

Установлено, что влияние 0,5-3 молей борного ангидрида является более эффективным, чем тех же концентраций фосфорного.

Борный ангидрид оказывает существенное положительное воздействие на варочно-выработочные свойства стекол, способствует измельчению структуры и понижению КТР закристаллизованных образцов.

Л и т е р а т у р а

1. Krishna M., Smith M., Westman A. - J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 44, 3, 97-105.
2. Murthy M.K., Westman A.E.R. - Amer. Ceram. Soc. 1962, 45, 401-407.
3. Hing P., McMillan P.W. - J. Mater. Sci., 1973, 8, 3, 340-348.
4. Solaculus S., Balta P., Jitiann G. - "Pev. roum. chim.", 1970, 15, 6, 957-964.
5. Fajans K., Barber S.W. - J. Amer. Ceram. Soc., 1952, 74, 2761.
6. Fajans K., Kreide N.J. - J. Amer. Ceram. Soc., 1948, 31, 105.
7. Mackenzie J.D., Claussen W.F. - J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 44, 79.
8. Rawson H. - "Proceedings IV International Congress on Glass. Paris", Imprimerie Chaix. Paris, 1956, 52.
9. Sun K.H. - J. Amer. Ceram. Soc., 1947, 30, 277.
10. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
11. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
12. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967.
13. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Перев. с англ. М., 1970, 103-123.
14. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
15. Алексеев А.Г. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. I и II. М., 1964.

Е.Ф. Карпович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$

В литературе имеется информация, посвященная изучению влияния тепловой обработки на свойства и структуру стекол частной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [1-3], системы $\text{SiO}_2 -$

$\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [4-5] и др. [6,7]. Установлено, что кристаллические фазы в кордиеритовых ситаллах могут быть разными в зависимости как от их химического состава, так и от режима термообработок. Представляет определенный интерес исследование влияния тепловой обработки на кристаллизацию стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$, так как эта система ранее не изучалась, хотя нами и были проведены в ней исследования в других аспектах [8-11].

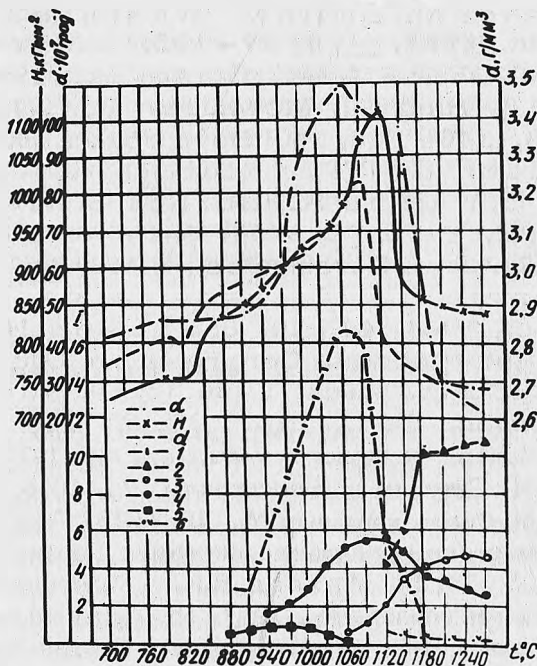


Рис. 1. Влияние многоступенчатой и последовательной тепловой обработки на фазовый состав и свойства стекла 14/210. α - коэффициент теплового расширения. d - плотность, H - микротвердость; 1 - высокотемпературный твердый раствор типа кварца - 0,2 - кордиерит, 3 - рутил, 4 - штифель, 5 - x -фаза, 6 - титанат алюминия.

Изучение влияния термообработки на структуру и свойства стекол велось нами следующим образом. Кусочки стекла произвольной формы и палочки размером 50 x 4 x 4 мм помещались в электрическую печь, подъем температуры до 700°С осуществлялся со скоростью 20°/ч, затем до 1270° температура поднималась с остановками через каждые 30°С. На каждой останов-

ке (ступени) образцы выдерживались в течение 4 ч. После этого часть их извлекалась из печи. Продукты кристаллизации спятных стекол изучались комплексным методом, включающим дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, электронную микроскопию и определение физических свойств образцов.

На рис. 1 и 2 показаны интенсивность (по высоте дифракционных максимумов на рентгенограммах образцов), очередность формирования кристаллических фаз, дифференциально-термический анализ исходных стекол (табл. 1), а также изменение физических свойств в зависимости от температуры последовательной обработки образцов стекол 14/210 и 34/510.

