

## Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
3. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
4. Павлушкин Н.М. и др. - В сб.: Шлакоциталлы. М., 1970, 41-43.
5. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Устьянцева Г.А. - Изв. АН СССР, Сер. "Неорганические материалы", 1975, т. III, 911-915.
6. Баранцева С.Е. Костюнин Ю.М., Дашинский Л.Г. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, 135-140.
7. Костюнин Ю.М. и др. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе черных пород и шлаков. Чимкент, 1974.
8. Кручинин Ю.Д., Кузина Т.В., Гурулиева Г.Ю. О последовательности кристаллизации железосодержащего стекла пироксенового состава. - "Изв. АН Каз. ССР", 1974, 81-84.
9. Кручинин Ю.Д., Кузина Т.В., Кутушева Р.Г. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974.
10. Ермоленко Н.Н. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1973, 5-12.
11. Шамкалович В.И., Ермоленко Н.Н. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1974, 13-24.
12. Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.А. - В сб.: Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974, 76-80.
13. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Д. Породообразующие материалы. М., 1966.
14. Поваренных А.С. Кристаллическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 234-236.
15. Добрецов Н.А. и др. Породообразующие пироксены. М., 1971, 48-54.

И.Н. Одельская

### ЗАВИСИМОСТЬ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ\*

Изучение взаимосвязи изменения структуры и свойств стекол с параметрами тепловой обработки имеет важнейшее значение для установления общих закономерностей механизма кри-

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

сталлизации и получения материала с заданными свойствами. По изменению фазового состава и свойств в процессе кристаллизации стекол можно судить о полноте его протекания и степени завершенности формирования стеклокристаллической структуры [1, 2].

На основе экспериментальных исследований, проведенных нами ранее [3], разработан оптимальный состав цинксодержашего стекла в системе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MgO-Na}_2\text{O}$ , пригодного для получения ситалла с повышенными термохимическими свойствами.

Настоящая работа посвящена изучению структурных и фазовых превращений стекла Э-72 по мере его термообработки, а также исследованию свойств продуктов его кристаллизации с целью разработки в дальнейшем оптимального режима ситаллизации.

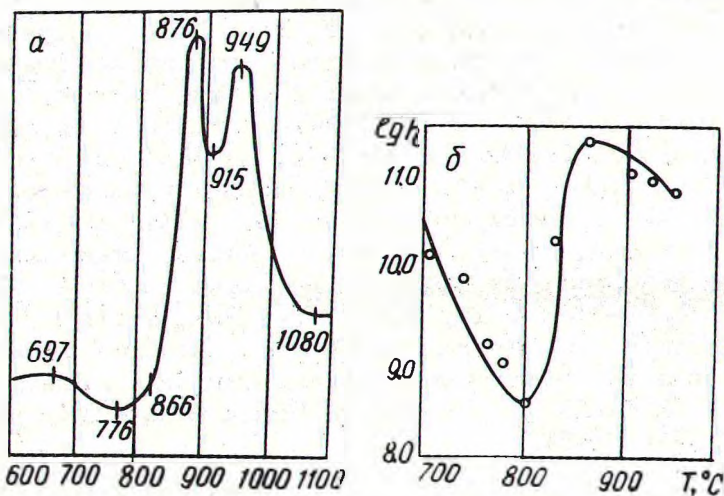


Рис. 1. Термограмма (а) и кривая низкотемпературной вязкости (б) цинксодержашего стекла в процессе его термообработки.

Образцы опытного стекла проходили термическую обработку в интервале температур 750–1050 °C с шагом варьирования 50 °C и выдерживались на этих температурных экспозициях в течение 2 ч. Исследование проводили комплексным методом, включающим дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, а также электронную микроскопию в сочетании с определением низкотемпературной вязкости, плотности, температуры начала размягчения и химической устойчивости продуктов кристаллизации. Химическая устойчивость образцов определялась порошко-

вым методом (размер зерен  $0,5 \div 0,25$  мм) при кипячении стекла и продуктов его кристаллизации в кислоте и щелочи в течение 1 ч.

Для исследования кристаллизационной способности стекла нами осуществлен дифференциально-термический анализ (запись термограммы проведена в интервале  $600-1100^{\circ}\text{C}$ ) в сочетании с определением низкотемпературной вязкости в интервале  $700-900^{\circ}\text{C}$ .

