

ции стекла в системе  $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ : Автореф. дис. канд. техн. на к. — М., 1969. 5. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. 6. Стопина Л.В., Павлушкин Н.М., Гуревич Ц.Н. О влиянии добавок  $P_2O_5, Cr_2O_3, Mn_2O_3$  на кристаллизацию стекол шлакового состава. — Тр. Моск. хим.-технолог. ин-т им. Д.И.Менделеева. — М., 1969, вып. 63, с. 67–72. 7. Новиков Г.В., Носова В.С., Попов В.И. Влияние окислов марганца на свойства железосодержащих ситаллов. Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1976, т. 12, № 6, с. 1103–1107. 8. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. Практикум по технологии стекла и ситаллов. — М., 1970. 9. Берг Л.Г. Введение в термографию АН СССР. М., 1961. 10. Термический анализ минералов и горных пород/ В.М.Иванова, Б.К.Касатов, Е.Л.Красавина, Е.Л.Розина. — Л., 1974, с. 399. 11. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д.Н. Породообразующие минералы. Т. 2. Цепочечные силикаты. — М., 1965, 406 с.

УДК 666.117.903880046

Г.Г.СКРИПКО, О.С.БАБУШКИН,  
А.К.БАБОСОВА

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПИРОКСЕНОВЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКАМИ $ZnO, ZrO_2, SnO_2, TiO_2$ В ПРОЦЕССЕ ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

Исследования широкой области пироксеновых составов стекол [1] показали, что в соответствующих системах возможно получение стеклокристаллических материалов с повышенными значениями химических и прочностных свойств.

Изучение влияния тепловой обработки на структуру и свойства стекол позволяет судить о полноте протекания кристаллизационных процессов в них и о степени завершенности формирования стеклокристаллической структуры [1,2].

На основе данных эксперимента, проведенных ранее [3], разработан оптимальный пироксеновый состав стекла с добавками оксидов титана, цинка, циркония и олова, пригодного для получения ситаллов с повышенными химическими и прочностными свойствами.

Для оценки влияния режима термообработки на структурные изменения образцов, а также на их свойства было проведено комплексное исследование, включающее рентгенофазовый, дифференциально-термический и электронно-микроскопический анализы, ИК-спектроскопию и изучение некоторых свойств (плотности, ТКЛР, химической устойчивости к 1 н HCl). Одностадийные термообработки проводились на оптимальном составе стекла в интервале 600–1200°C с шагом варьирования 50°C в течение 2 ч. Тепловая обработка (рис. 1–4) влияет на свойства и структуру исследуемых образцов.

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

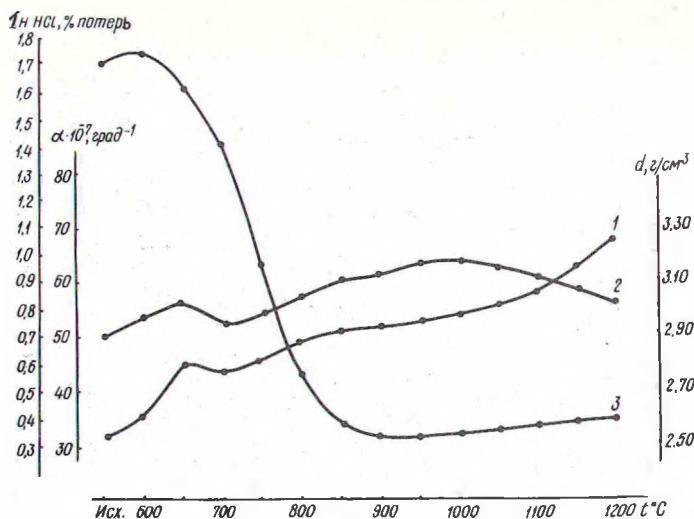


Рис. 1. Изменение значений физико-химических свойств оптического состава стекла по мере термообработки: 1 — ТКЛР; 2 — плотность; 3 — потери массы в 1 н НСЛ.

