.

В интервале температур эндотермического эффекта 640 – 750°С происходит активная дифференциация микроструктурных элементов, приводящая к некоторому равновесию между высоко-температурными и вторичными низкотемпературными образованиями. Структура стекла при этом стабилизируется и становится более однородной.

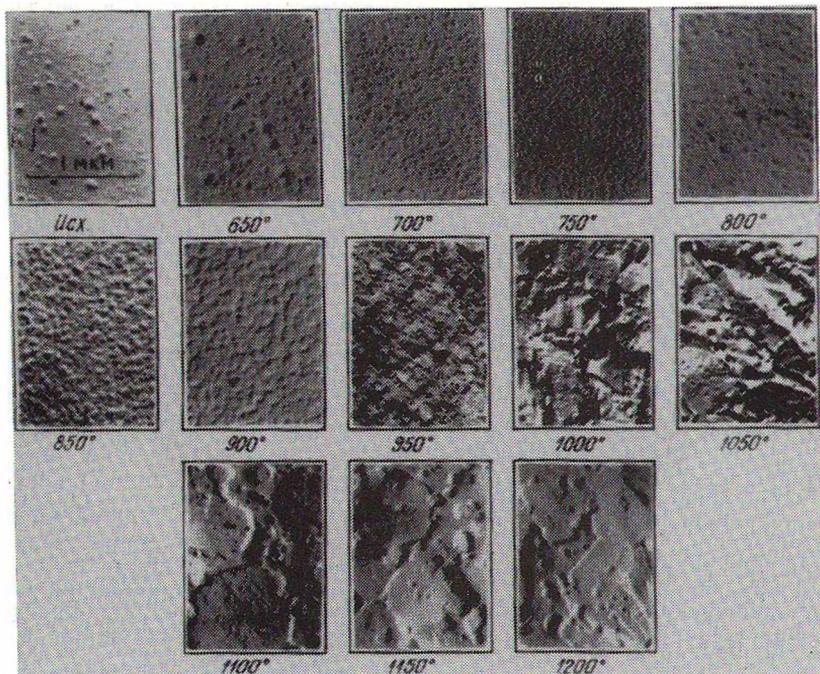


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки исходного стекла 25-211 и прошедшего четырехчасовую термообработку при различных температурах.

В этом интервале температур наблюдается снижение значений теплового расширения. Можно предположить, что основной причиной его снижения является более однородное состояние стекла.

Повышение температуры термообработки до 800–820°С (область первого экзотермического эффекта на кривой ДТА) сопровождается значительным ростом величин коэффициента теплового расширения стекла вплоть до значений, превышающих их для исходных стекол.

На рентгенограммах таких стекол появляются небольшие максимумы, приближающиеся к характерным для β -сподумена

и отличающиеся от него отклонением линий дифрактограмм в сторону больших углов. По данным литературы [1-3, 5-7], в области низких температур возможно формирование алумосиликата лития состава сподумена со структурой β -эвкриптита.

Однако, судя по величине максимумов рентгеновского спектра, количество формирующейся кристаллической фазы является незначительным (см. рис. 2). В результате величина коэффициента теплового расширения будет определяться стекловидной прослойкой, у которой он повышается в связи с уходом относительно больших количеств ионов кремния и алюминия на построение кристаллической решетки алумосиликата лития ($\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) и обогащением ее оставшимися элементами с большими парциальными числами [4], такими, как Zr, Mg, Na.

Появление же первых единичных кристаллов алумосиликата лития с эвкриптитовой структурой, который характеризуется малым, возможно даже отрицательным коэффициентом теплового расширения [5-6], приводит к возникновению на границе стекло-кристалл больших местных напряжений и полной потере прочности образцов. Последние разрушались уже в процессе термообработки при 775-820°С.

Обработка стекол в области второго экзотермического эффекта мало меняет рентгеновский спектр образцов. В нем имеются максимумы алумосиликата лития ($d = 3,46; 3,14; 2,63; 2,24; 1,91$), соответствующего природному петалиту, прогретому выше 900°С, а поэтому имеющего структуру высокотемпературного β -сподумена [2]. На электронных снимках становятся заметными крупные кристаллические многогранники, характерные для сподумена. В центре таких кристаллов закономерно располагаются группы мелких кристаллов, которые при более высоких температурах термообработки, когда кристаллы алумосиликата вырастают до крупных блоков, выделяются очень отчетливо. Наличие мелких кристалликов в центре крупных блоков замечено в структуре других стекол литийсодержащих систем. Такие минеральные образования некоторыми авторами [1] идентифицируются как остатки низкотемпературного β -сподумена со структурой эвкриптита и низким коэффициентом теплового расширения. По-видимому, мелкие кристаллики на микрофотографиях опытных образцов действительно являются представителями низкотемпературного алумосиликата лития, имеющего структуру β -эвкриптита и состав сподумена и формирующегося в области температур первого экзотермического эффекта.

