

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА СОСТАВА СТЕАТИТОВОЙ МАССЫ ПРИ ОБЖИГЕ

П. Г. УСОВ, Ю. И. НЕСТЕРОВ, Н. В. СОБОРА

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Кристаллизация и структурообразование изучались на изделиях, изготовленных прессованием порошка из стекла состава:  $\text{SiO}_2$ —56,70;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —2,06;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,24%;  $\text{MgO}$ —28,86%;  $\text{BaO}$ —11,95%;  $\text{K}_2\text{O}$ —0,18%.

Стекло варилось в криптоловой печи в корундовых тиглях при температуре 1560—1580°C с выдержкой при конечной температуре около 30 минут. Стекло размалывалось до полного прохождения через сито № 100. Из такого порошка на парафиновой связке формовались изделия. Сформованные изделия после утильного обжига обжигались при разных температурах вплоть до полного спекания по типовым режимам. При исследовании с помощью микроскопа наблюдалось следующее изменение структуры.

Шлиф из образца, обожженного при температуре 1100°C, под микроскопом показывает обломочное строение. Обломки округлой, яйцевидной и реже неправильной формы. Между обломками имеются поры со средним размером в 0,01—0,02 мм. Обломки закристаллизованы и сложены волокнистыми агрегатами, в которых отдельные индивиды имеют размеры 15 х доли микрона, которые, как правило, располагаются по периферии и перпендикулярно контурам обломков. В результате такой кристаллизации в центральной части обломка образуются просветленные, изотропные участки, напоминающие собой «поры». Незакристаллизованный, просветленный участок всегда располагается в центре обломка — зерна и своими очертаниями повторяет форму обломка. Волокнистые кристаллы имеют серую интерференционную окраску, положительный знак зоны и средний показатель преломления  $n = 1,618$ , соответствующий протоэнстатиту. Количество закристаллизованного вещества составляет 70—75% шлифа. Цементом обломков является изотропная масса, состоящая из стекла с мелкими анизотропными участками. Последние, вероятно, сложены тонкими агрегатами кристаллического вещества и стекла, количество которого составляет 25—30% шлифа. Стекло имеет показатель преломления около 1,544. Единичными зернами размером до  $0,02 \times 0,03$  мм устанавливается кварц и карбонатovidный минерал с высоким двулучепреломлением и псевдоабсорбцией.

Шлиф из образца, обожженного при температуре 1200°C, под микроскопом почти не отличается от предыдущего. Отчетливо сохраняется обломочное строение. Сохраняются просветленные участки внутри обломков и поры между обломками. Закристаллизованное вещество

в преобладающей части обломков имеет волокнистое сложение. Но наряду с ними встречаются зерна, представленные тонкозернистыми агрегатами.

В некоторых обломках волокнистые агрегаты по длинной оси разрываются на отдельные тонкие зерна, в результате чего тонковолокнистые агрегаты замещаются тонкозернистыми. Дробление волокон кристаллов идет в направлении от периферии к центру зерна. По показателю преломления кристаллическая фаза имеет протоэнстатитовый состав. Единичными зернами фиксируется кварц и карбонатовидный минерал. Цементирующим материалом является стекло, количество его составляет 25—30% шлифа. Большая часть стекла имеет показатель преломления  $n = 1,544$ . Но наблюдаются небольшие участки стекла (около одного процента шлифа) с пониженным показателем светопреломления, около  $n = 1,486$ .

Шлиф из образца, обожженного при температуре 1230°C, под микроскопом показывает неоднородное строение. Около 1/3 обломков сохраняют кристаллы волокнистого строения. Остальные обломки выполнены тонкозернистыми агрегатами с размером отдельных кристаллических индивидов в 0,001—0,02 мм. Суммарное светопреломление тонких микрокристаллических скоплений  $n = 1,610$ . Количественно они в шлифе преобладают. Кристаллического вещества с показателем преломления  $n = 1,618$ , соответствующему протоэнстатиту, значительно меньше. Количество стекла составляет 30—35% шлифа. Оно заполняет все промежутки между обломками. Преобладающий показатель преломления стекла находится в границах 1,544—1,554. Участков стекла с  $n < 1,544$  — мало. Сохраняются кристаллы кварца и карбонатовидного минерала.