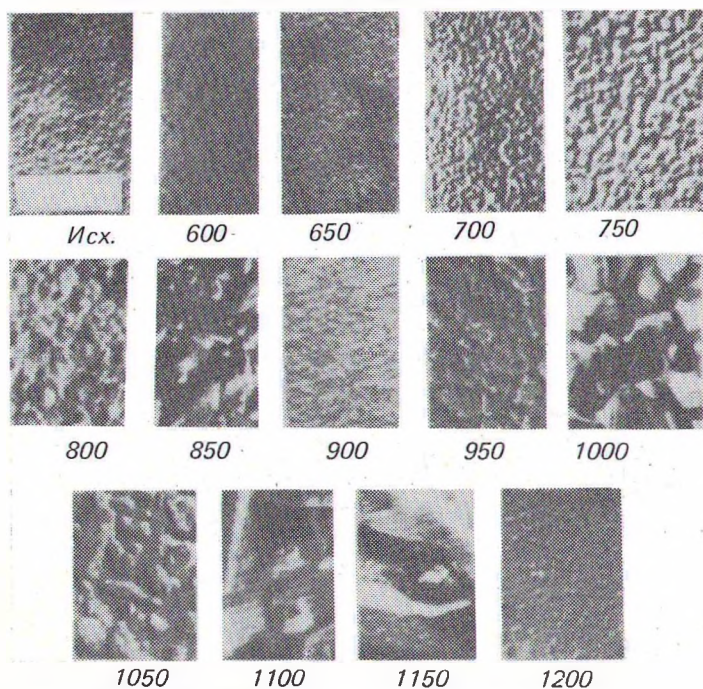


Рис. 2. Структура исходного стекла и продуктов его термообработки в интервале 600–1200°C.

