

А. И. БЕРЕЖНОЙ, М. Д. КРАСНИКОВА, А. С. КРАСНИКОВ,
академик Н. В. БЕЛОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НА ВЕЛИЧИНУ ПЛОТНОСТИ И ОБЪЕМНОЙ УСАДКИ ФОТОСИТАЛЛОВ

Плотность ситаллов является аддитивной функцией плотностей выделяющихся в них кристаллических фаз и остаточной стекловидной фазы ⁽¹⁾. Как правило, плотность закристаллизованного материала больше плотности исходного стекла, хотя может иметь место и обратное, особенно в высококремнеземистых литиевоалюмосиликатных ситаллах, в которых в зависимости от химического состава и режимов термообработки возможно выделение различных форм кремнезема и литиевых алюмосиликатов — твердых растворов β-эвкринита в β-сподумена. Превращение низкотемпературных α-форм в высокотемпературные β-формы сподумена сопровождается резким уменьшением удельного веса от 3,20 до 2,40 г/см³, что также может вносить определенный вклад в величину плотности фотоситалла ⁽²⁾. Кремнезем по-разному влияет на плотность ситалла в зависимости от того, является ли он составной частью стеклофазы, выделяется ли в виде свободного кристобалита или кварца, или входит в состав смешанных кристаллов упомянутых твердых растворов. Кварц имеет значительно большую плотность (2,65 г/см³), чем кристобалит (2,32 г/см³) ⁽¹⁾. Поэтому изменение количественного соотношения этих двух кристаллических модификаций кремнезема может существенно повлиять на плотность такого высококремнеземистого материала, как фотоситалл. Для достижения жестких допусков на размеры прецизионных фотоситалловых изделий весьма желательно, чтобы изменение плотности в процессе кристаллизации исходного стекла по заданному температурному режиму не превышало бы 1%.

Учитывая важное значение плотности, как параметра, определяющего величину объемной усадки и отклонения фактических размеров изделий от заданных, нами проводилось систематическое исследование плотности светочувствительных стекол и фотоситаллов, а также изменение содержания в них кристаллической фазы в зависимости от состава и режимов термообработки исходного стекла состава ⁽³⁾ (вес. %): SiO₂ 83, Al₂O₃ 4, Li₂O 9, K₂O 4, AgNO₃ 0,06, CeO₂ 0,03, в котором часть SiO₂ замещали на Al₂O₃. Образцы подвергали различным режимам термообработки при температуре 600°, 700°, 750°, 820° С. Рентгенографическое исследование образцов в виде монолитных пластин и порошков проводили на установке типа ДРОН-1 с трубкой БСВ-8 на медном Cu K_α фильтрованном излучении. Содержание кристаллической фазы, согласно ⁽⁴⁾, определяли из уравнения

$$K = \frac{I_0 - I_x}{I_0 - I_{100}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где I_0 , I_x , I_{100} — интенсивность соответственно для исходного стекла, фотоситалла и полностью закристаллизованного продукта. В качестве образца, не содержащего аморфной фазы, использовали механическую смесь кристаллических компонентов, химически эквивалентных исходному стеклу. Точность метода не превышает 5%. Плотность исследуемых образцов оп-

ределяли пикнометрическим методом (5). Объемную усадку рассчитывали по формуле

$$\beta = \frac{d_{\phi} - d_{ст}}{d_{ст}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где d_{ϕ} и $d_{ст}$ — плотности фотоситалла и стекла.

Данные количественного и качественного рентгенофазового анализа фотоситаллов, приготовленных в виде монолитных образцов и спрессованных порошков, несколько отличались между собой (табл. 1). Так, образцы в виде монолитов отличались повышенным содержанием кристаллической фазы, достигающей во многих случаях 80—100%, в то время как порошкообразные образцы имели более низкое содержание кристаллической фазы, не превышающее 70—90%. Интересно отметить различие в фазовом составе. Если в порошкообразных образцах идентифицированы две основные кристаллические фазы — метасиликат лития и твердый кварцеподобный раствор β -эвкритита, то в монолитных образцах обнаружена еще дополнительная фаза — дисиликат лития. Все это указывает на неоднородность фазового состава фотоситалла по объему.

