

А. И. БЕРЕЖНОЙ, В. И. ИВАНОВА, И. А. КУМАЛАГОВ, Б. В. МАЛИН,  
академик Н. В. БЕЛОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ, СТРУКТУРЫ  
И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО  
СТЕКЛА И ФОТОСИТЛА**

Распространенный в настоящее время эмпирический подбор режимов термообработки стекол с целью получения стеклокристаллических материалов имеет существенные недостатки, к которым следует отнести в первую очередь малый объем или полное отсутствие информации по кинетике кристаллизации фаз. В данной работе методами рентгенографического и электронно-микроскопического анализов проведено исследование кинетики кристаллизации литиевоалюмосиликатного светочувствительного стекла состава (в вес. %):  $\text{SiO}_2$  76;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  8;  $\text{Li}_2\text{O}$  12;  $\text{K}_2\text{O}$  4;  $\text{Ag}_2\text{O}$  0,06 и  $\text{CeO}_2$  0,03<sup>(1)</sup>, а также изменения вязкости, микроструктуры и механической прочности продуктов кристаллизации этого стекла на различных стадиях термообработки.

Терморентгенодифрактометрические исследования осуществляли в высокотемпературной камере рентгеновского дифрактометра УРС-50 ИМ в следующей последовательности: 1) нагревание исходного стекла до 600° С со скоростью 5° в минуту и периодическое (через каждые 50°) снятие рентгенограмм в интервале углов 8–30°  $\theta$ ; 2) снятие на идентичных образцах, подвергшихся термообработке по режиму 500° — 1 час; 580° — 1 час, рентгенограмм динамики роста стопроцентных максимумов метасиликата Li ( $d=3,36$  Å); 3) нагревание предварительно облученного по режиму высокотемпературной кристаллизации (500° — 3 часа; охлаждение до 300°; 650° — 1 час; 750° — 45 мин.) и периодическое (через 50°) снятие в области 8–30°  $\theta$  рентгенограмм динамики роста стопроцентных максимумов выделяющихся кристаллических фаз.

Объектом исследования служили плоские образцы ленты светочувствительного стекла толщиной до 1 мм и порошкообразные (просеянные через сито 10000 отв/см<sup>2</sup>) образцы стекла, облученные у.-ф. излучением от лампы ПРК-7 и подвергшиеся термообработке по режиму п.2) низкотемпературной кристаллизации, используемому обычно для проявления изображения. Электронно-микроскопические исследования выполнены на микроскопе BS-242 «Тесла».

Вязкостные характеристики светочувствительного стекла определяли путем измерения скорости погружения цилиндрического тела в кристаллизующуюся стекломассу во время ее нагревания в динамическом режиме со скоростью 5° в минуту.

Предел прочности при изгибе  $\sigma_{\text{и}}$  определяли на образцах размером 9,6×7,6×0,3 мм как среднее из результатов 25–100 испытаний.

Результаты исследований кинетики кристаллизации светочувствительного стекла методом терморентгенодифрактометрии в обобщенном виде приведены на рис. 1, где представлены кривые зависимости от температуры термообработки числа импульсов в секунду, зарегистрированных счетчиком Гейгера и характеризующих интенсивность дифракционных максимумов, обусловленных выделением в стекле различных кристаллических

фаз. При обработке облученного светочувствительного стекла по режиму низкотемпературной кристаллизации (рис. 1) имело место образование метасиликата лития ( $d=3,36 \text{ \AA}$ ), увеличение максимума интенсивности которого наблюдали начиная с  $516^\circ$  ( $228 \text{ имп/сек}$ ). С повышением температуры до  $580^\circ$  интенсивность максимума данной кристаллической фазы возросла до  $250 \text{ имп/сек}$ , а после одночасовой выдержки при этой температуре, способствующей дальнейшей кристаллизации, интенсивность достигала  $381 \text{ имп/сек}$ .

При термообработке облученного образца стекла по режиму высокотемпературной кристаллизации происходило выделение двух фаз — метасиликата Li и кварцеподобного твердого раствора  $\beta$ -эвкриптита типа «силика 0». Рост интенсивности максимума метасиликата Li начинался при  $580^\circ$  (рис. 1). В области температуры ниже  $580^\circ \text{ C}$  стекло имело явно выраженную ликвационную структуру, что подтверждается данными электронно-микроскопического анализа (рис. 2) и ранее проведенных исследований<sup>(2-4)</sup>. При дальнейшем повышении температуры расслоение увеличивалось (рис. 2б) и после выдержки при  $650^\circ$  в течение 1 час. в материале выделялись метасиликат Li и кварцеподобный твердый раствор  $\beta$ -эвкриптита, о чем свидетельствует резкое увеличение интенсивности максимума  $d=3,36 \text{ \AA}$  ( $504 \text{ имп/сек}$ ) и максимума  $d=3,43 \text{ \AA}$  ( $298 \text{ имп/сек}$ ) соответственно (рис. 1). В структуре закристаллизованного при  $650^\circ$  светочувствительного стекла отчетливо проявились кристаллические образования, характерные для метасиликата Li (рис. 2в). С повышением температуры до  $680^\circ$  интенсивность максимумов с  $d=3,43$  и  $3,63 \text{ \AA}$  несколько понижалась и составляла  $283$  и  $498 \text{ имп/сек}$  соответственно, что можно объяснить частичным взаимодействием кристаллов с аморфной стекловидной фазой образца в результате уменьшения вязкости последней. Интенсивность максимума кварцеподобного твердого раствора  $\beta$ -эвкриптита стабилизировалась. Структура образца, подвергнутого термообработке при  $680^\circ$ , показана на рис. 2г. Дальнейшее нагревание светочувствительного стекла вплоть до  $770^\circ$  способствовало объемной кристаллизации, о чем можно судить по резкому увеличению интенсивности максимума с  $d=3,36 \text{ \AA}$ , достигающей  $773 \text{ имп/сек}$  (рис. 1). Электронно-микроскопический анализ синтезированного фотоситалла (рис. 2д) также указывает на завершение структурных образований в исходном стекле.

