

**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: SiO_2 —56,70; Al_2O_3 —2,06; Fe_2O_3 —0,24%; MgO —28,86%; BaO —11,95%; K_2O —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 карбонатвидный 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 карбонатovidный 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 карбонатovidного 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 карбонатovidного 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>										
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°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°C , примерно на 100°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°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°C выше оптимальной, явления пузырения не наблюдается.

Кристаллизационная способность стекла состава стеатитовой массы высокая. При температуре около 1000°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.
