

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА ОЛОВОТИТАНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ

Процесс кристаллизации стекла сопровождается сложным комплексом явлений, изменяющихся от температурно-временных условий термообработки [1-3].

В настоящей работе исследовалось влияние температурно-временных условий термообработки на структуру и некоторые свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$. Исследование образцов проводилось комплексным методом, включающим ДТА, РФА и ЭМ в сочетании с определением плотности, температуры размягчения, химической устойчивости.

Известно [1, 4, 5], что свойства стеклокристаллических материалов зависят не только от температуры термообработки исходного стекла, лежащей в области экзотермических эффектов на термограммах, которые показывают образование соответствующих кристаллических фаз, но и от температуры термообработки на первой ступени. Этими же авторами установлено [1, 4, 6], что начальную стадию термообработки следует проводить в области эндотермического эффекта, соответствующего началу сложных структурных изменений в стекле, подготавливающих его к кристаллизации.

На термограмме исходного оловотитансодержащего стекла видно, (рис. 1), что температура первого эндоэффекта составляет 750°C . Поэтому первая ступень термообработки выбиралась нами в интервале температур $700-750^\circ\text{C}$ в области максимума эндоэффекта. Во избежание деформации изделий термообработка на первой ступени проводилась при 700°C , т.е. несколько ниже температуры размягчения стекла. Поскольку эффективность тепловой обработки стекла связана с длительностью его выдержки при заданной температуре [4], нами изучалось влияние времени термообработки на структуру и свойства образцов (рис. 2). Скорость нагрева стекла до температуры первой ступени термообработки составляла 120 град/ч согласно [4].

Выдержка образцов исследуемого стекла при 700°C в течение 1-8 ч (см.рис. 2) показала, что максимальное возрастание свойств (плотности, температуры размягчения, химичес-

кой устойчивости к 1 н растворам HCl и NaOH), а следовательно, и наиболее ощутимые структурные перестройки происходят в первые 3–4 ч. Увеличение длительности выдержки образцов до 8 ч не приводит к существенному изменению свойств. Таким образом, продолжительность выдержки оловотитансодержащего стекла при 700°C (первая ступень термообработки) принята нами равной 3 ч.

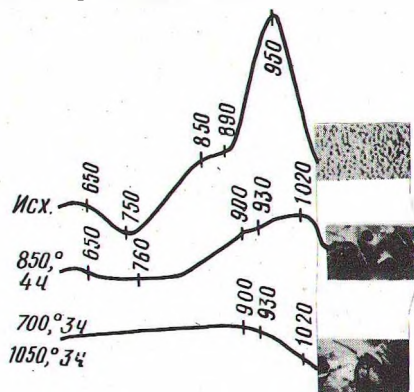


Рис. 1. Термограммы исходного оловотитансодержащего стекла при различных режимах его термообработки.

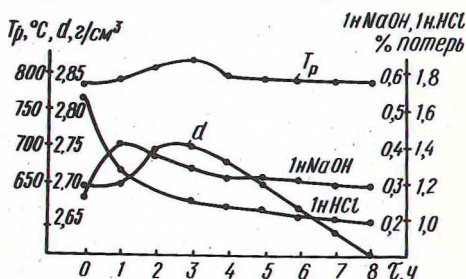


Рис. 2. Изменение свойств оловотитансодержащего стекла в зависимости от времени выдержки при 700°C.

Вторая ступень термообработки необходима для того, чтобы обеспечить нужную степень закристаллизованности образца и возможно более полное превращение стекла в стеклокристаллический материал [1, 2].

Показано [4, 6], что окончательную кристаллизацию стекла (вторая ступень) следует вести в области температур максимума экзотермического эффекта на термограмме. Однако здесь должен учитываться и масштабный фактор, в связи с чем в дальнейшем необходима соответствующая корректировка температуры второй ступени.

Термограмма исследуемого стекла представлена на рис. 1. На фоне уширенного экзопика основной пироксеновой кристаллической фазы имеется площадка при 850°C. Интервал кристаллизации этой фазы лежит в пределах температур 750–850°C и далее, минуя эндоэффект, сливается с термоэффектом основной пироксеновой фазы. Согласно [7, 8], можно предположить, что при 750°C начинается упорядочение ликви-

онной структуры, строгое распределение стеклофаз в каплях и матрице. Это приводит к началу кристаллизации магния.

Исходя из вышесказанного, исследуемое стекло подвергнуто термообработке при 850°C. Длительность выдержки принималась равной 4 ч. Форма экзопиков на термограмме (см.рис. 1) в этом случае приобретает размытый характер по сравнению с исходным стеклом. Это свидетельствует о выделении в кристаллизующемся стекле нескольких кристаллических фаз [4], что подтверждается также рентгенофазовым анализом (рис. 3) и указывает лишь на частичную завершенность процесса кристал-