На термограмме (рис. 1,а) в интервале  $700-815^{\circ}\text{C}$  наблюдается эндотермический эффект с минимумом при  $770^{\circ}\text{C}$ , соответствующий температуре размягчения стекла и изменению термопластического состояния системы. Резкий подъем кривой ДТА и образующиеся максимумы экзотермических эффектов при температурах  $880$  и  $950^{\circ}\text{C}$  свидетельствуют об активной кристаллизации стекла с выделением двух кристаллических фаз [4]. Завершение кристаллизационного процесса можно фиксировать по данным ДТА при  $1080^{\circ}\text{C}$  (см. рис. 1,а).

При совместном рассмотрении и анализе результатов ДТА и определении низкотемпературной вязкости отмечено, что данные этих определений находятся в полной согласованности (рис. 1, а, б). Температура начала экстремального нарастания вязкости (см.  $800^{\circ}\text{C}$ , рис. 1,б) и температура начала экзотермического эффекта ( $815^{\circ}\text{C}$ , рис. 1,а) почти совпадают, что указывает на начало активного процесса кристаллизации стекла, сопровождающегося резким упрочнением кристаллического каркаса. Минимум  $\lg \eta$  исследуемого стекла составляет 8,5, что свидетельствует о деформационной устойчивости его в процессе кристаллизации [5, 6].

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации цинксо-держашего стекла (рис. 2) фиксирует появление первой кристаллической фазы при температуре  $800^{\circ}\text{C}$  с характеристическими максимумами (3,17; 2,86; 2,46 Å), принадлежащими цинк-содержащему энстатиту ( $\text{Mg, Zn SiO}_3$  [7,8]). Это и обуславливает нарастание вязкости при  $800^{\circ}\text{C}$  (рис. 1,б). При температуре термообработки  $850-1050^{\circ}\text{C}$  наряду с энстатитом происходит формирование второй кристаллической фазы - ганита  $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (1,43; 2,44; 2,87 Å). При этом по мере увеличения температуры термообработки возрастает интенсивность его основных пиков (рис. 2).

Почти одновременное формирование цинксо-держашего энстатита и ганита, по-видимому, вносит свой суммарный вклад в процесс кристаллизации стекла и усиливает упрочняющее дейст-

вие кристаллического каркаса. Это и обуславливает резкое увеличение значения  $\lg \eta$ , выражающееся в экстремальном резком подъеме кривой низкотемпературной вязкости (рис. 1,б) и восходящей ветви кривой ДТА в интервале температур 800–900°С (рис. 1,а).

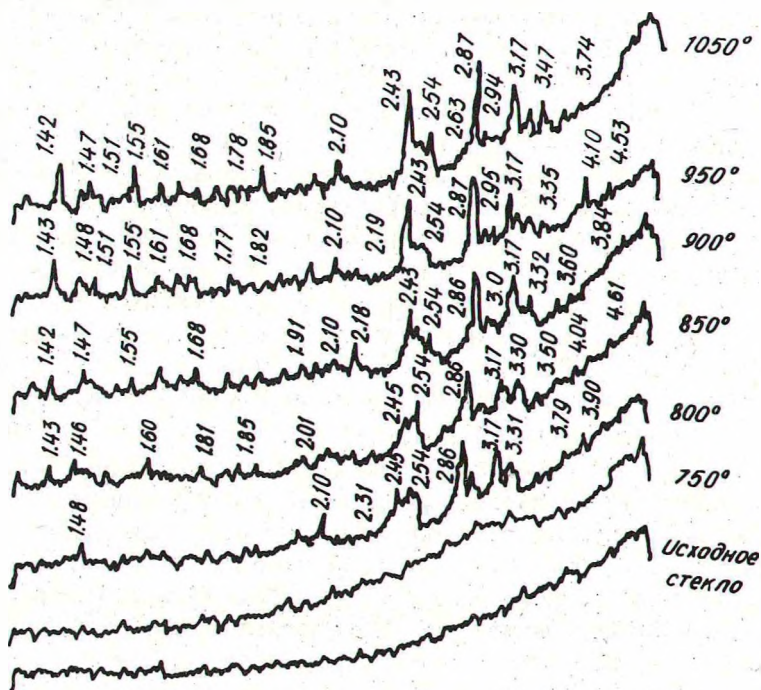


Рис. 2. Рентгенограмма продуктов кристаллизации цинксодержащего стекла полученного при различных температурах его термообработки.

Зависимость некоторых свойств стекла и продуктов его кристаллизации, в частности плотности  $d$ , температуры размягчения  $t$  и химической устойчивости к  $\ln \text{HCl}$  и  $\ln \text{NaOH}$  приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что в интервале температур термообработки 750–1000°С происходит значительное изменение всех вышеуказанных свойств. Объяснение этому находим при рассмотрении электронно-микроскопических снимков, полученных при этих же температурных экспозициях (рис. 4).

