

После выпадения α -цельзиана из этой фазы выкристаллизовывается энстатит. Высокотитановая составляющая кристаллизуется с образованием рутила.

Выводы. Исходные стекла обладают неоднородным строением с размером микронеоднородностей 0,1—0,2 мк.

Изменение соотношения между двухвалентными катионами Mg^{2+} и Ba^{2+} с различной величиной ионного радиуса оказывает значительное влияние на механизм кристаллизации стекол, изменяя как характер развития метастабильной ликвации, так и формирование отдельных кристаллических фаз в стекле.

Выпадение в оптимальных стеклах в процессе кристаллизации в качестве первичных кристаллических фаз α -цельзиана и алюмотитанатов магния является еще одним подтверждением того, что рутил не является первично кристаллической фазой. Роль TiO_2 , по нашему мнению, связана прежде всего с усилением ликвационных явлений метастабильного характера и развитием их при термообработке.

Л и т е р а т у р а

1. Аверьянов В.И., Порай-Кошиц Е.А. Электронно-микроскопическое исследование расслаивания стекол литиево-силикатной системы. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, 98—100.
2. Павлушкин Н.М., Шарафиев М.Ш., Сулейменов С.Т. Влияние двуокиси титана на фазовый состав стеклокристаллических материалов. — "Неорганические материалы", 4, 4, 1968, 635—637.
3. Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я. О природе ликвации в процессе кристаллизации титансодержащих стекол. — В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, 66—69.

УДК 666.1.038.8

Ю.М. Костюнин, Л.Г. Дашинский,
О.С. Бабушкин

ВЛИЯНИЕ II СТУПЕНИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА, СТРУКТУРУ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ШЛАКОСИТАЛЛА Ш60Д*

Назначение II ступени термообработки исходного стекла состоит в том, чтобы обеспечить необходимую степень закристал-

*

Работа выполнена под руководством докт.техн. наук, профессора Л.А. Жуниной.

Табл. 1. Режимы двухступенчатой термообработки исходного стекла

Номер режима	I ступень		II ступень			
	Температура, °C	Выдержка, г	Температура, °C	Выдержка, ч		
1	700	2	850	0	1	2 3
2	700	2	900	0	1	2 3
3	700	2	950	0	1	2 3
4	700	2	1000	0	1	2 3

лизованности, требуемый характер структуры, а также заданный фазовый состав шлакоситалла [1—3]. Температура II ступени термообработки определяется обычно с применением метода ДТА [4], позволяющего уточнить температуру максимального выделения кристаллической фазы [1,4,5]. Длительность выдержки на II ступени термообработки уточняется по изменению свойств закристаллизованного стекла [6].

Нами изучено изменение физико-химических, термических свойств, а также структуры и фазового состава шлакоситалла Ш60Д при разных температурно-временных условиях II ступени термообработки. Исходное стекло нагревалось со скоростью $240^{\circ}/ч$ до температуры $700^{\circ}C$ и выдерживалось при этой температуре в течение 2 ч. Затем температура поднималась со скоростью $120^{\circ}/ч$ до II ступени [7]. Температура I ступени термообработки ($700^{\circ}C$) установлена нами ранее [7]. Ее режимы приведены в табл. 1.

После термообработки по указанным в таблице режимам проведено исследование изменения физико-химических свойств, структуры и фазового состава продуктов кристаллизации стекла.

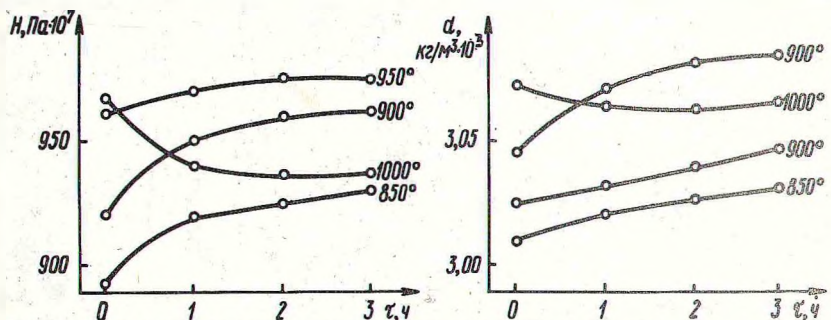


Рис. 1. Изменение плотности и микротвердости продуктов кристаллизации стекла в зависимости от температуры и длительности выдержки на II ступени термообработки.