Такое расхождение связано, по нашему мнению, с неодинаковым чис-

Таблица 1

Фазовый состав и содержание кристаллической фазы в исследуемых образцах фотоситалла, приготовленных в виде порошка и монолита

№№ п.п.	Содерж. основных окислов, вес. %	Т-ра кристаллизации, °С	Монолитные образцы		Порошкообразные образцы	
			фазовый состав *	содерж.	фазовый состав *	содерж.
1	SiO ₂ 83	600	1, 2, 3	20	1	0
	Al ₂ O ₃ 4	750		40		35
	Li ₂ O 9	840		35		30
	K ₂ O 4					
2	SiO ₂ 82	600	1, 2, 3	15	1, 2	20
	Al ₂ O ₃ 5	750		45		20
	Li ₂ O 9	840		60		20
	K ₂ O 4					
3	SiO ₂ 81	600 750	1, 2, 3	70	1, 2	25
	Al ₂ O ₃ 6			80		45
	Li ₂ O 9					
	K ₂ O 4					
4	SiO ₂ 80	600	1, 2	0	1, 2	0
	Al ₂ O ₃ 7	700		50		10
	Li ₂ O 9	750		40		20
	K ₂ O 4	820		60		20
5	SiO ₂ 79	600	1, 2	10	1, 2	0
	Al ₂ O ₃ 8	700		—		40
	Li ₂ O 9	750		—		95
	K ₂ O 4	820		50		65
6	SiO ₂ 78	600	1, 2	60	1, 2	10
	Al ₂ O ₃ 9	700		80		50
	Li ₂ O 9	750		95		90
	K ₂ O 4	820		100		70
7	SiO ₂ 77	600	1, 2	40	1, 2	20
	Al ₂ O ₃ 10	700		50		40
	Li ₂ O 9	750		55		70
	K ₂ O 4	820		60		70
8	SiO ₂ 76	600	2, 1	70	2, 1	0
	Al ₂ O ₃ 11	700		80		65
	Li ₂ O 9	750		100		70
	K ₂ O 4	820		100		70

* 1 — метасиликат лития Li₂O·SiO₂, 2 — твердый раствор типа «силика О», 3 — дисиликат лития Li₂O·2SiO₂.

лом центров кристаллизации в единице объема в зависимости от глубины засветки ультрафиолетовым излучением исходного светочувствительного стекла, которое при постоянной экспозиции определяется, согласно закону Ламберта, следующим выражением ⁽⁶⁾:

$$n = n_0 I^{-\mu x}, \quad (3)$$

где μ — коэффициент поглощения стекла. Такая зависимость приводит к неодинаковым условиям кристаллизации и должна создать неоднородность по объему качественного и количественного фазового состава в образце. Кроме того, необходимо учитывать различные значения коэффициента линейного поглощения в порошкообразных и монолитных образцах и, как следствие этого, участие различных объемов образца в создании дифракционной картины. Поэтому рентгенографирование порошков дает более объективную информацию о фазовом составе и содержании кристаллической фазы в исследуемом образце.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены результаты определения содержания кристаллической фазы, плотности и объемной усадки исследованных фотоситаллов в зависимости от температуры термообработки исходного светочувствительного стекла. Из рассмотрения данных, приведенных в табл. 2, видно, что увеличение содержания кристаллической фазы приводит к закономерному возрастанию значения плотности и объемной усадки до 2,50 г/см³ и 4,50% соответственно.

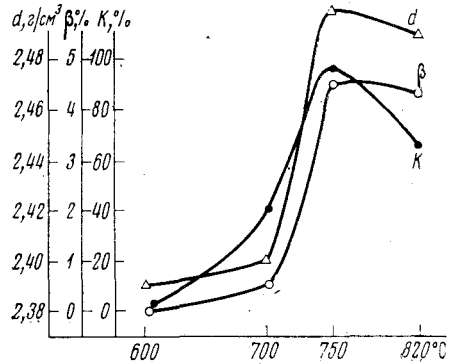


Рис. 1. Зависимость плотности (d), объемной усадки (β) и содержания кристаллической фазы (K) от температуры кристаллизации светочувствительного стекла

Таблица 2

Результаты исследования содержания кристаллической фазы, объемной усадки и плотности фотоситаллов в зависимости от температуры термообработки светочувствительного стекла