До 800°С наблюдается активная ликвация стекла, сопровождающаяся увеличением плотности, температуры начала размягчения и резким повышением химической устойчивости (рис.3,4). По-видимому, в этом температурном интервале происходит кон-

центрация ликвационных микрообластей, по составу близких к химически устойчивым энстатиту и ганиту [4]. При дальнейшем повышении температуры термообработки (800–900°С) на электронных снимках видно образование кристаллических фаз; наиболее однородная микрокристаллическая структура наблюдается при 950–1000°С (см. рис. 4), что подтверждается и данными

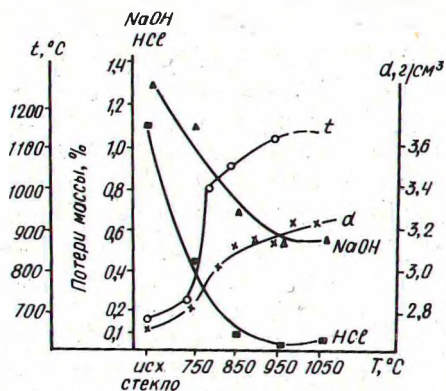


Рис. 3. Изменение свойств продуктов кристаллизации цинкосоержащего стекла в процессе его термообработки.

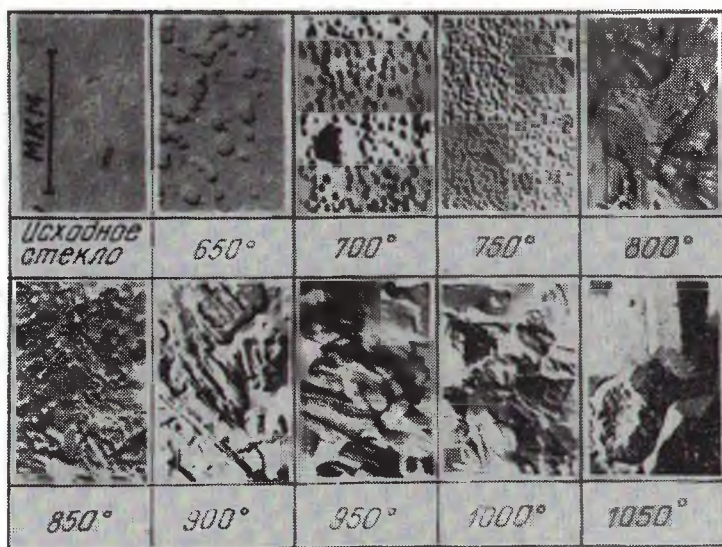


Рис. 4. Электронно-микрофотографии исследуемого стекла в зависимости от температуры его термообработки.

РФА (см. рис. 2). Этой температурной экспозиции соответствует максимум показателей свойств (см. рис. 3), свидетельствующий о завершенности процесса формирования кристаллической структуры.

При повышении температуры термообработки до  $1050^{\circ}\text{C}$  на электронно-микроскопических снимках (см. рис. 4) заметно увеличение размеров кристаллов и изменение их габитуса. Возможно также изменение состава стекловидной фазы, что вызывает некоторое снижение значений ведущих свойств, в частности химической устойчивости (см. рис. 3).

Таким образом, на основании анализа и теоретической интерпретации экспериментальных данных изучения структурных и фазовых превращений в комплексе с исследованием зависимости основных свойств от температуры термообработки установлено, что при получении стеклокристаллического материала из исследуемого цинксодержащего стекла, характеризующегося повышенными химическими свойствами, целесообразно рекомендовать двухступенчатый режим кристаллизации.

#### Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967.
3. Одельская И.Н., Врубель А.А. Технологические и кристаллизационные свойства стекол, полученных на основе системы  $\text{SiO}_2\text{-MgO-ZnO}$ . - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3. Минск, 1973, 95-99.
4. Мазурин О.В. Исследование физических и химических свойств ликвирующих стекол как метод изучения их структуры. - В сб.: Ликвационные явления в стеклах. М., 1969, 31.
5. Павлушкин Н.М., Козловский В.С., Саркисов П.Ф. Вискозиметрические исследования процессов ситаллизации шлакоситаллов. - В сб.: Шлакоситаллы. М., 1970, с. 54.
6. Бондарев К.Т. и др. О возможностях вискозиметрического изучения процессов кристаллизации шлакоситаллов. - В сб.: Шлакоситаллы. М., 1970, 74-78.
7. Поваренных А.С. О рационализации и унификации кристаллохимических формул минералов. - В сб.: Химический состав и внутреннее строение минералов. М., 1964. с. 3.
8. Энергии разрыва химических связей. - Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Справочник. М., 1962.