Присутствие их в закристаллизованном стекле приводит к отклонению основных линий рентгеновского спектра от соответствующих сподумену. При этом переход низкотемпературной эвкриптитоподобной модификации алюмосиликата в его стабильную высокотемпературную форму со структурой β -сподумена сопровождается возникновением второго экзотермического эффекта на кривой ДТА. Формирование больших количеств алюмосиликата лития приводит к доминирующему ее влиянию на коэффициент теплового расширения образцов, величина которого снижается до $15 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Термообработка стекол в интервале температур 1000–1100°С создает условия для кристаллизации цинксодержащей минеральной фазы-ганита, количество которой, судя по интенсивности дифракционных максимумов рентгенограмм, является незначительным.

На электронно-микроскопических снимках образцов заметны крупные кристаллы-блоки алюмосиликата лития и небольшие единичные кристаллики, которые могут быть отнесены к ганиту. С выделением ганита коэффициент теплового расширения увеличивается (см. рис. 2).

Термообработка стекол при температуре 1150–1200°С приводит к образованию незначительных количеств третьей минеральной фазы-рутила ($d = 3,24; 2,48; 2,18; 1,68$), который также вносит свои коррективы в общий коэффициент теплового расширения образцов (см. рис. 2). Интенсивность формирования алюмосиликата лития и ганита при этом не снижается.

Таким образом, проведенное исследование процесса минералообразования в малолитиевых алюмосиликатных стеклах позволило установить температурные границы образования в них алюмосиликата лития, ганита и рутила.

Показано, что в малолитиевой области системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-Li}_2\text{O}$ с содержанием Li_2O не более 5 мол.% основной минеральной фазой является алюмосиликат лития со структурой β -сподумена и составом, приближающимся к петалиту, который оказывает доминирующее влияние на структуру и свойства термообработанных стекол и открывает возможность получения материалов с низким коэффициентом теплового расширения и высокой термостойкостью.

Процесс формирования алюмосиликата лития идет через первоначальное образование низкотемпературной метастабильной модификации со структурой эвкриптита и составом сподумена,

Выпадение разных форм алюмосиликата лития сопровождается возникновением соответствующих для каждой разновидности экзотермических эффектов на термограммах исходных стекол.

В качестве сопутствующих фаз формируются незначительные количества ганита и рутила, которые образуются после завершения структурно-фазовых переходов в алюмосиликатах лития и вносят заметные коррективы в свойства стекол.

Л и т е р а т у р а

1. Алексеев А.Г. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. 1. Л.-М., 1964.
2. Варгин В.В. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. II. Л., 1971.
3. Торопов В.А., Барзаковский В.П. Высокотемпературная химия силикатных и других окисных систем. М., 1963.
4. Информационные сообщения. Расчет свойств силикатных стекол, М., 1956. 3 - 4.
5. Roy R., Roy D.M., Osborn E.F. - Amer. Ceram. Soc., 1950, 33, 152.
6. Heinglein E. - Fortschr. Miner., 1956, 34, 40.
7. Barren R.M., White E.A. - Chem. Soc., 1951, N5, 1267.

Л.М. Силич, В.И. Русак

ИЗМЕНЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{BaO}$ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Установление влияния степени закристаллизованности на изменение диэлектрических свойств проводилось на образцах стекол

1 ($\frac{\text{BaO}}{\text{MgO}} = \frac{1}{6}$) и 2 ($\frac{\text{BaO}}{\text{MgO}} = \frac{1}{1}$), прошедших следующие температуры кристаллизации: на первой ступени 700, 730, 760, 790, 820, 850°C - 4 ч; на второй ступени 1100, 1150°C - 1 ч.

Исследования производились в диапазоне частот $10^6 - 10^8$; 10^{10} Гц на куметре "Тесла" типа ВМ-271.

Тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость рассчитывались по формулам: