

Итак, ликвация в стеклах системы при соотношении  $V_2O_5$ :  $Na_2O < 3$  имеет вид отдельных капель, проявляющих склонность к слиянию по мере увеличения содержания  $V_2O_5$ . При соотношении  $V_2O_5$ :  $Na_2O \geq 3$  ликвация стекол системы характеризуется двухкаркасной непрерывной структурой. В кристаллизующихся стеклах системы кристаллизации предшествует ликвация. Двоокись циркония уменьшает размер капель в стеклах с малым содержанием  $V_2O_5$  и не оказывает существенного влияния на характер ликвации в многоборных стеклах.

### Л и т е р а т у р а

1. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы  $Na_2O-V_2O_5-ZrO_2-SiO_2$  - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 12-16. 2. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование структурных особенностей стекол системы  $Na_2O-V_2O_5-ZrO_2-SiO_2$  - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1973, вып. 7, с. 45-51. 3. Глазурь, А.С. (СССР) 607806/ Н.М. Бобкова, О.Г. Городецкая, М.Г. Козорог и др. Бюл. изобрет., 1978, № 19. 4. Глушеная глазурь А.С. (СССР) - 589228/ Н.М. Бобкова, О.Г. Городецкая, М.Г. Козорог и др. - Бюл. изобрет., 1978, № 3. 5. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. - М., 1970.

УДК 660, 01

Л.Н.Викарук, Л.М.Силич

### ОСОБЕННОСТИ РАЗВИТИЯ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЕЙ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $SrO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$

Характерной чертой большинства искусственных и природных силикатных расплавов является микронеоднородная структура [1, 2]. Причину микронеоднородного строения многих стекол составляют ликвационные явления, которые влияют на их свойства, а в ряде случаев направляют процесс кристаллизации по пути создания тонкокристаллических продуктов [1].

Исследования ликвационных явлений ряда щелочных и бесщелочных алюмосиликатных и титансодержащих стекол, проведенные в системах  $RO(R_2O)-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  [2-4], позволили установить, а в отдельных случаях и доказать с помощью

структурных методов [5] наличие в этих системах значительных областей метастабильной ликвации. Как показано в работе [4], область ликвации в системах  $RO(R_2O)-Al_2O_3-SiO_2$  тем шире, чем сильнее электроотрицательность катиона R. Для менее сильных катионов ( $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $Pb^{2+}$ ) у которых сила поля ниже 1,5, склонность к ликвации понижена [3, 4]. Однако введение в алюмосиликатные стекла  $TiO_2$  вызывает или усиливает их ликвацию, происходящую в области температур 700-900°C и предшествующую образованию кристаллических фаз [3,6]. Введение  $TiO_2$  равносильно удалению соответствующего количества  $Al_2O_3$  из силикатного расплава (уменьшению количества групп  $[AlO_4]$  и увеличению групп  $[AlO_6]$  или расширению купола ликвации [6]).

Для выявления структуры стекол исследуемой нами системы  $SrO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  было проведено электронно-микроскопическое исследование нескольких серий опытных стекол сечения с 5 мол.% BaO и 12,5 мол.%  $TiO_2$ , закаленных на воздухе. На рис. 1 представлены электронно-микроскопические снимки стекол указанного сечения с постоянным содержанием  $Al_2O_3$  5, 10, 15, 20, 25 мол.% и меняющимся содержанием RO от 35 до 15 мол.% и  $SiO_2$  от 42,5 до 67,5 мол. %. Выполненное исследование показало, что структура исходных стекол микронеоднородна, причем размеры неоднородностей и их количество неодинаково у разных по составу стекол. Так, в стеклах, содержащих 5%  $Al_2O_3$ , RO от 35 до 15 мол.% и  $SiO_2$  от 47,5 до 67,5 мол.% (см. рис.1) неоднородности имеют преимущественно крупнокапельную структуру с четко выраженными границами раздела. Очевидно, эти неоднородности обладают ликвационной природой, о чем свидетельствует ярко выраженный контур изолированных замкнутых капель выделившейся фазы, распределенных в матрице стекла.