Исследование изменения микротвердости (рис. 1) показало, что при $850^{\circ}C$ с увеличением времени выдержки от 1 до 3 ч наблюдается ее повышение от 880 до $920 \text{ Па} \cdot 10^7$, обусловлен-

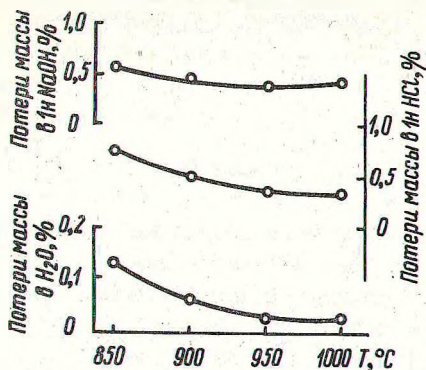


Рис. 2. Химическая устойчивость продуктов кристаллизации стекла в зависимости от температуры II ступени; длительность выдержки 1 ч.

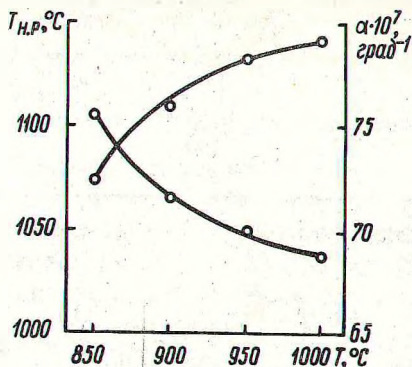


Рис. 3. Термические свойства продуктов кристаллизации стекла в зависимости от температуры II ступени; длительность выдержки 1 ч.

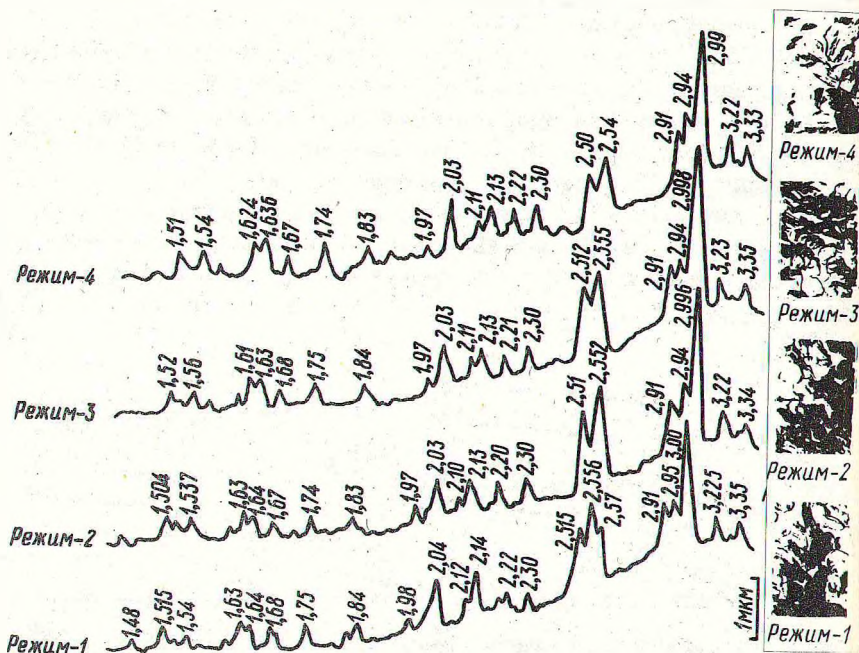


Рис. 4. Изменение структуры и фазового состава продуктов кристаллизации стекла в зависимости от режима двухступенчатой термообработки.