На рис. 3 представлена вискозиметрическая кривая зависимости  $\lg \eta = f(t)$ , полученная в ходе нагревания стекла по режиму высокотемпературной кристаллизации. Участок AB зависимости соответствует высоковязкой области, характерной для стекол, не склонных к кристаллизации. Начало кристаллизации, соответствующее образованию метасиликата лития и кварцеподобного твердого раствора  $\beta$ -эвкриптита, выражается экстремальным изменением вязкости исследуемого образца при температурах  $585-645^\circ$  (участок BC). Снижение интенсивности максимумов с  $d=3,43$  и  $3,36 \text{ \AA}$  на терморентгенограмме, объясняемое как частичное растворение кристаллов в результате понижения вязкости самого стекла при  $680^\circ$ , вызывает резкое уменьшение вязкости всего материала до  $10^{10,74}$  пз (участок CD). Следующее экстремальное изменение вязкости при  $680-770^\circ$  (участок DE) соответствует наибольшей интенсивности максимумов на терморентгенограмме, что является следствием завершения объемной кристал-

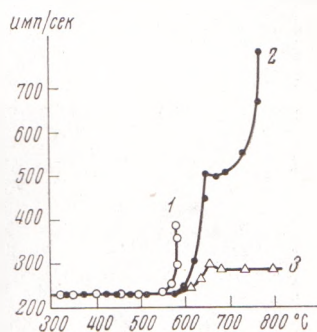


Рис. 1. Кинетика кристаллизации литиевоалюмосиликатного светочувствительного стекла. 1 — кривая кристаллизации метасиликата лития по низкотемпературному режиму; 2 — по высокотемпературному режиму; 3 — кристаллизация кварцеподобного твердого раствора  $\beta$ -эвкриптита

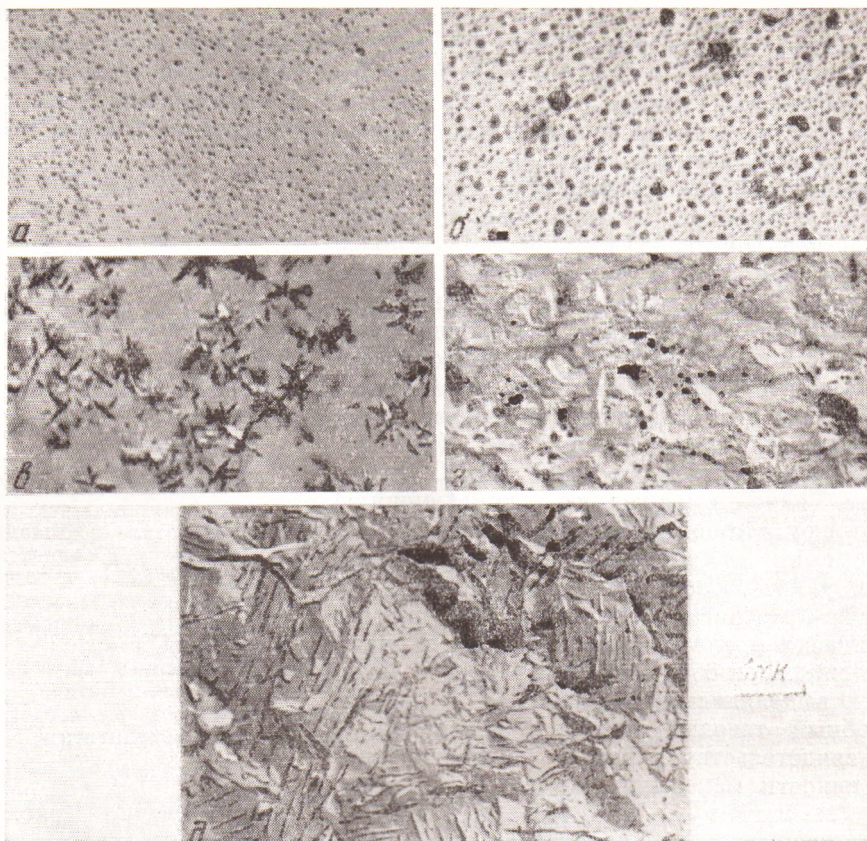


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки литиевоалюмосиликатного светочувствительного стекла в процессе его кристаллизации. Объяснения в тексте

