

риала для изделий, работающих в условиях агрессивных сред и абразивного износа.

Л и т е р а т у р а

1. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Худякова И.Ф. Использование отвальных шлаков от плавки окисленных никелевых руд. - М., 1977. 2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М., 1970. 3. Балкевич В.Л. Техническая керамика. - М., 1968. 4. Кингери У.Д. Введение в керамику. - М., 1967. 5. Химическая технология керамики и огнеупоров/ Под ред. П.П.Будникова. - М., 1972.

УДК 666.117.90388046

С.Е.Баранцева, А.К.Бабосова

Г.Г.Скрипко

ВЛИЯНИЕ КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ С ПИРОКСЕНОВОЙ ОСНОВОЙ

С целью получения практических составов для химически стойких и механически прочных ситаллов в основу исследования была положена система $\text{SiO}_2 - \text{MgO} - \text{CaO}$ [1], которая дополнялась оксидами Na_2O и Al_2O_3 , обеспечивающими удовлетворительные технологические свойства исходных стекол. В качестве эффективно действующего стимулятора кристаллизации при получении ситаллов в данном случае использовалась TiO_2 .

Варка расчетных составов стекол велась в фарфоровых тиглях при температуре $1480 \pm 20^\circ\text{C}$ с выдержкой 1 ч в окислительных условиях. При окислительном режиме варки происходит увеличение координации структурных единиц в расплаве и кристаллической решетке, что приводит в свою очередь к росту прочности минеральной фазы, формирующейся в дальнейшем [2 - 4].

На основании результатов градиентной кристаллизации для исследования были отобраны стекла составов 6 и 7, которые кристаллизовались объемно, без деформации.

Термограммы стекол составов 6 и 7 свидетельствовали о выделении одной кристаллической фазы (рис. 1). Дифрактограммы образцов этих стекол (рис. 2), термообработанных при 1000°C в течение 2 ч, подтверждают выделение кристал-

лической фазы типа пироксенового твердого раствора со структурой диопсида.

Электронная микроскопия (см. рис. 1, 2) указывает на наличие ликвации стекол составов 6 и 7, а на снимках образцов, термообработанных при 1000°C , четко видны кристаллики в виде призм выделившейся пироксеновой фазы. Образцы закристаллизованных стекол имели грубокристаллическую структуру и малую механическую прочность, поэтому выбранные для исследования составы указанных стекол нуждались в дальнейшей корректировке. С этой целью в исследуемые составы были введены комплексные добавки оксидов, циркония и олова в различных количественных комбинациях [1, 5 - 9].

Известно, что цинк содержащие пироксеновые ситаллы [1, 3] характеризуются повышенными термохимическими и механическими свойствами. С введением оксида цинка понижается температура синтеза стекла, повышаются его химические и термические параметры [5].

Структурная роль цинка в стеклах, согласно [8], аналогична роли кальция. Ионы цинка в качестве ионов-деполимеризаторов разрушают связи $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ с образованием немостиковых связей $\text{Si} - \text{O}^-$, заряд которых насыщается положительно заряженным катионом Zn^{2+} . В цинкосиликатных стеклах (как и в кальциевосиликатных) существуют области с практически не нарушенными связями $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, что приводит к ликвации стекла [8]. Цинк может входить в решетку пироксена изоструктурно с магнием в результате близости их кристаллохимических характеристик.

Использование диоксидов циркония и олова как компонентов, повышающих кислото- и щелочеустойчивость исходных стекол, а следовательно и стеклокристаллических материалов на их ос-

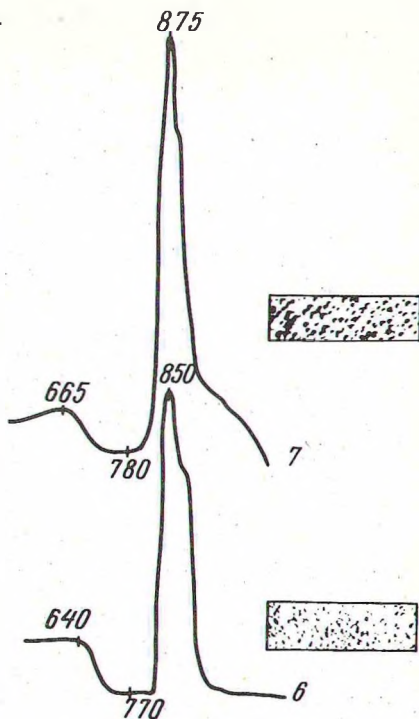


Рис. 1. Термограммы стекол составов 6 и 7, их структура.