ное увеличением степени кристалличности образцов (см. рис. 4). Повышение температуры до $900-950^{\circ}\text{C}$ (режимы 2, 3, табл. 1) вызывает дальнейший рост значений микротвердости до $950-970 \text{ Па} \cdot 10^7$. Увеличение времени выдержки при 950°C до 2 и 3 ч не оказывает существенного влияния на микротвердость. Это свидетельствует о практической завершенности процесса кристаллизации в течение одночасовой выдержки. При обработке стекла по режиму 4 (см. табл. 1) наблюдается снижение значений микротвердости от 965 до $930 \text{ Па} \cdot 10^7$, что связано с изменением структуры образцов, кристаллохимической разборкой [8] и дисперсионным распадом твердого раствора моноклинных пироксенов с образованием диопсидовой фазы и обогащением стекловидной фазы щелочами [9, 10].

Таким образом, по данным изменения микротвердости, оптимальным следует считать режим термообработки 3 (см. табл. 1), которому соответствует наивысшее значение микротвердости — $970 \text{ Па} \cdot 10^7$.

Исследование изменения плотности (см. рис. 1) показало, что при термообработке стекла по режимам 1—3 (см. табл. 1) наблюдается ее повышение. Это можно объяснить уплотнением структуры при появлении диопсидоподобной кристаллической фазы, имеющей большую плотность (3,27) по сравнению с исходным стеклом ($2,82 \text{ кг/м}^3 \cdot 10^3$). Наибольшей плотностью $3,07 \text{ кг/м}^3 \cdot 10^3$ обладают продукты кристаллизации стекла, полученного по режиму 3 при выдержке 1 ч. Увеличение времени выдержки до 2 и 3 ч при 950°C не оказывает существенного влияния на величину плотности (см. рис. 1). Повышение температуры обработки до 1000°C вызывает рост кристаллов и разрыхление структуры, что приводит к снижению плотности образцов.

Следовательно, по данным исследования структурно-чувствительных свойств плотности и микротвердости продуктов термообработки стекла при разных режимах, оптимальной температурой II ступени при двухступенчатой обработке стекла выбрана 950°C ; выдержка при этой температуре 1 ч. Поэтому дальнейшие исследования изменения свойств продуктов кристаллизации стекла проводились на образцах, термообработанных в течение указанного времени.

Химическая устойчивость продуктов кристаллизации стекла определялась по отношению к воде, 1 н HCl и 1 н NaOH (рис. 2). Следует отметить, что по мере повышения температуры термообработки от 850 до 1000°C потери массы уменьшаются

от 0,125 до 0,025%. В интервале температур 950—1000°C водостойчивость практически не изменяется.

При рассмотрении зависимости кислотоустойчивости в 1 н HCl отмечено, что резкое уменьшение потерь массы происходит при термообработке в интервале 850—950°C (режимы 1—3, табл. 1). Потери массы при обработке по режиму 3 составляют 0,45% и практически не изменяются с повышением температуры обработки до 1000°C (режим 4). Исследование изменения щелочестойчивости (см. рис. 2) показало, что потери массы в 1 н NaOH снижаются по мере повышения температуры II ступени до 950°C и составляют 0,5%. При дальнейшем повышении температуры до 1000°C наблюдается некоторое снижение щелочестойчивости. Потери массы при обработке по режиму 4 составляют 0,6%.

Продукты кристаллизации стекла имеют высокую химическую устойчивость во всех исследованных средах. Последнее можно объяснить формированием в процессе кристаллизации мономинеральной кристаллической фазы (в виде пироксенового твердого раствора), обладающей высокой химической устойчивостью [11]. По этим данным, оптимальной температурой термообработки на II ступени следует считать 950°C (выдержка 1 ч), так как здесь потери массы во всех исследованных средах минимальны (см. рис. 2).

При исследовании термических свойств (рис. 3) установлено, что температура начала размягчения продуктов кристаллизации стекла непрерывно увеличивается при переходе от режима 1 к режиму 4 (см. табл. 1). Данное явление можно объяснить формированием при этих режимах кристаллической структуры в образцах, подтверждаемой данными электронно-микроскопического и рентгенофазового анализов (рис. 4). Температура начала размягчения возрастает от 750°C для исходного стекла до 1130°C для продуктов термообработки стекла по режиму 3 (см. табл. 1). При дальнейшем повышении температуры II ступени до 1000°C температура практически не изменяется. Повышение ее объясняется увеличением количества кристаллической фазы в образцах с ростом температуры обработки на II ступени [12—14].