лизации стекла, сопровождаемой значительным увеличением предела прочности при изгибе  $\sigma_{и}$  от 1790 до 3200 кг/см<sup>2</sup> (табл. 1). Характеризуя деформационные свойства исследованного фотоситалла, следует отметить его небольшую склонность к деформации, поскольку кривая зависимости

Таблица 1

Изменение структурно-вязкостных и механических свойств литиевоалюмосиликатного светочувствительного стекла в процессе его кристаллизации

Терморентгенофазовый анализ			Т, °С	Электронно-микроскопический анализ	Экстремальные значения вязкости		$\sigma_{и}$ , кг/см <sup>2</sup>	Сходимость эффектов, °С
интенсивность максимума 3,36 Å, имп/сек	Т, °С	интенсивность максимума 3,36 Å, имп/сек			lg $\eta$	Т, °С		
230	585	230	585	Ликвация	9,8	590	1560—1680	±2,5
502	650	301	654	Появление кристаллов Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	12,46	656	1720	±3,0
499	670	283	680	Растворение кристаллов	9,98	680	1970	±5,0
774	770	283	770	Объемная кристаллизация	12,82—13,00	704—747	3200	±11,5

$\lg \eta = f(t)$  не пересекает область деформации, соответствующей вязкости  $10^{8,5}$  пз.

Нарастание прочности на отдельных стадиях кристаллизации изучали на образцах литиевоалюмосиликатного светочувствительного стекла, первоначальное значение  $\sigma_n$  которого составляло  $1320 \text{ кг/см}^2$ . После нагревания до  $500^\circ$  и выдержки в течение 4 час. в этом стекле обнаруживали каплевидные микрообласти фазового расслоения<sup>(5)</sup>, значение  $\sigma_n$  при этом возрастало до  $1620 \text{ кг/см}^2$ . В результате промежуточного охлаждения от  $500$  до  $300^\circ$  и последующего повышения температуры до  $580^\circ$  появлялись многочисленные кристаллы метасиликата Li, увеличившие размеры от  $0,1$  до  $0,3-0,6 \text{ мкм}$ , хотя  $\sigma_n$  при этом незначительно уменьшался до  $1560 \text{ кг/см}^2$ . После выдержек при  $580^\circ$  в течение 2 час. и при  $650^\circ$  1 час наблюдали рост кристаллов метасиликата Li до  $1 \text{ мкм}$ , увеличение степени кристаллизации и повышение  $\sigma_n$  до  $1680$  и  $1720 \text{ кг/см}^2$ . Повышение температуры до  $700^\circ$  и выдержка в течение 1 часа приводили к увеличению  $\sigma_n$  до  $1970 \text{ кг/см}^2$ , что сопровождалось уменьшением размеров кристаллов до  $0,6 \text{ мкм}$ . Наконец, после выдержки в течение 2 час. при  $750^\circ$   $\sigma_n$  возрастал до  $3200 \text{ кг/см}^2$ . Количество кристаллической фазы, состоящей из кристаллов метасиликата Li размером  $0,2-0,4 \text{ мкм}$  и кварцеподобного твердого раствора  $\beta$ -эвкриптита, увеличилось примерно до  $90\%$ .

В табл. 1 сопоставлены температурные значения эффектов, обнаруженных в процессе ступенчатого нагревания светочувствительного стекла с целью получения фотосапала. Совпадение приведенных эффектов по их температурам лежит в среднем в пределах  $\pm 4^\circ \text{ C}$ , что свидетельствует о достаточно хорошей согласованности примененных методов исследования.

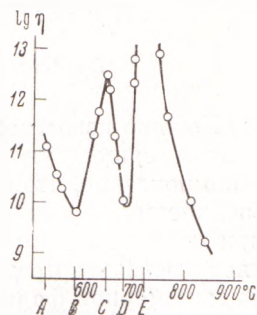


Рис. 3. Вискозиметрическая кривая кристаллизации литиевоалюмосиликатного светочувствительного стекла

Поступило  
26 IV 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Бережной, В. И. Иванова и др., ДАН, т. 215, № 2, 392 (1974). <sup>2</sup> А. И. Бережной, Ю. М. Полушин, Неорганические материалы, т. 3, № 6, 986 (1967). <sup>3</sup> А. И. Бережной, Л. Н. Ильченко, Неорганические материалы, т. 5, № 10, 1768 (1969). <sup>4</sup> А. И. Бережной, В сб. Ликвационные явления в стеклах, Л., 1969, стр. 134. <sup>5</sup> А. И. Бережной, В сб. Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол, М., 1972, стр. 356.