Аналогичную ликвационную структуру имеют стекла с  $Al_2O_3$  в количестве 10, 15, 20%, но с ограниченным содержанием  $SiO_2$  - до 52,5 мол.%. Четкое проявление ликвационной структуры указанных стекол с 5-20 мол.%  $Al_2O_3$ , по всей вероятности, связано со значительным содержанием в этих стеклах RO и согласуется с данными других исследователей [7]: по мере повышения содержания окислов MeO увеличивается гибкость, способность к поворотам структурных элементов каркасной сетки  $SiO_2$  из-за образования ионных связей O-Me-O, в результате становится целесообразным разделение стекла на две фазы. При повышении в стеклах содержания  $SiO_2$  (57,5 - 62,5

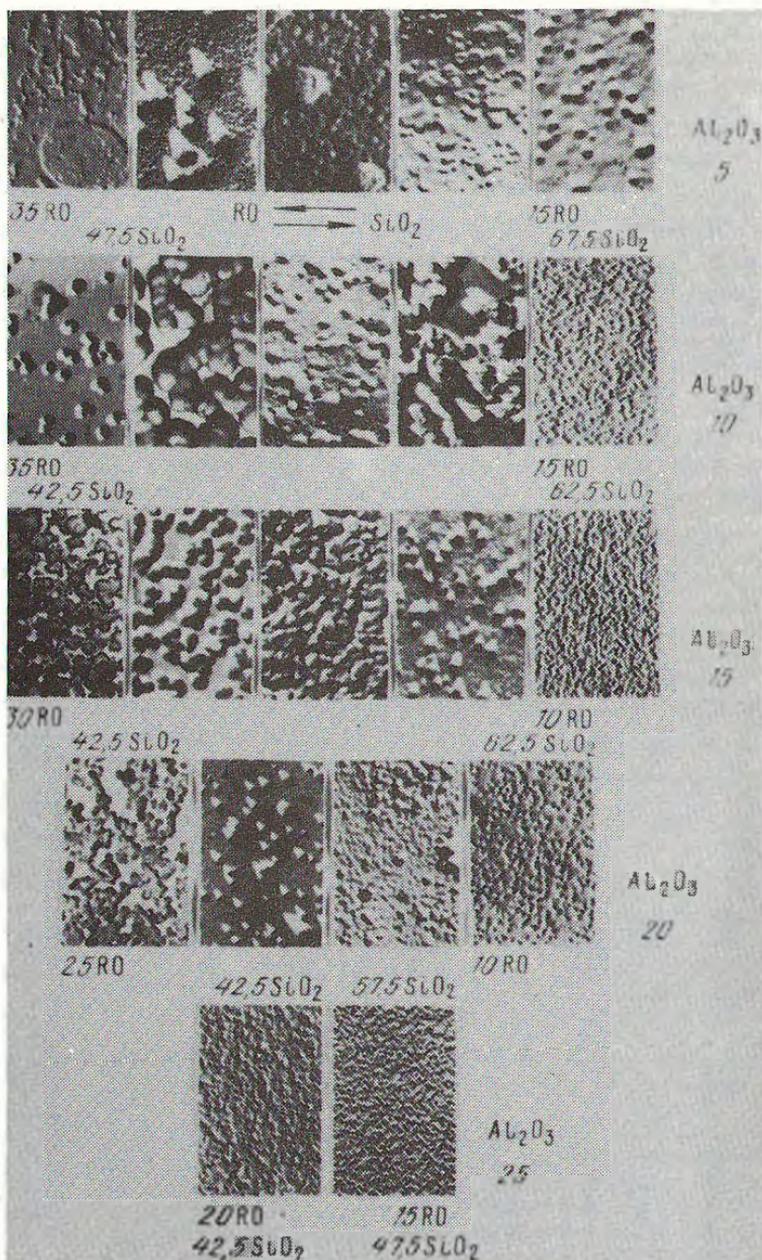


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки стекол системы  $SrO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$  с постоянным содержанием  $TiO_2$  (12,5 %).