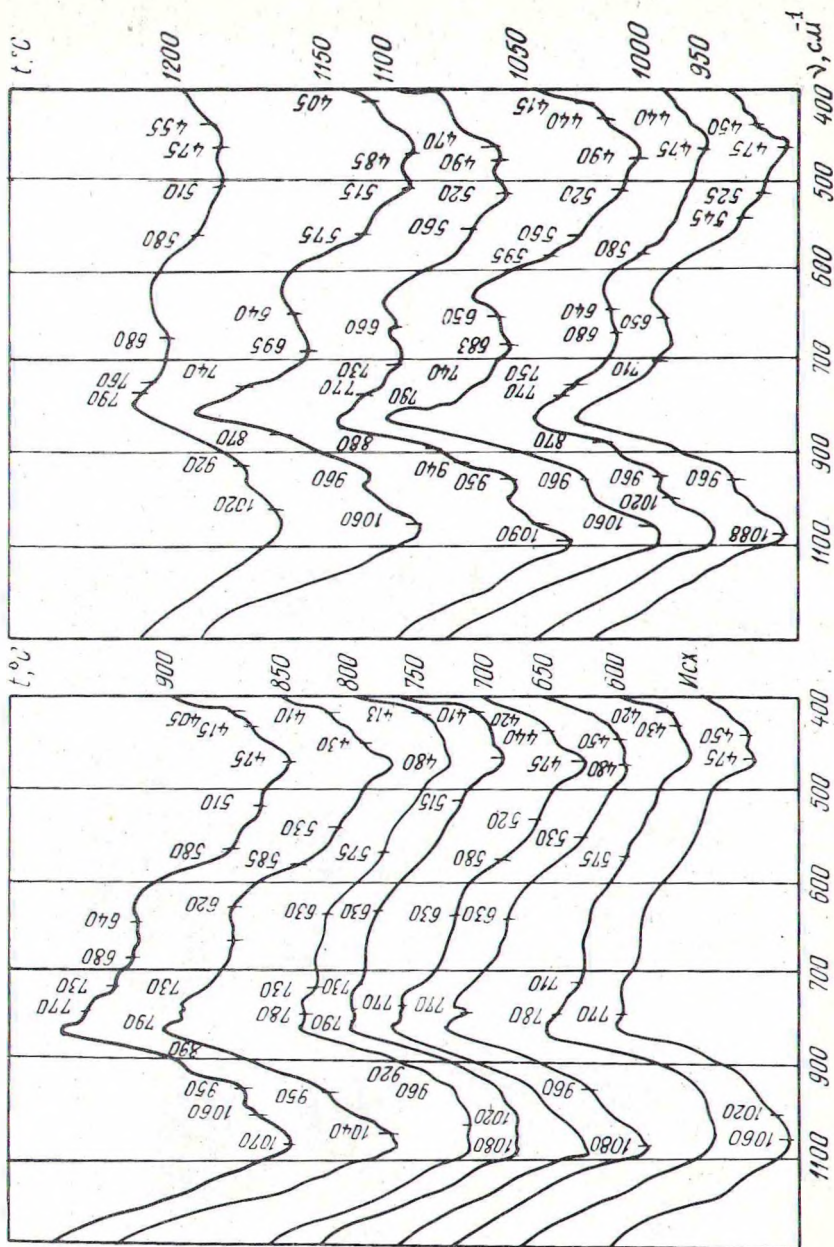


Рис. 3. ИК-спектры поглощения исходного стекла и продуктов его термообработки в указанном интервале температур.



В интервале температур 600—650<sup>o</sup>C наблюдается незначительное изменение показателей свойств образцов (см. рис. 1). Химическая устойчивость к 1 н HCl при этом минимальна. Термообработка стекла при 700<sup>o</sup>C приводит к некоторому снижению значений плотности и температурного коэффициента линейного расширения образцов (см. рис. 1). Кислотоустойчивость при этом несколько повышается. Очевидно, такую особенность характера изменения значений свойств можно объяснить интенсификацией процессов химической дифференциации стекла выраженной ликвацией.

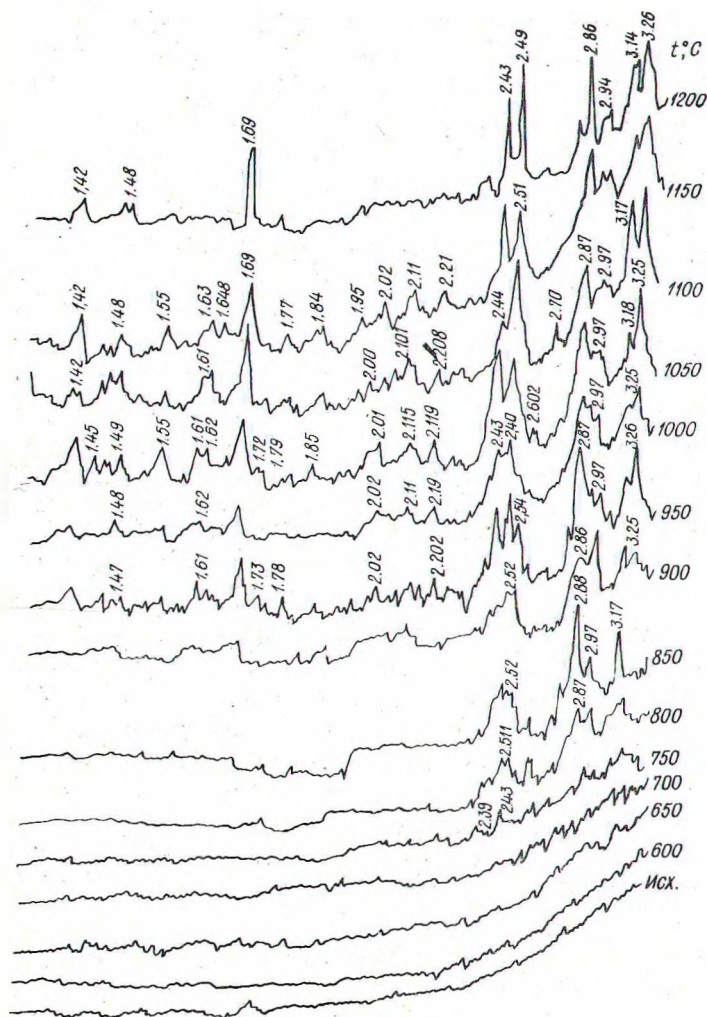


Рис. 4. Дифрактограммы исходного стекла и продуктов его термообработки в указанном интервале.