Шлиф из образца, обожженного при 1280°C, сохраняет обломочную структуру. В некоторых зернах сохраняются волокнистые агрегаты, ориентированные перпендикулярно наружной поверхности обломков. Но в основном образец сложен тонкозернистыми агрегатами кристаллического вещества и стеклом. Отдельные кристаллические индивиды имеют размеры 0,001—0,002 мм. Эти тончайшие зерна окаймлены равномерно пленкой стекла. Суммарный показатель преломления тонкозернистых агрегатов  $n = 1,608 \pm 0,003$  мм.

Редко фиксируются слегка удлиненные зерна размером до 0,003—0,005 мм с показателем преломления  $n = 1,658$  соответствующим клиноэнстатиту. Количество стекла составляет 30—35% шлифа. Скоплений из одного стекла не наблюдается, оно равномерно распределено и цементирует кристаллическое вещество. Показатель преломления стекла  $n = 1,545—1,530$ . Сохраняются отдельные зерна кварца и карбонатовидного минерала.

Шлиф из образца, обожженного при 1350°C, под микроскопом имеет тонкозернистую структуру. Обломочное строение шлифа становится едва заметным, структура однородная.

В скрещенных николях выделяются отдельные пятна, в которых зерна ориентированы в одном направлении, поэтому они кажутся светлыми. Шлиф сложен тонкозернистыми агрегатами метасиликата магния и стеклом. Отдельные индивиды кристаллического вещества имеют размеры 0,001—0,002 мм. Суммарный показатель преломления тонкозернистых образований, окруженных пленкой стекла, равен  $n = 1,610$ . Редко отмечаются отдельные вытянутые зерна размером 0,003—0,005 мм с показателем преломления  $n = 1,660$ .

Количество стекла составляет 30—35% шлифа. Оно обволакивает тонкой пленкой все кристаллические образования и является пленочным цементом по отношению к кристаллическому веществу. Показатель пре-

ломления стекла изменяется от 1,545 до 1,530. Встречается карбонат-видный минерал.

Рентгеновские исследования образцов, обожженных при температуре 1050°C, показывают (табл. 1), что выделившиеся кристаллы имеют большие структурные дефекты, результатом чего наблюдается большое рассеивание рентгеновских лучей. В составе продуктов кристаллизации

Таблица 1

Индексы рентгенограмм изделий из стекла стеатитового состава после обжига на разные температуры (снято с диска)

№ п.п.	1050°		1100°C		1150°C		1200°C		1230°C		1280°C	
	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>	<i>d</i>	<i>I</i>
1	—	—	—	—	—	—	4,011	4,5	4,028	3,5	—	—
2	3,463	5,0	3,480	2,5	3,480	3,0	3,480	3,5	3,480	4,0	3,480	8,5
3	3,305	7,0	3,366	4,0	3,317	6,0	—	—	—	—	—	—
4	3,155	12,5	3,166	11,0	3,177	15,0	3,155	20,0	3,155	17,0	3,155	27,0
5	2,998	7,0	—	—	—	—	2,989	3,0	—	—	2,989	4,0
6	2,858	15,0	2,876	15,0	2,876	11,0	2,876	13,0	2,885	12,0	2,895	18,0
7	—	—	2,772	5,0	—	—	2,715	5,0	2,720	4,0	2,716	7,0
8	2,494	10,0	2,514	8,0	2,521	6,0	2,521	11,0	2,528	10,0	2,542	17,0
9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,461	3,5
10	—	—	2,291	3,0	2,289	3,0	2,291	5,0	2,286	5,0	2,297	10,0
11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,226	3,5
12	—	—	—	—	2,150	3,0	2,150	4,0	2,185	4,0	—	—
13	—	—	—	—	—	—	—	—	2,107	3,0	—	—
14	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,052	3,0
15	1,971	3,0	1,967	4,5	1,975	5,0	1,967	7,0	1,967	7,0	1,967	11,0
16	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,894	2,5
17	1,776	4,0	1,789	4,0	1,799	4,0	1,792	4,0	1,789	4,0	1,805	5,0
18	—	—	—	—	—	—	—	—	1,720	4,0	1,720	3,5
19	—	—	—	—	—	—	1,684	3,0	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—	1,629	5,0	1,629	7,0	1,637	9,0
21	1,603	6,0	1,611	5	1,608	4,5	1,608	4	1,611	6,0	1,613	4,0
22	1,520	5,0	—	—	—	—	—	—	1,517	3,0	—	—
23	1,461	4,0	1,467	4,0	1,488	4,5	1,488	7	1,490	7,0	1,492	11,0
24	—	—	—	—	—	—	—	—	1,455	5,0	1,456	4,0
25	—	—	—	—	—	—	1,308	3	1,308	3,0	1,311	8,0