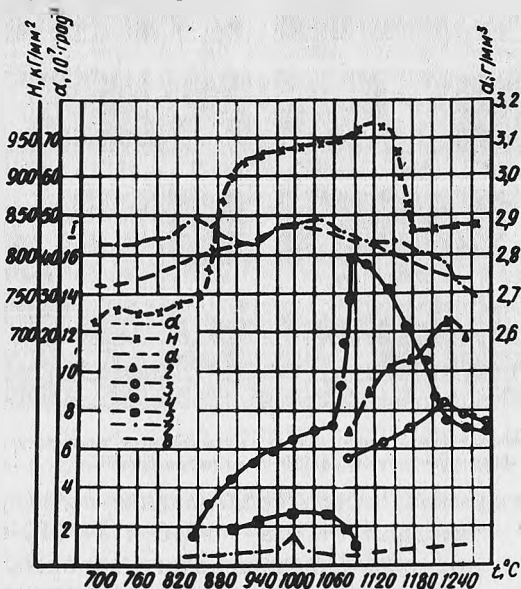


Рис. 2. Влияние многоступенчатой и последовательной тепловой обработки на фазовый состав и свойства стекла 34/510. Обозначения α , d , H , 1-6 те же, что и на рис. 2; 7 - алломагнетитовые титанаты; 8 - кристобалит.

С повышением температуры обработки от 700° до температуры максимумов эндозффектов на кривых ДТА исследуемых стекол (790° для стекла 14/210 и 760° для стекла 34/510) наблюдается лишь незначительное изменение плотности, микротвердости и коэффициента теплового расширения образцов. В этой температурной области в структуре стекла происходит перегруппировка неоднородностей, имеющих в исходных стеклах.

Табл. 1. Дифференциально-термический анализ исходных стекол

Исх. стекло	t° max эн- доэффекта	t° max эк- зоэффекта	t° max высо- котемператур- ного эндоэффекта	t° max высоко- температурного эк- зоэффекта
14/210	790	880	1120	1230
34/510	760	850	1090	1240

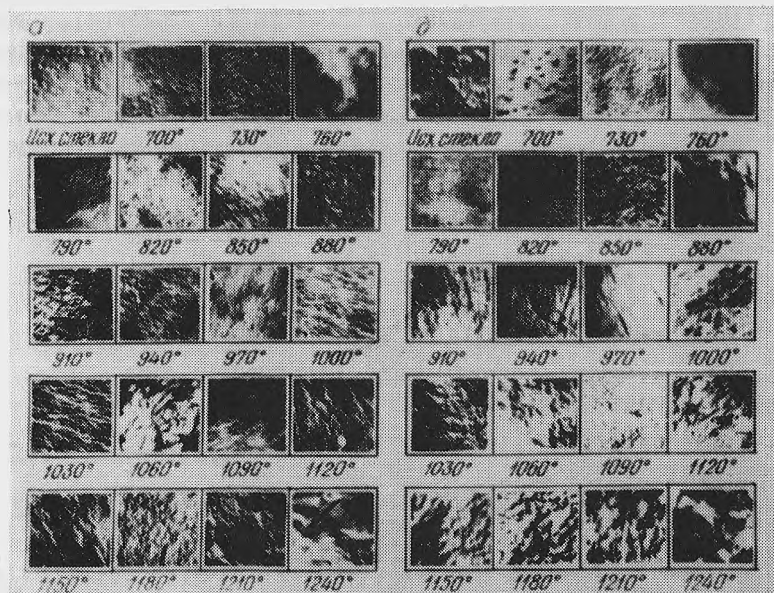


Рис. 3. Изменение структуры стекла в зависимости от температуры последовательной обработки: а - стекла 14/210; б - стекла 34/510.

Электронно-микроскопическое исследование подтверждает это предположение. Исходные стекла 14/210 и 34/510 имеют микро-неоднородности, возможно, ликвационного характера (рис. 3). Неоднородности, присущие исходным стеклам, с повышением температуры уменьшаются до температурного интервала, соответствующего максимуму эндотермического эффекта данных стекол. При температуре 790° (стекло 14/210) и 760° (стекло 34/510) электронный микроскоп фиксирует наличие мелких неоднородностей, равномерно распределенных по всему объему. С повышением температуры обработки начинается вторичное образование неоднородностей, предшествующее появлению первых кристаллических фаз. Вторичная дифференциация приводит, очевидно, к формированию новой структуры, о чем свидетельствует некоторое изменение исследуемых свойств стекол при 820° (стекло 14/210) и 790° (стекло 34/510) (см. рис. 1 и 2).

