

## О ЛИКВАЦИИ В ХРОМХЛОРСОДЕРЖАЮЩЕМ СТЕКЛЕ ПИРОКСЕНОВОЙ СИСТЕМЫ

Настоящее исследование было посвящено изучению роли ликвации в хромсодержащем стекле и возможности ее интенсификации ионами хлора. Отсутствие в литературе данных о совместном влиянии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cl}^-$  на структуру стекол обусловило проведение исследований по изучению влияния ионов хрома на структуру стекла системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—Na}_2\text{O}$ . Содержание  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в исследуемых стеклах составляло 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мас. %.

Установлено, что структуры исходного стекла и с 0,5 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  однотипны, так как присутствия в стекле ярко выраженных неоднородностей не обнаружено. Это обусловлено растворимостью  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в указанном количестве [1,2]. Увеличение содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 1,5 мас. % приводит к появлению шаровидных микронеоднородностей размером 0,03–0,06 мкм, количество которых заметно возрастает по мере роста  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При содержании в стекле 2,0 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  микронеоднородности сохраняют свою шаровидную форму и имеют диаметр 0,03–0,06 мкм, однако количество их в  $1\text{ см}^2$  площади снимка возрастает примерно в 2 раза по сравнению со стеклом с 1,5 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В работах [3,4] показано, что растворимость хрома в стеклах ограничена и возможна до 0,8–0,9 мас. %. Отсутствие на рентгенограммах дифракционных максимумов соединений хрома позволяет предположить аморфный характер микронеоднородностей и рассматривать природу их образования с позиций структурной микрогетерогенности стекол.

По [5], соединения хрома характеризуются прочными связями ионов кислорода с центральным катионом, которые внутри анионов носят преимущественно гомеопольный характер. Это обуславливает способность ионов хрома к образованию дискретных анионных комплексов, не проявляющих склонности к переходу в стеклообразное состояние [6]. Поэтому вполне вероятным является предположение об образовании хромкислородных группировок, обособляющихся из матричной стеклофазы в виде аморфной фазы. Отсюда следует, что введение  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в состав стекла в количестве 1–2 мас. % способствует усилению ликвационных процессов.

Электронно-микроскопические исследования стекол, содержащих 2,0 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и 0,5 мас. %  $\text{Cl}^-$ , показали, что введение в состав стекла анионов хлора способствует резкому увеличению числа микронеоднородностей, росту их размеров до 0,1 мкм и образованию областей слияния отдельных капель. Содержание 0,65 мас. %  $\text{Cl}^-$  приводит к значительной интенсификации ликвации и образованию двухкаркасной структуры [7]. При дальнейшем увеличении  $\text{Cl}^-$  в стекле наблюдается тенденция распада двухкаркасной

\* Хлор вводился в состав стекла посредством  $\text{NaCl}$  (2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мас. ч).

ликвационной структуры на отдельные области и их дробления. На снимке структуры стекла (0,75 мас. %  $\text{Cl}^-$ ) отчетливо видны отдельные крупные капли ликвации размером 0,2–0,4 мкм на фоне матрицы первичной ликвационной структуры.

По [8,9], увеличение содержания  $\text{NaCl}$  в стеклах способствует изменению реологических свойств системы вследствие деполимеризации структурной сетки стекла. Это в свою очередь увеличивает гибкость, способность к поворотам структурных элементов сетки —  $\text{Si-O-Si}$  из-за образования все большего числа немостиковых кислородов —  $\text{Si-O-}$  или ненаправленных ионных связей  $\text{Me-O}$  [10]. В результате становится выгодным разделение стекла на две фазы, из которых одна обогащена ионами металлов, и поэтому в ней возможна оптимальная координация ионов металла ионами кислорода [10, 11]. Данное согласуется с понижением активности щелочных оксидов в силикатном расплаве при введении  $\text{NaCl}$  и повышении активности катионов  $\text{Me}^{2+}$  и  $\text{Me}^{3+}$  [7, 12], которые обособляются в стеклофазе с более упорядоченной, чем у окружающего стекла, структурой. По-видимому, образующиеся ликвационные капли при введении  $\text{NaCl}$  представляют концентрации преимущественно двухвалентных катионов и по стехиометрическому составу приближаются к пироксеновой фазе. Устойчивость их и увеличение поверхности ликвирующей фазы, очевидно, обеспечивается образованием вокруг капельной фазы защитной оболочки из поверхностно-активных компонентов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cl}^-$  [7, 12].

Таким образом, проведенные исследования показали, что при увеличении  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в стекле степень микрогетерогенности увеличивается. Увеличение концентрации  $\text{Cl}^-$  в стекле приводит к его активному расслаиванию с образованием двухкаркасной ликвационной структуры. Максимальное развитие поверхности ликвирующей фазы наблюдается при концентрациях в стекле  $\text{Cl}^-$  0,5; 0,65 мас. % и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  1,8; 1,85 мас. %, что позволяет рекомендовать добавку  $\text{NaCl}$  в количествах 2,5 и 5,0 мас. ч. для структурной подготовки матрицы стекла к кристаллизации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. — 360 с. 2. Гулюян Ю.А. Исследование процесса растворения  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в расплаве стекла. — В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1976, вып. 5, с. 80–83. 3. Даувальтер А.Н. Хрустальные, цветные и опаловые стекла. — М., 1957, с. 114–116. 4. Weimann G. Die Färbung des Glass. — Glass—Email—Keramik—Technik, 1973, v. 24, 5, s. 141–147. 5. Эванс Р.К. Введение в кристаллохимию. — М.—Л., 1948. — 368 с. 6. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1970—303 с. 7. Явления ликвации в стеклах/Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошица и др. — Л., 1974. — 220 с. 8. Костецкая Е.В. О содержании хлора в эвдиалитах Ловозерского массива. — В сб.: Геохимия. М., 1961, № 1, с. 988–994. 9. Котлова А.Г., Ольшанский Я.И., Цветков А.И. Некоторые закономерности расслоения в двойных силикатных и боратных системах. — В сб.: Тр. ИГЕМ АН СССР. М., 1960, вып. 42, с. 3–20. 10. Филипович В.Н., Дмитриев Д.Д. Теория ликвации и атомно-ионная структура некоторых двухкомпонентных стекол. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 11–21. 11. Филипович В.Н., Дмитриев Д.Д. Статистическая модель ликвации трехкомпонентных стекол. — В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, с. 60–62. 12. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. — Л., 1978. — 200 с.