*d* — межплоскостное расстояние, Å *I* — абсолютная интенсивность

преобладающей фазой устанавливается протоэнстатит с его главнейшими индексами  $d = 3,15—3,19$ ;  $1,97—1,99$ ;  $1,46—1,49$  и в подчиненном значении имеется клиноэнстатит  $d = 2,96—3,00$ ;  $1,60—1,61$ . С повышением температуры обжига клиноэнстатитовая фаза исчезает полностью. С температуры 1280°C в продуктах обжига рентгеном она не фикси-

руется совсем. По мере повышения температуры обжига строение кристаллов совершенствуется. Большое число плоскостей участвует в отражениях рентгеновских лучей и рентгенограммы получаются более четкими. Кристаллическая фаза сложена протоэнстатитом.

### Обсуждение результатов

При кристаллизации стекла состава стеатитовой массы при низких температурах первичной кристаллической фазой выделяется минерал волокнистого строения. Волокна своими удлиненными осями располагаются перпендикулярно поверхности зерен. Кристаллизация и рост кристаллов идет в направлении от поверхности к центру зерна. При этом имеет место внутренняя диффузия вещества в обратном направлении, от центра к периферии, обеспечивающая рост кристаллов, в результате чего центральная часть обломка остается незакристаллизованной, «просветленной». Показатель преломления стекла внутри обломков (просветленных участков) —  $n = 1,532$ .

Волокнистые образования имеют показатель преломления  $n = 1,618$ . При обжиге на более высокие температуры волокнистая форма кристаллов переходит в тонкозернистую, которая становится преобладающей при обжиге на  $1230^{\circ}\text{C}$  и выше. Зернистая форма кристаллов образуется путем разрыва волокон по длинной оси на мелкие зерна. Места разрыва заполняются изотропной массой, образуя тонкозернистые агрегаты, с суммарным показателем преломления  $n = 1,608—1,610$ . Процесс превращения волокон в зерна также идет от периферии обломка к центру. Размер зерен тонкозернистых агрегатов очень мал. Лишь редкие индивиды достигают величины  $0,001—0,002$  мм. После обжига при  $1350^{\circ}\text{C}$ , примерно на  $100^{\circ}\text{C}$  выше оптимальной температуры, их размеры не увеличиваются. Единичные кристаллы клиноэнстатита, с показателем преломления  $n = 1,658—1,660$  образуются только при обжиге на  $1280^{\circ}\text{C}$  и выше. Клиноэнстатит фиксируется всегда в кристаллах более крупного размера, не ниже  $0,003—0,005$  мм. Волокнистые образования с показателем преломления  $n = 1,618$  и тонкозернистые агрегаты с  $n = 1,608—1,610$  мм мы относим к протоэнстатиту. Понижение показателя преломления протоэнстатита с переходом из волокнистой формы в зернистую мы объясняем влиянием стекла, в которое они погружены.

Изделие, полученное из размолотого стекла состава стеатитовой массы, после обжига до полного спекания сложено тонкозернистой кристаллической фазой — протоэнстатитом и стеклом, равномерно обволакивающим в виде пленки кристаллические образования.

Протоэнстатит стабилизирован в такой степени, что при дроблении изделия до  $0,063$  мм не наблюдается перехода его в клиноэнстатит.

При обжиге изделий из стекла даже при температуре, примерно на  $100^{\circ}\text{C}$  выше оптимальной, явления пузырения не наблюдается.

Кристаллизационная способность стекла состава стеатитовой массы высокая. При температуре около  $1000^{\circ}\text{C}$  количественно весь метасиликат магния кристаллизуется полностью. При обжиге на более высокие температуры идет только рост и структурное совершенствование кристаллов. Такой вывод подтверждается данными изменения показателя преломления стекловидной фазы в продуктах обжига. Показатель преломления стекловидной фазы исследуемой стеатитовой керамики, изготовленной керамическим методом —  $n = 1,544$ .

Показатель преломления стекловидной фазы изделия из стекла стеатитового состава после обжига на температуры:

1100°C	$n = 1,544,$
1200°C	$n = 1,544,$
1230°C	$n = 1,544—1,550,$
1280°C	$n = 1,529—1,550,$
1350°C	$n = 1,525—1,550.$

Количество аморфной фазы, устанавливаемое с помощью микроскопа в изделиях из стекла при обжиге, характеризуется следующими данными:

1100°C	25—30%,
1200°C	25—30%,
1230°C	30—35%,
1280°C	30—35%,
1350°C	30—35%,

что близко соответствует теоретическому содержанию.

---