Как показано на рис. 1 и 2, первые кристаллические фазы образуются при температуре 880° (стекло 14/210) и 850° (стекло 34/510), которая находится в области максимумов экзотермических эффектов на кривых ДТА исследуемых стекол. Значительные изменения плотности, микротвердости и коэффициента теплового расширения наблюдаются также в этих интервалах температур.

В качестве первых кристаллических фаз образуется твердый раствор со структурой высокотемпературного кварца типа кварца - О (стекло 14/210), шпинель (стекло 34/510) и х-фаза, которая в образце 14/210 по своим параметрам приближается к твердому раствору на основе TiO_2 . В образце 34/510 х-фаза, вероятно, носит характер твердого раствора со структурой высокотемпературного кварца. С повышением температуры обработки межплоскостные расстояния х-фазы в обоих случаях изменяются (она перекристаллизовывается в кордиерит или рутил), а характеристики физических свойств повышаются. После обработки при температуре 1120° (стекло 14/210) и 1090° (стекло 34/510) на рентгенограммах фиксируются пики кордиерита, который образуется путем перекристаллизации высокотемпературного раствора типа кварц - О (стекло 14/210) или твердого метастабильного раствора со структурой высокотемпературного кварца (стекло 34/510). Эта температура соответствует максимумам вторых эндотермических эффектов на кривых ДТА исследуемых стекол. Образование кордиерита идет не непосредственно из расплава, а в результате твердофазовых реакций взаимодействия метастабильных твердых растворов и фаз высокотемпературного кварца с остаточной стеклофазой. Процесс перекристаллизации обуславливает эндотермические эффекты при температуре 1120 и 1090° . При дальнейшем увеличении температуры обработки интенсивность дифракционных максимумов кордиерита и рутила усиливается. При этом коэффициент теплового расширения, микротвердость и плотность резко уменьшаются; особенно четко это проявляется при изменении коэффициента теплового расширения, величина которого уменьшается от $110 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ до $20 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ (стекло 14/210). В конечном продукте кристаллизации образцов 14/210 и 34/510, кроме кордиерита и рутила, сохраняется шпинель.

Таким образом, проведенное комплексное исследование процесса кристаллизации стекол 14/210 и 34/510 в интервале температур $700 - 1240^{\circ}C$ позволяет нам выделить четыре основ-

ные стадии кристаллизации вышеуказанных образцов в зависимости от температуры обработки: низкотемпературная предкристаллизационная; кристаллизация метастабильных фаз; предкристаллизационная перестройка в области второго эндоэффекта; кристаллизация стабильных фаз. Предкристаллизационная стадия характеризуется значительной перегруппировкой неоднородностей, имеющихся в исходном стекле, и подготовкой его к дальнейшей кристаллизации. При этом на первых ступенях обработки образуются две сосуществующие фазы: высокосиликатная и высокотитановая, обладающие большой склонностью к кристаллизации, которые независимо друг от друга с повышением температуры обработки перекристаллизовываются в кордиерит и рутил. Температурный интервал этого периода определяется областью первого низкотемпературного эндоэффекта на кривых ДТА исследуемых стекол.

Кристаллизацию метастабильных фаз следует рассматривать как стадию образования метастабильных фаз и растворов высокотемпературного кварца, алюмотитанатов магния и х-фазы, которые с увеличением температуры обработки перекристаллизовываются в кордиерит и рутил. Температурный интервал переходной стадии определяется образованием первых кристаллических фаз и твердых растворов в области первого экзотермического эффекта до температуры перекристаллизации данных фаз и твердых растворов в кордиерит и рутил.

Предкристаллизационная перегруппировка в области второго эндоэффекта характеризуется структурной перестройкой за счет распада метастабильных фаз. При этом образуются группировки, близкие по составу и строению к новым фазам, которые формируются в области следующего высокотемпературного эндоэффекта.

Стадия относительно стабильной кристаллизации характеризуется образованием кордиерита и рутила. В конечных продуктах кристаллизации обоих стекол присутствует шпинель, формирование которой имеет свои особенности для каждого состава. В образце 34/510 шпинель формируется сразу же на первых стадиях кристаллизации и остается устойчивой фазой в период всей термообработки, а в образце 14/210 формирование шпинели смещается в сторону более высоких температур.

Л и т е р а т у р а

1. Торопов Н.А., Сиражиддинов Н.А. – В сб.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах.

- 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 (TK_ε), с помощью которого компенсируется положительный TK_ε 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.