

- М.-Л., 1963, 193-201. 2. Гамбарян С., Батаева А., Четвериков С. - "Промышленность Армении", 1967, №3, 19 - 22. 3. Франц. пат. № 1405826, 30. 10. 63. 4. Калинин М.И., Подушко Е.В. - В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1. М.-Л., 1963, 164-167. 5. Чистосердов В.Г., Шмелева Н.А., Сердюк А.М. - В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1. М.-Л., 1963, 161-164. 6. Павлушкин Н.М., и др. - В сб.: Экспериментальное исследование минералообразования. М., 1971, 150. 7. Дятлова Е.М. и др. - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, Вып. 2. Владимир, 1971, 155-156. 8. Ермоленко Н.Н., Дятлова Е.М., Карпович Е.Ф. - В сб.: Теория и практика производства камнелитых труб. Алма-Ата, 1972, 199-206. 9. Ермоленко Н.Н., Карпович Е.Ф., Дятлова Е.М. - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, вып. 3. Ярославль, 1973, 161-162. 10. Ермоленко Н.Н., Карпович Е.Ф. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1973, 48. 11. Ермоленко Н.Н., Карпович Е.Ф. - В сб.: Жаростойкие материалы, Обнинск, 1975, 164.

Л.Г. Гурвиц, З.Л. Журьяри

## УСЛОВИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РУТИЛА В СИТАЛЛАХ СИСТЕМЫ



В последнее время значительное практическое применение находят ситаллы, в состав кристаллической фазы которых входит рутил, в значительной степени определяющий величину диэлектрической проницаемости материала [1]. Рутил используется в некоторых керамических материалах и ситаллах в качестве кристаллической фазы с большим отрицательным температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ( $\text{TK}_\epsilon$ ), с помощью которого компенсируется положительный  $\text{TK}_\epsilon$  основных фаз материала [2-4].

Из литературы [5,6] известно, что двуокись титана, вводимая в состав стекла в качестве стимулятора кристаллизации (5,0 - 5,5 мас.%), только в отдельных случаях выделяется в виде рутила. В большинстве ситаллов она присутствует в виде соеди-

\* Работа выполнена под руководством Л.А. Жуниной.

нений  $TiO_2$  с  $Al_2O_3$  и  $MgO$  - титанатов алюминия или алюмо-титанатов магния.

Наша задача заключалась в определении условий выделения рутила в стеклах системы  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ , кристаллизующихся с образованием в качестве основной кристаллической фазы  $\beta$ -сподуменового твердого раствора. Исследовались стекла с постоянным содержанием  $Li_2O$ . Количество  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в них изменялось соответственно от 21 до 35 и от 5,5 до 10,0 мас.%. При таком изменении содержания  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  молярное отношение  $TiO_2 / Al_2O_3$  \* изб. колебалось от 0,36 до 1,10 (рис. 1).

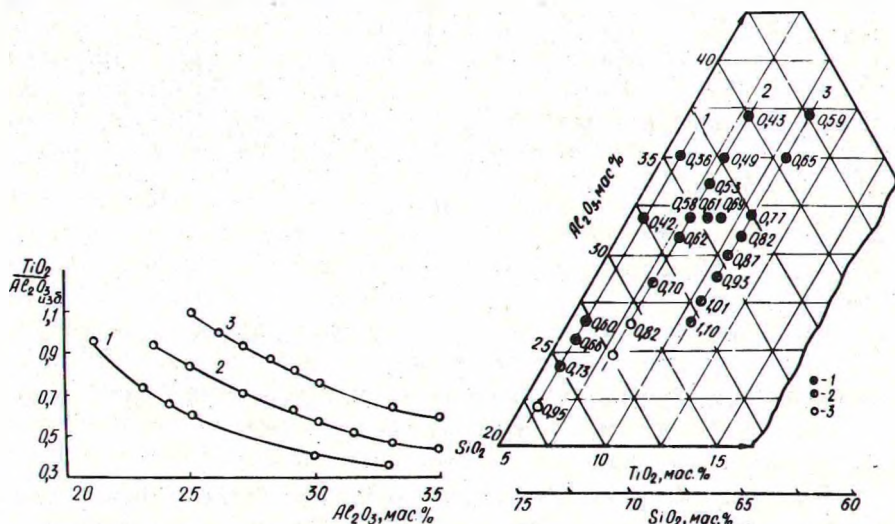


Рис. 1. Зависимость соотношения  $TiO_2/Al_2O_3$  изб. от содержания  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в составе исходного стекла.  $TiO_2/Al_2O_3$  изб. мас. % / : 1 - 5,5; 2 - 7,5; 3 - 10,0.

Рис. 2. Участок трехкомпонентной диаграммы  $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$  с положением составов исследуемых стекол (цифры рядом с точками обозначают отношение  $TiO_2/Al_2O_3$  изб. ). Разрезы: 1 - с 5,5 мас. %  $TiO_2$ ; 2 - с 7,5 мас. %  $TiO_2$ ; 3 - с 10,0 мас. %  $TiO_2$ ; 1 - рутил; 2 - рутил + титанат алюминия; 3 - титанат алюминия.

\*  $Al_2O_3$  изб. - избыток  $Al_2O_3$  поле выделения  $\beta$ -сподуменового твердого раствора, состав и содержание которого определены методом расчета.

На рис. 2 показано положение исследуемых составов на трехкомпонентной диаграмме системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ . Рассматриваемый участок диаграммы относится к полю кристаллизации муллита.

