

**КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ  
ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛА  
СОСТАВА СТЕАТИТОВОЙ МАССЫ  
С ДОБАВКАМИ  $TiO_2$  ПРИ ОБЖИГЕ**

П. Г. УСОВ, Ю. И. НЕСТЕРОВ

(Представлена химической секцией годовой научной конференции ТПИ  
по результатам научных исследований за 1965 г.)

Известно, что кристаллизация стекла улучшается с участием катализаторов и может иметь направленный характер. С их помощью удается получить громадное количество центров кристаллизации в массе стекла. Для этой цели используют добавки, менее растворимые в стекле и строение кристаллической решетки которых соответствует в определенной степени строению кристаллов выделяющихся фаз. Чем больше кристаллографическое сродство зародышей новой фазы с добавкой, тем меньше потребуется пересыщения для их возникновения, и, наоборот, с возрастанием структурного различия с кристаллизующимся веществом потребуется большее пересыщение, чтобы на этой добавке возник зародыш новой фазы.

Кристаллизация и структурообразование изучались нами на изделиях, изготовленных прессованием порошка из стекла состава:  $SiO_2$  — 56,70%,  $Al_2O_3$  — 2,06%,  $Fe_2O_3$  — 0,24%,  $BaO$  — 11,95%,  $K_2O$  — 0,18%, сваренного с добавкой двуокиси титана в количестве: 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, 0,10, 0,125, 0,25, 0,50, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0%.

Более высокое содержание двуокиси титана окрашивает стекло и ухудшает диэлектрические свойства изделий. Стекла варились в криптовой печи в корундовых тиглях при температурах 1540—1580°С с выдержкой при конечной температуре около 30 мин. Затем они размалывались до полного прохождения через сито 0,063 мм. Из таких порошков на парафиновой связке формовались изделия. Сформованные изделия после утильного обжига обжигались при одинаковых температурах вплоть до полного спекания по типовым режимам.

Дифференциально-термический анализ стекол с добавками  $TiO_2$  показывает, что двуокись титана слабо влияет на температуру их кристаллизации (рис. 1). Но, оказывается, что добавка  $TiO_2$ , действующая как катализатор, должна иметь не только сходство в строении кристаллических решеток, но и находиться в оптимальном количестве в стекле, скопления ее, меньше некоторых критических размеров, не могут вызвать кристаллизацию. Отрицательное действие на кристаллизацию оказывают и добавки катализатора в количествах выше критического.

Результаты исследований показывают (табл. 1, 2), что оптимальной является добавка  $TiO_2$  в количестве 0,125%. Изделия из такой массы уже при утильном обжиге дают усадку до 9%, что составляет 75% всей усадки образца при достижении абсолютно-плотной структуры. Также изменяется и водопоглощение. В результате этого объемные

Таблица 1

## Изменение водопоглощения образцов с температурой (спекаемость)

Темпе- ратура обжига, °С	Водопоглощение образцов из масс с различным содержанием двуокиси титана, %										
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,125	0,25	1	2	3	4
960	8,05	8,86	6,47	6,49	6,98	3,35	8,43	4,97	10,23	15,8	13,75
1000	7,97	8,50	6,33	6,37	6,25	2,85	8,17	—	—	—	—
1100	6,81	8,47	5,61	4,58	5,53	2,83	8,09	4,70	8,43	10,28	8,33
1160	5,45	7,63	5,47	4,22	5,13	2,07	7,79	2,78	4,90	10,15	8,30
1200	2,16	6,92	4,37	1,34	3,86	1,04	7,06	2,55	4,80	4,93	6,95
1250	0,71	0,83	0,22	0,24	0,14	—	—	0,58	0,02	0,08	0,98
1300	0,03	0,21	0,18	0,02	0,02	0,02	0,10	—	—	—	—

Таблица 2

## Изменение усадки образцов с температурой

Темпе- ратура обжига, °С	Усадка образцов-из массы П-5 с различным содержанием двуокиси титана, %										
	0,02	0,04	0,06	0,08	0,1	0,125	0,25	1	2	3	4
960	6,7	6,7	8,2	8,2	7,9	9,96	5,57	9,96	6,16	2,38	3,98
1000	6,7	6,7	8,3	8,2	8,3	10,35	5,57	—	—	—	—
1100	8,2	6,7	8,3	8,3	8,7	10,75	5,95	9,96	6,19	4,77	7,17
1160	8,3	8,2	8,7	9,1	8,7	11,55	6,37	10,35	8,55	7,96	9,16
1200	9,9	8,3	9,9	9,9	9,1	11,55	6,37	11,55	8,55	8,2	9,5
1250	10,7	10,3	10,7	10,3	11,15	—	—	11,9	10,9	10,35	11,9
1300	11,9	11,9	11,9	11,5	11,9	11,9	11,7	—	—	—	—

Таблица 3

Индексы рентгенограмм стекол с добавкой 0,125%  $\text{TiO}_2$ ,  
закристаллизованных при разных температурах

