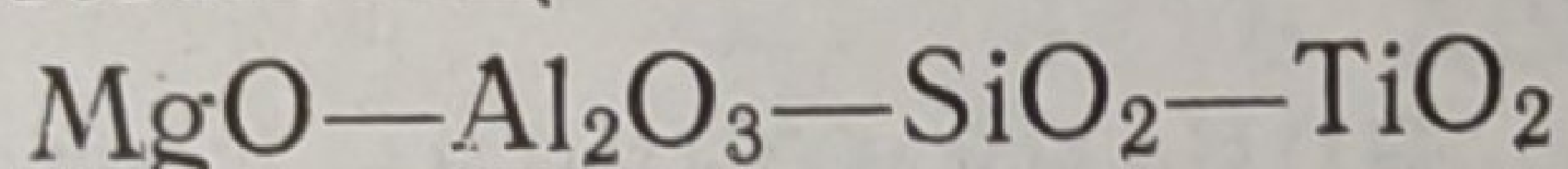


Л. М. Силич, Л. Ф. Папко

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Процесс кристаллизации стекол системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$ сопровождается сложными фазовыми превращениями, на ход которых оказывают влияние многообразные факторы. Это позволяет на основе стекла одного и того же состава получать стеклокристаллические материалы с различным фазовым составом и свойствами [1].

Как правило, для разработки стеклокристаллических материалов в магнийалюмосиликатной системе выбирается стекло состава кордиерита и близких к нему составов. Решение поставленной перед нами задачи — получение стеклокристаллического материала с повышенными термомеханическими свойствами при достаточно высоком температурном коэффициенте линейного расширения (ТКЛР) — возможно при выделении в качестве основной кристаллической фазы алюмомагнезиальной шпинели. В связи с этим проведено исследование процесса кристаллизации стекол низкокремнеземистой части

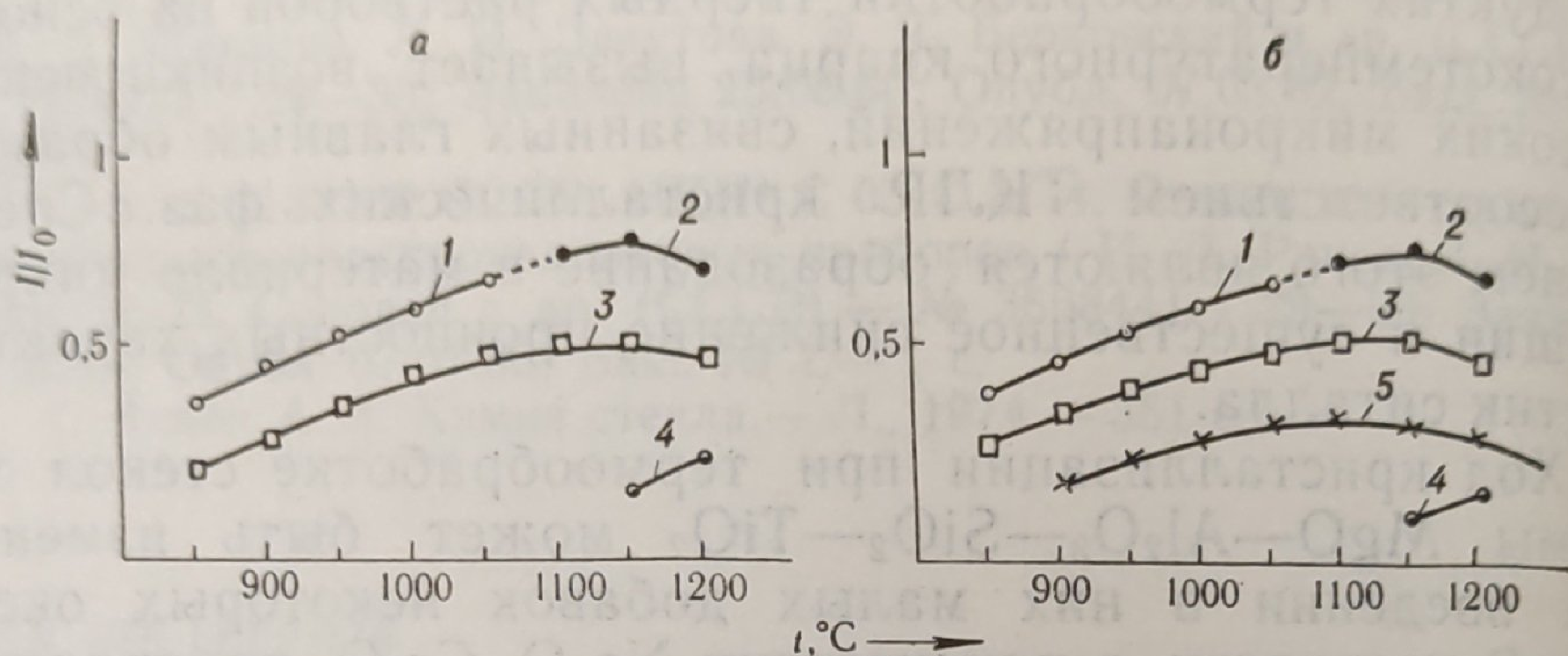
системы, составы которых находятся в поле кристаллизации шпинели и вблизи его [2].