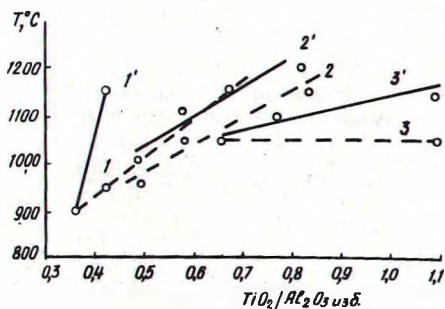


Рис. 3. Зависимость температуры начала выделения рутила от соотношения  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ изб.} \cdot \text{TiO}_2$  (мас.%) : 1, 1' - 5,5; 2, 2' - 7,5; 3, 3' - 10,0 (1', 2', 3' - для длительности кристаллизации 1 ч; 1, 2, 3 - 7 ч.).

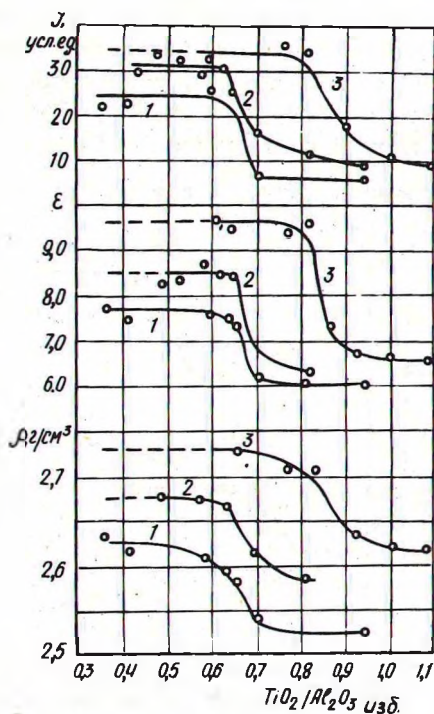


Рис. 4. Зависимость относительного содержания рутила, диэлектрической проницаемости и плотности ситалла от соотношения  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ изб.} \cdot \text{TiO}_2$  (мас.%) : 1 - 5,5; 2 - 7,5; 3 - 10,0.

Стекла варились в тигельной газовой печи в кварцевых тиглях емкостью 1 л при температуре  $1600 \pm 10^\circ\text{C}$  в течение 3-4 ч. Для составления шихт использовали технические сырьевые материалы. Результаты варки стекол показали, что предельное содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при котором в упомянутых условиях получены стеклообразные образцы, составляло 33 мас.%. Наименьшей склонностью к кристаллизации в процессе выработки обладало стекло с 10,0 мас.%  $\text{TiO}_2$ . У стекол с меньшим содержанием  $\text{TiO}_2$  при отливке отмечалась значительная кристаллизация.

Ситаллизация исследуемых стекол производилась при температуре 1170°С в течение 7 ч.

Рентгенофазовым анализом продуктов кристаллизации стекол установлено, что титансодержащая кристаллическая фаза на раннем этапе кристаллизации выражена титанатом алюминия. Рутил выделяется при более высоких температурах кристаллизации. Выделение рутила сопровождается одновременным образованием корунда. Температура начала выделения рутила определяется соотношением  $TiO_2 / Al_2O_3$  изб.: чем ниже это соотношение, тем более низкие температуры выделения рутила (см. рис. 3).

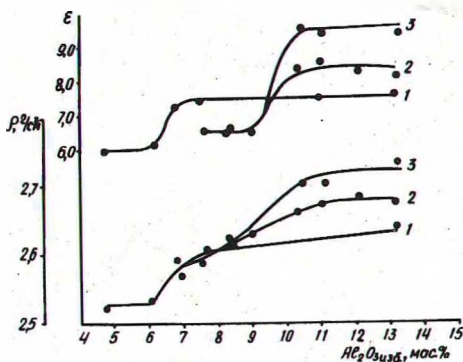


Рис. 5. Зависимость диэлектрической проницаемости и плотности ситалла от содержания  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  изб.  $TiO_2$  (мас. %): 1 - 5,5; 2 - 7,5; 3 - 10,0.

Анализ механизма кристаллизации исследованных стекол показывает, что рутил в литиевосиликатных стеклах образуется на последнем этапе кристаллизации, главным образом за счет разложения титаната алюминия на составляющие окислы.

Изучение зависимости количества рутила и свойств ситалла от содержания  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в составе исходных стекол (см. рис. 4,5) позволило сделать вывод, что практически полное выделение рутила имеет место при расчетном молекулярном отношении  $TiO_2 / Al_2O_3$  изб.  $\leq 0,65$  для стекол с содержанием  $TiO_2$  5,5 и 7,5 мас.% и  $TiO_2 / Al_2O_3$  изб.  $\leq 0,8$  при содержании  $TiO_2$  10,0 мас.%. Это соответствует содержанию в исходном стекле  $Al_2O_3$  изб.  $\geq 7$  мас.% для 5,5 мас.%  $TiO_2$  при исследуемом содержании  $Li_2O$ . Для полного выделения рутила в стеклах с 7,5 и 10,0 мас.%  $TiO_2$  количество  $Al_2O_3$  изб. должно быть не менее 10 мас.%.



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. Стеклокерамика. 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  $\text{SiO}_2$  формируются при термообработке высококремнеземистые литийсодержащие соединения типа  $\beta$ -сподумена, пегалита и их твердые растворы [1-3, 5-7].

Настоящее исследование посвящено изучению процессов минералообразования в малолитиевых алюмосиликатных стеклах, относящихся к системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{Li}_2\text{O}$ . 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