№ п.п.	960°		1000°		1100°		1160°		1200°		1300°	
	<i>d</i>	<i>I</i>										
1	3,45	4	3,45	4	3,45	6,5	3,45	5,3	3,45	3,6	3,43	7,3
2	3,13	11	3,13	11	3,13	16,63	3,13	20	3,13	27,4	3,13	22
3	2,86	18	2,86	14	2,88	14,22	2,88	14	2,88	20,5	2,88	24,1
4	2,69	5	2,69	3	2,69	4	2,69	5	2,70	8	2,69	7,3
5	2,52	8	2,52	8	2,54	8	2,54	11	2,54	13	2,54	14
6	2,43	8	2,43	7	2,43	3	2,43	3	2,43	3	2,43	3,5
7	—	—	—	—	2,29	4	2,29	4,2	2,29	8,2	2,29	9
8	2,17	3	2,17	3	2,17	3	—	—	—	—	2,17	5
9	—	—	—	—	2,06	7	—	—	—	—	2,06	3
10	1,93	8	—	—	1,98	3	1,98	8	1,98	13	1,98	10
11	—	—	—	—	1,89	4	—	—	1,90	3	1,90	3
12	1,81	3	—	—	—	—	1,82	4,5	1,82	7	1,81	6
13	—	—	—	—	1,75	4	1,75	4	1,73	5,2	1,72	6
14	—	—	1,71	3	1,70	5	1,70	6,5	1,66	8	1,66	9
15	—	—	—	—	1,56	5	1,56	2	1,56	3,5	1,56	3,8
16	—	—	—	—	1,52	4	1,52	6	1,51	10,5	1,51	9,8
17	1,48	4	1,48	4	—	—	1,48	3	1,48	5,8	1,48	4,2
18	—	—	—	—	—	—	—	—	1,42	1	1,42	3

*d* — межплоскостное расстояние кристаллов в Å. *I* — абсолютная интенсивность линий в см.

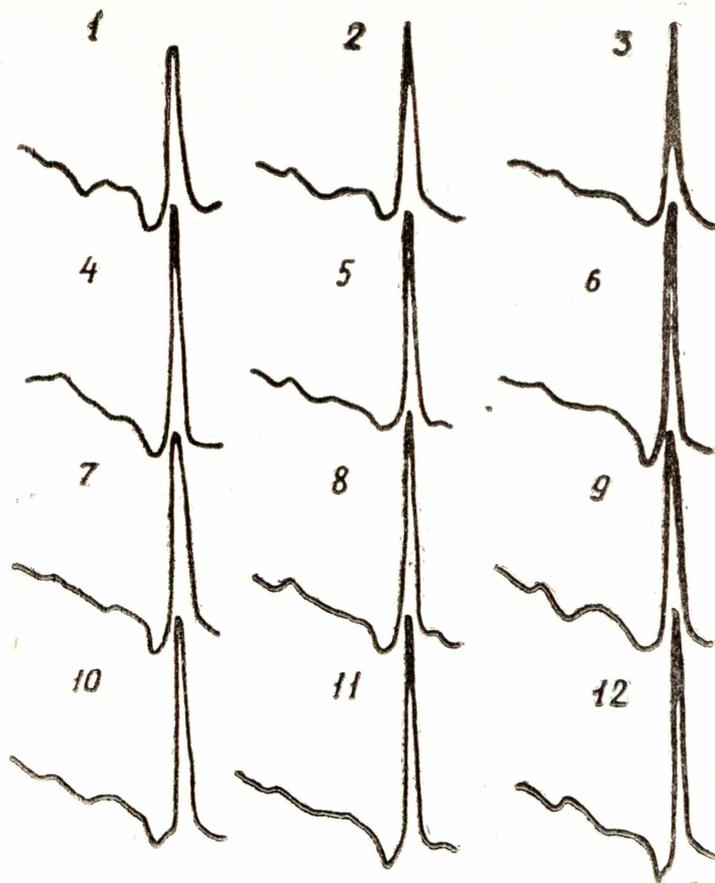


Рис. 1. Дифференциально-термические кривые. Количество добавки  $\text{TiO}_2$ , %: 1 — без добавки, 2 — 0,02; 3 — 0,04; 4 — 0,06; 5 — 0,08; 6 — 0,1; 7 — 0,125; 8 — 0,25; 9 — 1; 10 — 2; 11 — 3; 12 — 4.

изменения изделий при окончательном обжиге являются небольшими. Вероятность деформации их при обжиге при таком способе приготовления массы исключается совсем. Не наблюдается в данном случае и явлений пузырения изделий при пережоге. Особенностью кристаллизации стекол с добавкой 0,125%  $\text{TiO}_2$  является то, что кристаллическая фаза продукта обжига до полного спекания сложена зернами весьма малого размера, меньше одного микрона. Зерна в объеме распределены равномерно и равномерно окружены стеклом. Суммарный показатель светопреломления тонкозернистых агрегатов соответствует протозенстатиту. Такая структура является весьма желательной, она обеспечивает более высокую стабильность свойств изделий и улучшает их диэлектрические и механические свойства. Данные рентгеновских исследований (табл. 3) указывают, что при низких температурах обжига изделий из стекла образуется энстатит, который не фиксируется совсем в продуктах обжига стекла при более высоких температурах. В данных составах не обнаруживается и кристобалит.