Как установлено, снижение содержания SiO_2 по сравнению с кордиеритовым составом приводит к существенному изменению хода кристаллизации: расширяются температурные интервалы устойчивости метастабильных кристаллических фаз — шпинели, сапфирина; сдвигается в сторону больших температур процесс перекристаллизации сапфирина в кордиерит. Однако выделение в продуктах термообработки твердых растворов на основе высокотемпературного кварца вызывает возникновение высоких микронапряжений, связанных главным образом с несоответствием ТКЛР кристаллических фаз. Следствием этого являются образование в материале микротрещин и существенное снижение прочностных характеристик ситалла.

Ход кристаллизации при термообработке стекол системы $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—TiO}_2$ может быть изменен при введении в них малых добавок некоторых оксидов. В частности, в присутствии Na_2O , Sr_2O_3 подавляется выделение кварцеподобных твердых растворов [3, 4]. Поскольку данные добавки в стекле снижают диэлектрические характеристики материала, было проведено исследование влияния добавок оксидов щелочноземельных металлов — BaO , SrO на порядок фазовых превращений при термообработке.

Сопоставление данных рентгенофазового анализа продуктов термообработки исходных [2] и модифицированных стекол позволяет установить, что характер фазовых превращений может быть изменен при введении данных добавок, молярная доля которых 2,5—4 %. В качестве первичной кристаллической фазы модифицированных составов при температуре $t=850^\circ\text{C}$ выделяется алюмомагнезиальная шпинель MgAl_2O_4 . В температурном интервале $1050\text{—}1100^\circ\text{C}$ происходит перекристаллизация шпинели в сапфирин $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{SiO}_{10}$ за счет перехода SiO_2 из стекловидной фазы. Стабильная кристаллическая фаза — кордиерит выделяется при температуре выше 1150°C . При этом отмечается снижение интенсивности дифракционных максимумов, отвечающих выделению сапфирина, что свидетельствует о перекристаллизации сапфирина в кордиерит (см. рисунок). В работе [3] указывается, что введение BaO только уменьшает выход рутила. В исследуемых же составах, содержащих не ме-

нее 3 % RO , в качестве титансодержащей кристаллической фазы во всем температурном интервале кристаллизации выделяются алюмотитанаты магния, обогащенные магниевой составляющей. При соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO}$ от 0,5 до 0,7 в результате термообработки исследуемых стекол выделяется также силикат магния MgSiO_3 . Введение BaO и SrO обуславливает появление на рентгенограммах продуктов термообработки при температуре



Фазовые превращения при кристаллизации модифицированных стекол при соотношении $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO}$ от 0,8 до 1,2 (а) и от 0,5 до 0,7 (б): 1 — шпинель; 2 — сапфирин; 3 — алюмотитанаты магния; 4 — кордиерит; 5 — силикат магния

выше 1000 °С следов цельзиана и стронциевого анортита.