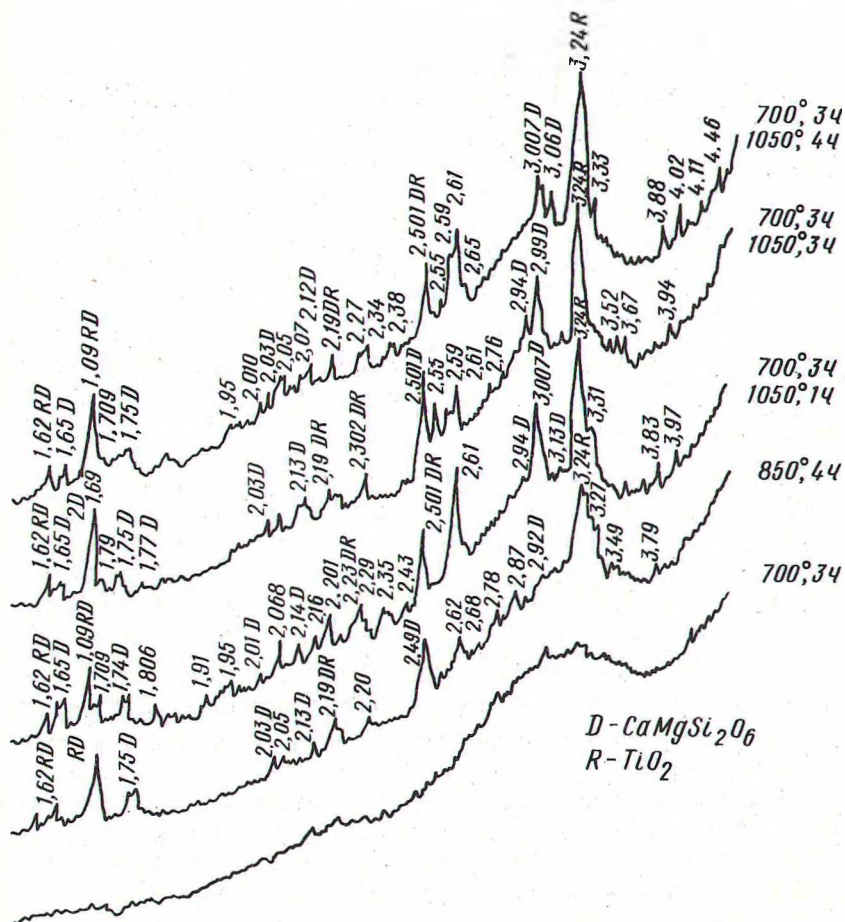


Рис. 3. Рентгенограммы оловотитансодержащего стекла при различных режимах его термообработки.

лизации. На электронных микроснимках при 850°C фиксируется наличие кристаллов, характерных для диопсида и рутила, а также значительные количества стеклофазы (см.рис. 1).

Так как известно [6], что в монолитных образцах температуры экзоэффектов сдвигаются в сторону более высоких температур (на 100 - 150°C) по сравнению с порошкообразными, вторая ступень термообработки выбрана нами при 1050°C. Нагрев стекла до 1050°C производился со скоростью 100 град/ч [4].

Образцы исследуемого стекла подвергались термообработке с длительностью выдержки на второй ступени в течение 1,2 и 3 ч при постоянной выдержке на первой ступени 700°C, 3 ч.

Рентгенограммы продуктов кристаллизации стекол по вышеприведенным параметрам термообработки показывают (см.рис. 3), что основными кристаллическими фазами являются пироксеновый твердый раствор со структурой диопсида (1,69; 2,501; 2,59; 2,94; 2,99 Å) и рутила (2,19; 2,302; 2,55; 3,24 Å) [9, 10]. Наибольшая интенсивность рентгеновского спектра имеет место при термообработке 700°C, 3ч и 1050°C, 3ч (см.рис. 3). При такой термообработке на термограмме (см.рис. 1) наблюдается исчезновение эндо- и экзотермических эффектов. Это показывает, что процесс кристаллизации в исследуемом оловотитансодержащем стекле при данных условиях термообработки завершен.

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. Сулейменов С.Т. Стекла и стеклокристаллические материалы из горных пород Казахстана. Алма-Ата, 1969.
4. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
5. Усвицкий М.Б. Исследование динамики кристаллизации стекол по кривым термического анализа. - Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы, 1971, №9, 7, с.1584.
6. Павлушкин Н.М., Шарифиев М.Т., Сулейменов С.Т. Влияние двуокиси титана на фазовый состав стеклокристаллических материалов. - Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы, 1968, №4, 4, с. 635.
7. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я. Предкристаллизационный период в стекле и его значение. - В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1., Л., 1963.
8. Варшал Б.Г., Княжер Г.Б. Ликвация и кристаллизация стекол

в системе $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ с добавкой TiO_2 - В сб.: Стекло. М., 1963. 9. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1972. 10. Index to the x-ray refraction Powder Data Till, ASTM, 1962.

УДК 666.117.9.038.8.046

И.Н. Одельская

ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Одним из важнейших свойств ситаллов, обуславливающих возможность их применения в различных областях техники, является химическая устойчивость [1]. На основе экспериментальных исследований, проведенных нами ранее [2], разработан состав цинксодержащего стекла, пригодного для получения ситалла с повышенными термохимическими свойствами.

Настоящая работа посвящена исследованию щелочеустойчивости цинксодержащего стекла и продуктов его термообработки в интервале температур $750-1050^{\circ}C$ с шагом варьирования $100^{\circ}C$.

Химическую устойчивость по отношению к 1 н NaOH определяли порошковым методом [2, 3]. Фракции зерен $0,5-0,25$ мм испытывали в 1 н NaOH кипячением в течение 1 ч. Химическую устойчивость характеризовали потери массы навески (в %). Содержание ионов Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} и Si^{4+} в фильтрах определяли химическим анализом [3, 4]. Рассмотрение и интерпретация полученных данных проводились в сочетании с результатами электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов.

Как показали исследования, химическая устойчивость образцов к 1 н NaOH по мере повышения температуры термообработки от 750 до $1050^{\circ}C$ равномерно увеличивается; при этом потери массы снижаются от 1,35 до 0,5% (рис. 1). Электронно-микроскопические снимки исходного закаленного стекла обнаруживают микронеоднородную структуру (рис. 2). В исходном стекле, по-видимому, менее устойчивая фаза матрицы, обогащенная окислами MgO и ZnO , не защищена высококремнеземистой фазой, заключенной в микрообласти. В результате происходит усиленное разрушение стекла [5]. В