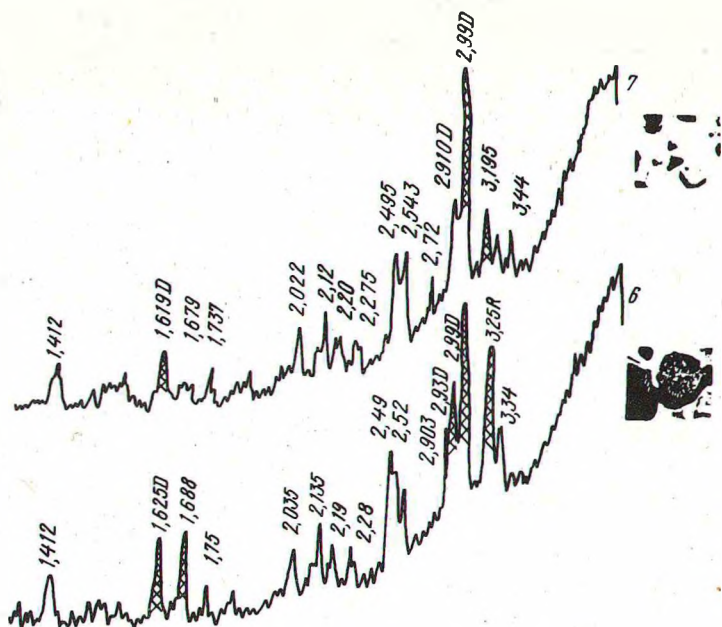


Рис. 2. Фазовый состав и структура образцов стекол составов 6 и 7, термообработанных при 1000°C.

нове, весьма интересно. Нами изучено поведение диоксидов циркония и олова в пироксеновых составах [1,7,9]. Исследованиями подтверждено отсутствие изоморфизма кремния с цирконием и оловом. Кристаллизация цирконий- и оловосодержащих пироксеновых составов сопровождалась образованием (наряду с основной пироксеновой фазой) самостоятельных кристаллических фаз - низкотемпературной модификации диоксида циркония и касситерита. Тем не менее присутствие ZrO_2 и SnO_2 в стеклофазе улучшает ее химические и механические характеристики.

Установлено, что для повышения физико-химических свойств стеклофазы, а следовательно и ситалла в целом, целесообразно вводить в пироксеновые составы до 3 мол. % указанных диоксидов.

Оксид цинка вводился в экспериментальные составы взамен CaO и MgO , а диоксиды циркония и олова - взамен SiO_2 . Одновременно уменьшалось содержание TiO_2 с целью снижения температуры верхнего предела кристаллизации и увеличивалось содержание Al_2O_3 до установления соотношения $\frac{R_2O(RO)}{Al_2O_3} < 1$ [10]. Это объясняется тем, что Al^{3+} , введенный с

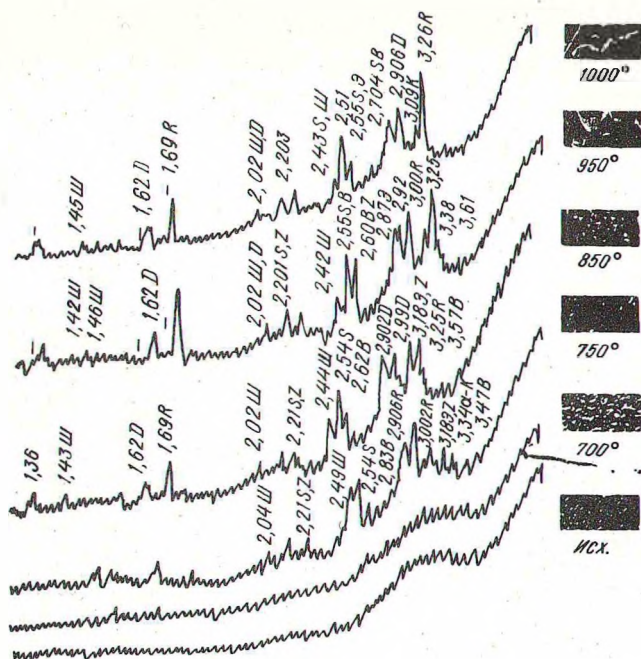


Рис. 3. Фазовый состав и структура стекла 56, термообработанного в интервале температур 700–1000°C.

Al_2O_3 в стекловом расплаве находится в тетраэдрической координации и, следовательно, является структурным материалом стекла. Находящийся в составе ион Al^{3+} создает условия для неограниченной способности к изоморфным замещениям в пироксенах [11].