№ образца	Т-ра термообработки, °C	Содерж. кристаллической фазы, %	Объемная усадка, %	Плотность фотоситалла d , г/см ³	Плотность стекла d , г/см ³
4	600	0	0,5	2,40	2,39
	700	10	2	2,44	
	750	20	4	2,49	
	820	20	3,5	2,47	
5	600	0	0	2,39	2,39
	700	40	0,5	2,40	
	750	95	4,5	2,50	
	820	65	4,3	2,49	
6	600	10	0	2,39	2,39
	700	50	0,8	2,41	
	750	90	4,0	2,49	
	820	70	4,0	2,49	
7	600	20	0	2,39	2,39
	700	40	1,3	2,42	
	750	70	2,65	2,45	
	820	70	3,5	2,47	
8	600	0	0,3	2,40	2,39
	700	65	2,3	2,44	
	750	70	2,5	2,45	
	820	70	3,5	2,47	

по сравнению с плотностью исходного светочувствительного стекла, равной $2,39 \text{ г/см}^3$. Наибольшее значение плотности и объемной усадки имело место при температурах кристаллизации выше $700\text{--}750^\circ$. Результаты, полученные при исследовании плотности образцов светочувствительного стекла в зависимости от температуры кристаллизации, представляют интерес не только с теоретической, но и с практической точки зрения. Обнаруженное закономерное увеличение плотности фотоситалла по сравнению со стеклом при всех исследованных температурах кристаллизации свидетельствует об общем уплотнении структуры, обусловленном фазовыми переходами первого рода, сопровождающимися скачками удельных объемов и плотностей в процессе кристаллизации стекла. При этом возрастание плотности с температурой термообработки объясняется увеличением содержания кристаллической фазы и связанного с ней уплотнения структуры материала в целом. Постепенное повышение плотности и объемной усадки продуктов кристаллизации стекол в области $700\text{--}750^\circ$ является признаком увеличения количества кварцеподобных твердых растворов, что достаточно хорошо согласуется с данными количественного и качественного рентгенофазового анализа (табл. 1, 2 и рис. 1). Наблюдающееся некоторое снижение плотности и объемной усадки для фотоситаллов, полученных кристаллизацией стекла при $820\text{--}850^\circ$, можно объяснить плавлением кристаллов и частичным превращением закристаллизованного продукта в стекло (⁷).

Результаты данной работы по изучению плотности, объемной усадки и содержания кристаллической фазы в литиевоалюмосиликатных фотоситаллах хорошо согласуются с полученными нами ранее результатами терморентгенодифрактометрического исследования вязкости светочувствительного стекла в зависимости от температуры, в котором были обнаружены экстремальные значения вязкости ($12,8\text{--}13 \cdot 10^{10}$ пз) в области $700\text{--}750^\circ$, соответствующие максимальной степени кристаллизации стекла (⁷). Повышению плотности фотоситаллов способствует еще и общее для них некоторое увеличение содержания метасиликата лития, имеющего большой показатель преломления n , по-видимому, большую плотность, чем у кристобалита, β -сподумена, β -эвкритита, β -кварца и дисиликата лития.

В результате проведенного исследования установлена неоднородность фазового состава фотоситалла по объему образцов и найдены оптимальные режимы кристаллизации светочувствительного стекла при $700\text{--}750^\circ$ с целью получения минимальных значений объемной усадки ($1\text{--}2\%$) прецизионных фотоситалловых изделий.

Рязанский государственный
педагогический институт

Поступило
3 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ И. У. Макмилан, Стеклокерамика, М., 1967, стр. 154. ² А. И. Бережной, А. И. Ким, Вопросы радиоэлектроники, 1962, Сер. IV, в. 4, стр. 85. ³ А. И. Бережной, В. И. Иванова и др., ДАН, т. 205, № 6 (1972). ⁴ S. M. Ohlberg, D. W. Strickler, J. Am. Ceram. Soc., v. 45, № 4, 170 (1962). ⁵ П. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская, Практикум по технологии стекла и спаллов, М., 1970, стр. 142. ⁶ Ю. М. Полукин, Журн. прикл. спектроскоп., в. 6, 1085 (1970). ⁷ А. И. Бережной, В. И. Иванова и др., ДАН, т. 218, № 4, 148 (1974).