Таким образом, введение добавок щелочноземельных оксидов в состав стекол низкокремнеземистой области системы $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ оказывает значительное влияние на процесс их кристаллизации, а именно:

1) полностью подавляется выделение кварцеподобных твердых растворов, что обеспечивает получение высокопрочного стеклокристаллического материала на основе алюмомагнезиальной шпинели;

2) расширяются температурные интервалы устойчивости шпинели и сапфирина, сдвигается процесс перекристаллизации сапфирина в кордиерит в область более высоких температур;

3) обеспечивается стабильность титансодержащих твердых растворов во всем исследуемом температурном интервале кристаллизации, подавляется выделение рутила.

Как свидетельствует рентгенофазовый анализ спеков шихты модифицированных составов, влияние добавок

проявляется уже на стадии твердофазового синтеза. Если в шихте исходного состава твердофазовые реакции завершаются образованием кварцеподобных твердых растворов, то при введении BaO, SrO конечный продукт взаимодействия компонентов шихты — алюмомагнезиальная шпинель. Сохранение в расплаве и затем в стекле остатков неразрушившейся структуры шпинели — магнийалюминатных комплексов обеспечивает, очевидно, выделение шпинели в качестве первичной кристаллической фазы.

Особенностью структуры модифицированных составов по данным инфракрасной спектроскопии является наличие алюминия в двух координационных состояниях — тетраэдрическом и октаэдрическом. Максимумы поглощения при 700 и 590 см^{-1} на ИК спектрах данных стекол могут быть отнесены к колебанию атомов в связях Al—O в тетраэдрах $[\text{AlO}_4]$ и октаэдрах $[\text{AlO}_6]$ соответственно [5]. Поскольку в составе стекла соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{MgO}$ не превышает 1, следовало ожидать, что алюминий будет находиться только в тетраэдрической позиции, а именно образовывать комплексы $[\text{AlO}_{4/2}]_2\text{R}$. Учитывая то, что в алюмосиликатных стеклах с несколькими катионами преимущественно будут образовываться тетраэдрические комплексы с менее электроотрицательным катионом, можно полагать, что в модифицированных стеклах предпочтительнее образование алюминатных комплексов с ионами Ba^{2+} , Sr^{2+} . Очевидно, присутствие крупных ионов препятствует вследствие большой силы поля иона магния образованию неустойчивых комплексов $[\text{AlO}_{4/2}]_2\text{Mg}$ и внедрению их в кремнекислородную сетку стекла. Это обуславливает в конечном счете подавление выделения твердых растворов на основе высокотемпературного кварца, в которых SiO_2 заменен частично $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3$.

Неустойчивость магнийалюминатных комплексов $[\text{AlO}_{4/2}]_2\text{Mg}$ обеспечивает также возможность образования и устойчивость структурных комплексов шестикоординированного титана с ионами Mg^{2+} и Al^{3+} . Наличие в исходном стекле титанатных комплексов $[\text{TiO}_{6/2}]\text{Mg}$ и $[\text{TiO}_6][\text{AlO}_{6/2}]_2$ определяет подготовленность структуры к выделению в процессе кристаллизации титанатов магния и алюминия в виде твердых растворов.

На основании изложенного можно заключить, что введение малых добавок щелочноземельных оксидов в

состав стекол системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ изменяет вид присутствующих в стекле структурных группировок, что вызывает изменение хода кристаллизации и вследствие этого фазового состава продуктов термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ходаковская Р. Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов.— М., 1978.— 284 с.
2. *Бобкова Н. М., Силич Л. М., Папко Л. Ф.* Фазовые и структурные превращения стекол низкокремнеземистой части системы $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ при термообработке // *Весті АН БССР. Сер. хім. навук.*— 1987.— № 2.— С. 107—110.
3. *Павлушкин Н. М., Ходаковская Р. Я., Эллен Г. А.* и др. Влияние модифицирующих добавок на процесс кристаллизации титансодержащих фаз в стеклах сподуменового и кордиеритового типа // *Тр. МХТИ.*— 1975.— Вып. 87.— С. 74—78.
4. *Тимофеева Л. К., Павлушкин Н. М., Ходаковская Р. Я.* Влияние добавок Na_2O на процесс кристаллизации стекла и свойства ситаллов в системе $SiO_2-Al_2O_3-MgO-TiO_2$ // *Тр. МХТИ.*— 1969.— Вып. 59.— С. 91—96.
5. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов.— М., 1967.— 187 с.