Результаты электронно-микроскопического исследования показали (рис. 2), что исходные стекла имеют микронеоднородности ликвационного характера, представленные каплями шаровидной формы размером 0,8 мкм, равномерно распределенными в матрице стекла. При повышении температур термообработки до 700°C наблюдается увеличение числа капель при некотором уменьшении их размеров и образование областей их слияния (см. рис. 2). Это свидетельствует об активном росте микрообластей и увеличении их концентрации.

ИК-спектры исходного стекла (см. рис. 3) характеризуются наличием двух широких полос поглощения в областях 900–1200 и 400–600 см<sup>-1</sup>. Положение основной полосы поглощения в области 1060–1100 см<sup>-1</sup> свидетельствует о каркасном строении основных структурных кремнекислородных группировок [4]. Полосы поглощения в области 400–600 см<sup>-1</sup> могут обуславливаться как деформационными колебаниями мостиковых связей Si—O—Si [5], так и колебаниями связей Me—O, характерными для шпинелидных образований.

ИК-спектры поглощения продуктов кристаллизации стекла при 650–700°C (рис. 3) обусловлены появлением полос поглощения 520, 650, 960 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения при 960 см<sup>-1</sup> связывается с образованием группировок, близких к метасиликатам [6], которые характеризуются цепочечным расположением кремнекислородных тетраэдров. Упорядочение тетраэдров относительно друг друга в цепочки подтверждается также появлением полосы поглощения в области 770–790 см<sup>-1</sup>, что при отсутствии дифракционных максимумов на дифрактограммах образцов, очевидно, объясняется процессами структурного упорядочения и химической дифференциации стекла, предшествующими его кристаллизации.

Термообработка стекла в интервале 750–950°C вызвала резкое увеличение значений плотности, температурного коэффициента линейного расширения и повышение кислотоустойчивости (см. рис. 1). Такое изменение в свойствах продуктов термообработки стекла, по-видимому, объясняется процессами образования кристаллических фаз [1,2], способствующих повышению значений вышеуказанных свойств и снижению стекловидной фазы в образцах. Максимальные значения свойств продуктов кристаллизации наблюдаются в интервале температур 900–950°C.

Рентгенофазовый анализ образцов при 750°C фиксирует наличие дифракционных максимумов, соответствующих алюмомагниево-титанатам (MgO·2TiO<sub>2</sub>) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2TiO<sub>2</sub>), а также шпинелидам состава (Mg, Zn) Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (см. рис. 4).

При 800°C появляется пироксеновая фаза, идентифицированная как твердый раствор энстатит-диопсидового ряда [7].

На электронных микрофотографиях при 750–800°C (см. рис. 2) наблюдается наличие кристаллов размерами 0,1 мкм.

Температурный интервал 850–950°C характеризуется резким увеличением содержания кристаллической фазы в продуктах кристаллизации стекла [8]. Дифрактограммы (см. рис. 4) продуктов кристаллизации стекла свидетельствуют о наличии кристаллических фаз диопсида, энстатита и незначительного количества шпинелидов [7]. Наличие экзoeffекта на термограмме стекла при 900°C, очевидно, связано с интенсивным протеканием процесса пироксенообразования. Структура образцов при этом плотная, мелкокристаллическая. ИК-спектры продуктов кристаллизации идентичны спектру эталонного диопсида.

Термообработка образцов в интервале 1050–1200°C приводит к снижению значений всех исследуемых свойств, что, вероятно, можно объяснить процессами перекристаллизации, ростом кристаллов и образованием вторичной стеклофазы. Это подтверждается данными рентгенофазового и дифференциально-термического анализов и электронной микроскопии.