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что объемная кристаллизация стекол без деформации с получением тонкой структуры достигается при содержании Al_2O_3 в составе стекла более 10 – 12 мас. % и соблюдении соотношения $MgO: CaO > 1$.

Изучение технологических и кристаллизационных свойств более 100 сваренных составов с учетом вышеуказанных рекомендаций позволило выбрать оптимальный состав стекла для получения на его основе стеклокристаллического материала.

Было проведено исследование минералообразования на образцах оптимального состава стекла 56, закристаллизованных в интервале температур 700–1000°C в течение 2 ч. Стекло

варилось в кварцевом тигле на чистых окислах с соблюдением окислительных условий синтеза.

Дифрактограммы (рис. 3) исходного стекла, термообработанного при 700°C , не фиксируют наличия кристаллических фаз. Электронная микроскопия (рис. 4) показывает ликвационную картину.

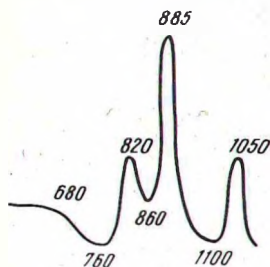


Рис. 4. Термограмма и структура исходного стекла 56.

При нагревании стекла до 750°C рентгенофазовый анализ указывает на начало кристаллизации. Продукты кристаллизации в основном состоят из пироксенового твердого раствора на основе диопсид-энстатита и следов таких кристаллических фаз, как виллемит, касситерит, шпинель, бадделейт.

Повышение температуры до 850°C приводит к более полному формированию всех предыдущих кристаллических фаз и появлению рутила (основной пик $1,69\text{\AA}$). На электронных микрофотографиях наблюдается увеличение кристаллов в размерах (см. рис. 3).

При 950°C выделяется максимальное количество рутила и наблюдается дальнейший рост кристаллов (см. рис. 3).

Подъем температуры до 1000°C вызывает полное формирование ведущих кристаллических фаз - диопсид-энстатита и рутила. Образцы при этом кристаллизуются объемно с образованием тонкокристаллической структуры.

Термограмма исследуемого стекла (см. рис. 4) находится в полном соответствии с данными рентгенофазового анализа. На ней имеются три экзотермических эффекта при температурах 820 , 885 и 1050°C , что указывает на формирование в продуктах кристаллизации нескольких кристаллических фаз.

Исследование щелоче- и кислотоустойчивости исходного стекла показало, что потери веса порошка в реагенте составляют соответственно $0,85$ и $0,27\%$. Это вполне удовлетворяло поставленной задаче.

Таким образом, исследуемый оптимальный состав стекла с комплексной добавкой оксидов цинка, циркония и олова по своим технологическим и кристаллизационным свойствам мо-

жет служить основой для разработки стеклокристаллического , антикоррозионного и механически прочного материала.

Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. - Минск, 1974.
2. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. - Киев, 1966.
3. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов - Петросян О.П. Термодинамика силикатов. - М., 1965.
4. Эйтель В. Термохимия силикатов. - М., 1957.
5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. - М., 1970.
6. Врубель А.А. Синтез и исследование цинксодержащих пироксеновых стекол и ситаллов. Автореф. канд. дис. - Минск, 1971.
7. Исследование структуры и фазового состава оловосодержащих стекол по мере их термообработки/ Л.А.Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К.Бабосова и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, 1976, вып.5, с.187.
8. Колесова В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения цинковосиликатных стекол. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорганич. мат-лы", т. 3, № 9, 1967, с. 1644.
9. Исследование влияния термообработки на структуру, фазовый состав и свойства продуктов кристаллизации оловотитансодержащего стекла пироксенового состава/ Л.А.Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К.Бабосова и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, Минск, 1978, вып. 7, с.78.
10. Кинд Н.Е. Плотность литиевоалюмосиликатных стекол и продуктов их кристаллизации. - Изв. АН СССР. Сер. "Неорганич. мат-лы", 1966, т.2, №9, с. 1649.
11. Цветков А.И. Тр. ин-та геолог. наук, вып. 138. Петрограф. сер., АН СССР, 1951, 41.

УДК 666.01

Н.П.Гришина

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИНК- И ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ ПИРОКСЕНОвого СОСТАВА

При выборе оптимальных составов стекол для получения на их основе ситаллов с повышенными термохимическими показателями свойств особое значение приобретает исследование коррозии стекол в различных агрессивных средах в процессе их