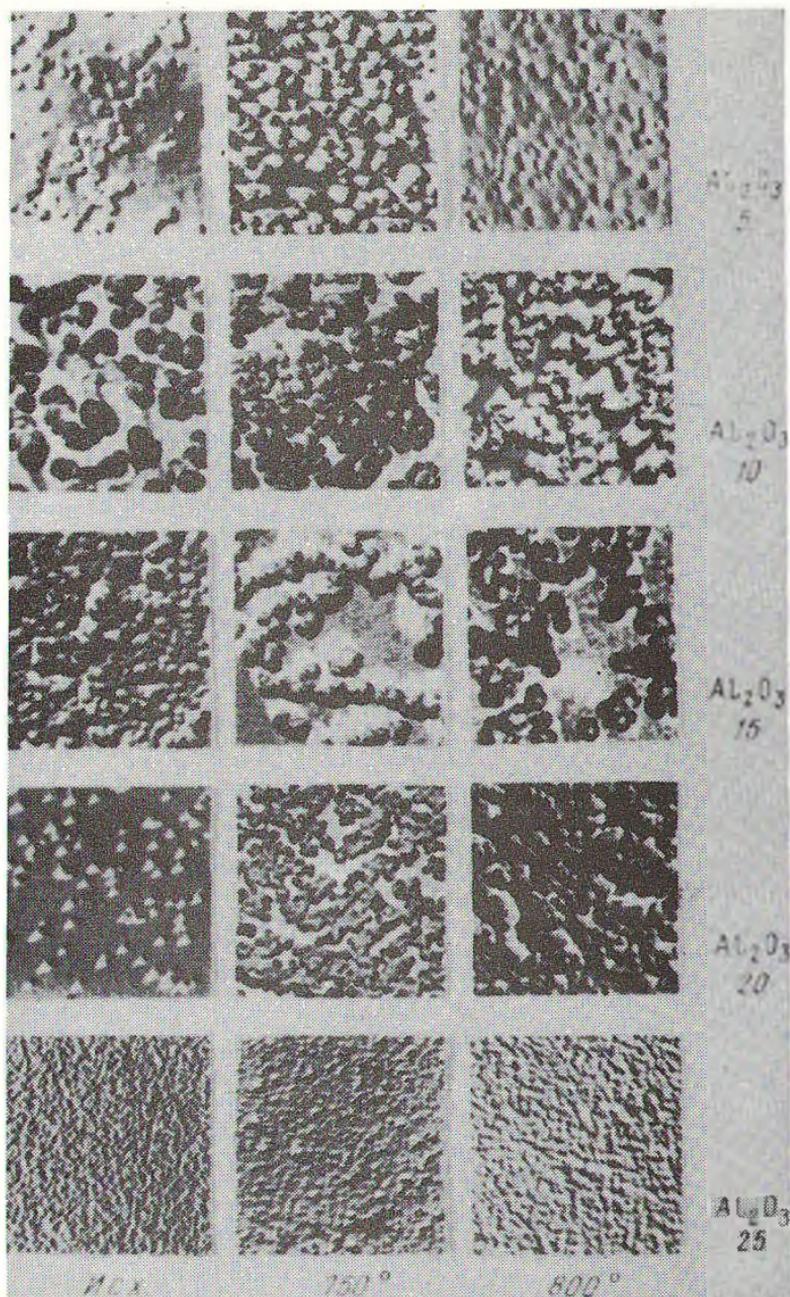


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол системы  $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ , исходных и прошедших термообработку, с постоянным содержанием  $\text{RO}$  (20 мол. %),  $\text{TiO}_2$  (12,5 мол. %), а также переменным  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

мол.%) неоднородности принимают более расплывчатую, нечеткую форму. Это, очевидно, связано со значительной вязкостью таких стекол, затрудняющей подвижность структурных комплексов, благодаря чему процессы метастабильной ликвации не успевают развиться. В высокоглиноземистых стеклах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  выше 20%) выявление ликвации также затруднено из-за большой вязкости этих составов.

На рис. 2 представлены электронно-микроскопические снимки серии стекол с постоянным содержанием  $\text{RO}$  (20 мол.%) и изменяющимся содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (от 5 до 25 мол.%) и  $\text{SiO}_2$  (от 42,5 до 62,5 мол.%) как исходных, так и обработанных в области температур 750 и 800 $^\circ\text{C}$ , которые лежат ниже начала кристаллизации. Как видно из рис. 2, в стеклах данной серии, содержащих 5–20 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , развивается характерная однотипная структура, которая может быть отнесена к метастабильной ликвации обычного типа. Характер гетерогенности структуры указанных стекол (размер частиц, их морфология) изменяется в процессе термической обработки. С ростом температуры обработки наблюдается увеличение капель по размеру и преимущественно некоторое их количественное увеличение при термообработке 750 и 800 $^\circ\text{C}$  по сравнению с исходными.

С увеличением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 25% размер микронеоднородностей уменьшается. Недостаточно четко выражена граница раздела капель. При этом с повышением температуры обработки происходит не увеличение, а уменьшение их размеров.

Проведенное электронно-микроскопическое исследование структуры стекол сечения с 5 мол.%  $\text{BaO}$  и 12,5 мол.%  $\text{TiO}_2$  системы  $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  позволило, таким образом, выявить ликвационный характер микронеоднородностей в стеклах, содержащих  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в пределах от 5 до 20 и  $\text{SiO}_2$  от 42,5 до 52,5 мол.%. О ликвационном характере неоднородностей в этих стеклах свидетельствуют довольно четко выраженная капельная форма и резко очерченные границы их в матрице стекла, а также характер развития капель в процессе термообработки.

Микронеоднородности в стеклах, содержащих свыше 20 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеющие мелкие размеры и нечеткую форму, могут быть связаны с продуктами твердофазовых реакций.

#### Л и т е р а т у р а

1. Галахов Ф.Я., Варшал Б.В. О причинах ликвации в простых силикатных системах. – В сб.: Ликвационные явления