Термообработка в интервале 1000–1150°C приводит к снижению интенсивности дифракционных максимумов диопсидовой фазы, что обусловлено кристаллохимической разборкой и плавлением кристаллов диопсида [1], увеличением содержания кристаллических фаз шпинели и рутила (см. рис.4), что также подтверждается наличием на термограмме стекла третьего экзoeffекта при 1050°C. Данные электронной микроскопии свидетельствуют об увеличении размеров кристаллов до 1,5–2 мкм и появлении вторичной стеклофазы, очевидно, обогащенной ионами  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$  [9] (см. рис. 2).

Данные рентгенофазового анализа (см. рис. 4) свидетельствуют о том, что, помимо процесса распада и образования новых кристаллических фаз, происходят процессы полиморфного превращения низкотемпературного ромбического пироксена (энстатита) в высокотемпературную фазу – протоэнстатит.

В области 1150–1200°C снижается интенсивность дифракционных максимумов рутила и протоэнстатита (см. рис. 4). Одновременно возрастает интенсивность дифракционного максимума  $d = 2,87 \text{ \AA}$  (см. рис. 4), что, вероятно, связано с полиморфным превращением ромбического пироксена в его моноклинную форму – клиноэнстатит, устойчивую при высоких температурах [9]. Наряду с этим наблюдается незначительный рост шпинелидных фаз (рис. 4). Структура продуктов кристаллизации представлена кристаллами, размером более 3 мкм и значительным количеством стеклофазы (см. рис.2).

Таким образом, проведенные исследования структуры и фазового состава продуктов кристаллизации стекла в сочетании с изучением структурно-чувствительных свойств стекла в процессе его термообработки показали, что минералообразование для данного состава стекла происходит в три этапа. Первичным из них является процесс химической дифференциации стекла, обуславливающий образование ликвационной структуры при 600–700°C.



Второй этап заключается в образовании метастабильной по отношению к диопсиду шпинелидной фазы в интервале 750—800°С, являющейся основой для образования пироксенов.

Заключительный этап минералообразования выражается в твердофазовых реакциях в продуктах кристаллизации между шпинелидной и диопсидовой фазами в интервале 850—1050°С. Максимальное образование пироксеновых твердых растворов отмечается в области 900—950°С. При этом образцы имеют максимальные значения плотности, микротвердости, химической устойчивости, поскольку их свойства обусловлены свойствами диопсидоподобной фазы.

### Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. — Минск, 1974. — 224 с.
2. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. — 360 с.
3. Баранцева С.Е., Бабосова А.К., Скрипко Г.Г. Влияние комплексной добавки на технологические и кристаллизационные свойства стекол с пироксеновой основой. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 9, с. 84—89.
4. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1976. — 200 с.
5. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. — Л., 1968. — 347 с.
6. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967. — 189 с.
7. Index Powder Diffraction Standards Philadelphia, Pennsylvania, 1970, Jant Commitee an Powder Diffraction Standards Philadelphia, Pennsylvania.
8. Зевин Л.С., Завьялова Л.П. Количественный рентгенофазовый анализ. — М., 1974. — 184 с.
9. Дир У.А., Хаун Р.А., Зусман Д.Н. Породообразующие минералы. — М., 1965. — 406 с.
10. Исследования в области получения ситаллов с повышенными термохимическими свойствами /А.А.Врубель, А.К.Бабосова, Л.А.Жунина и др. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 209—214.

УДК 660.117

И.К.НЕМКОВИЧ, Н.Г.САЕВИЧ, В.Г.КИСЕЛЕВА

### РОЛЬ ИЗОМОРФИЗМА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПИРОКСЕНОВЫХ СИТАЛЛОВ\*

Пироксены, по данным А.И.Цветкова, А.А.Хесса и других авторов [1—3], представляют собой диопсид, в котором кальций и магний полностью, а кремний частично могут быть заменены другими элементами. В качестве изоморфных соединений для синтеза механически прочных и химически устойчивых ситаллов целесообразно использовать окислы элементов, повышающих химическую устойчивость и механическую прочность стекол, которые обладают средней прочностью связи R—O и способствуют увеличению гибкости каркаса стекла. Это приводит к расширению областей изоморфной сместимости соот-

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