Коэффициент термического расширения α в процессе термообработки снижается от $75,3 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ (режим 1) до $69,0 \times 10^{-7}$ град⁻¹ (режим 4). В интервале 950—1000°C α практически не изменяется, что, по-видимому, связано с завершающейся здесь кристаллизацией пироксеновой фазы (см. рис. 4).

Понижение α в процессе термообработки стекла связано с ростом степени кристалличности образцов, выделением пироксеновой диопсидоподобной фазы, коэффициент термического расширения которой составляет $50 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹ [1].

Структура и фазовый состав продуктов кристаллизации стекла, полученных при разных режимах термообработки (см. табл. 1), представлены на рис. 4. Двухступенчатая обработка по режиму 1 приводит к формированию кристаллической структуры во всем объеме образца с размерами кристаллов 0,3—0,5 мкм. В качестве кристаллической фазы выделяется пироксеновый твердый раствор со структурой диопсида (линии 2,99; 2,51; 1,63) [15]. Дальнейшее повышение температуры термообработки на II ступени до 900—950°C приводит к увеличению количества кристаллической фазы, о чем свидетельствует усиление интенсивности дифракционных максимумов (см. рис. 4), и росту кристаллов, размер которых составляет 0,5—0,8 мкм. Термообработка при 1000°C вызывает существенные структурные изменения. Размеры кристаллов увеличиваются до 1,5—2,0 мкм. Структура образцов становится менее однородной и крупнозернистой.

Вывод. Установлено, что наиболее плотная, однородная структура образцов шлакоситалла (0,5—0,8 мкм) формируется в температурном интервале 900—950°C с выделением мономинеральной пироксеновой фазы. Этому интервалу температур соответствуют и наибольшие значения изученных физико-химических свойств, что позволяет считать режим 3 оптимальным для получения шлакоситалла Ш60Д.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
3. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967.
4. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1961.
5. Иванова В.П. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л., 1974.
6. Научно-технический прогноз по направлению "Перспективы создания и применения неорганических материалов типа шлакоситаллов". М., 1970.
7. Костюнин Ю.М., Жунина Л.А., Баранцева С.Е. Разработка режима ситаллизации шлакосодержащих стекол на основе магниевого доменного шлака. — "Стекло и керамика", 1975, № 8, 16—19.
8. Ярокер Х.К. Исследование стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$. Автореф. канд. дис. М., 1967.
9. Тасиро,

Масаси. Явление кристаллизации стекла. Пер. с японского , № 19931/1, М., 1961, 14. 10. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968. 11. Варгин В.В., Мишель В.Э. Стекловидные и стеклокристаллические химически устойчивые эмали на основе стекол системы $R_2O-Al_2O_3-SiO_2$. — "Стекло и керамика", 1969, № 10, 20. 12. Гойхман В.Ю., Бабкина Л.К., Статива В.П. Изучение объемных изменений в жаростойких ситаллах, возникающих в процессе термической обработки. — "Изв. АН СССР. Сер. неорганич.мат-лы", 1, № 7, 1965, 1229. 13. Минаков А.Г., Минаков В.А., Токарева Л.В. Изменение механических свойств стекла при структурно-фазовых превращениях. — В сб.: Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М., 1972, 249. 14. Филипович В.Н. О связи между структурами расплава, стекла и ситалла. — В кн.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., 1965, 15. 15. Index to the x-ray Powder data, Till, ASTM, 1962.

УДК 666.199

О.С. Бабушкин,
Л.А. Жунина, докт.техн.наук,
С.Е. Баранцева, канд.техн.наук,
Т.И. Томчина, В.Н. Пашкевич

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ СТИМУЛЯТОРОВ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ШЛАКОВОГО СТЕКЛА

Известно [1—7], что соединения многих переходных элементов, введенных в различных сочетаниях и концентрациях, активно стимулируют объемную кристаллизацию стекол различных составов. Эффективное действие на кристаллизацию шлаковых стекол оказывают комбинированные катализаторы [1—4, 5—7].

В настоящей работе исследовано влияние стимуляторов TiO_2 , P_2O_5 и MnO_2 в сочетании с Cr_2O_3 , находящемся в шлаке, на кристаллизационные свойства высокоглиноземистого хромсодержащего шлакового стекла оптимального состава, фазовый состав продуктов его кристаллизации и структуру. С целью выбора оптимального вида и количества стимулятора были син-