

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА
ЛИТИЙСОДЕРЖАЩЕГО СИТАЛЛА

В настоящее время для изготовления жаростойкой ситалловой посуды хозяйственного назначения используется ситалл, синтезированный на основе дефицитного и дорогостоящего сырьевого материала — углекислого лития и требующий сложной технологии производства с большими энергетическими затратами. Последнее обусловлено агрессивностью расплава к огнеупору, высокой температурой варки ($1620^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$) и термообработки стекла, что делает производство посуды из названного ситалла экономически не выгодным.

В связи с этим настоящее исследование предусматривало корректировку состава промышленного литийсодержащего ситалла СТЛ-7 с целью снижения его температуры варки и выработки.

Анализ литературных данных [1 — 6] показал, что ситаллы для жаростойкой посуды в основном синтезируются на основе стекол литийалюмосиликатной системы с введением малых добавок других окислов либо без них. Высокая термостойкость указанных ситаллов обусловлена такими кристаллическими фазами, как петалит, эвкрипит, β -сподумен и их твердыми растворами, характеризующимися низким коэффициентом термического расширения.

Однако в литературе имеется сравнительно мало данных по влиянию добавок на процессы кристаллизации и свойства литиевых ситаллов. Вместе с тем известно, что малые добавки могут быть эффективным средством улучшения свойств ситаллов [1, 7, 8].

Корректировка промышленного литийсодержащего ситалла осуществлялась нами посредством введения малых добавок в состав исходного стекла с таким расчетом, чтобы при последующей кристаллизации основной фазовый состав материала, представленный β -сподуменом твердым раствором, не нарушался.

В качестве добавок использовались ZnO , CaO , P_2O_5 , положительное влияние которых на свойства литийалюмосиликатных стекол [7, 8] обусловило их выбор для корректировки промышленного ситалла.

Окислы ZnO , CaO (в количестве 2 — 10 вес.%) и P_2O_5 (1 — 5 вес. %) вводились в состав промышленного стекла как

вместо SiO_2 , Al_2O_3 , Li_2O , так и сверх 100%. Фосфорный ангидрид в количестве 1 - 2,5 вес. % в виде двузамещенного фосфорнокислого аммония вводился сверх 100% и совместно с окислами ZnO , CaO .

Всего синтезировано 60 составов, причем для сопоставления результатов исследования каждая серия стекол варилась совместно с промышленным составом.

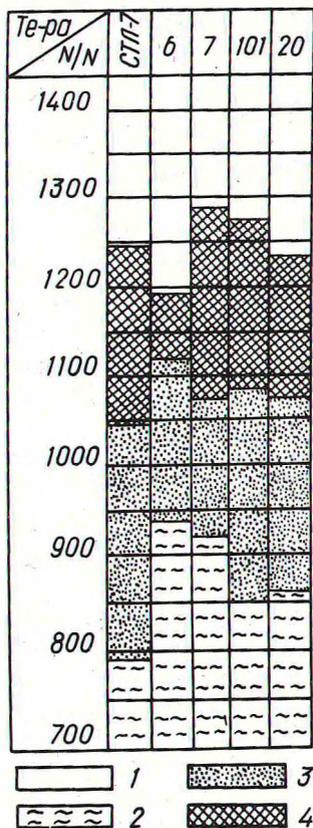


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол: 1--стекло; 2--опалесценция; 3--мелкокристаллическая структура; 4--грубокристаллическая структура.

Исследование варочных свойств стекол показало, что промышленный состав, сваренный в лабораторных условиях при температуре 1600° , плохо осветлился и содержал частичный непровар. В отличие от него, стекла с добавками окислов ZnO , CaO и P_2O_5 проварились, но содержали мелкую мошку, которая легко может быть устранена введением As_2O_3 .

Сопоставление варочных свойств опытных стекол и промышленного состава показало, что введение добавок ZnO , CaO ,

P_2O_5 снижает их температуру варки не менее, чем на $50^\circ C$ по сравнению с промышленным составом.

Снижение процентного содержания лития в составе промышленного ситалла за счет введения ZnO и CaO не дало желаемых результатов - стекла плохо провариваются. Составы с добавкой P_2O_5 от 2 до 5 вес. % сверх 100% имеют включения непровара. Наиболее эффективна добавка ZnO как вместо SiO_2 в количестве 2 - 4 %, так и сверх 100% в количестве 2,0 вес. %. Введение окиси кальция по сравнению с ZnO увеличивает коэффициент термического расширения ситалла до $20,4 \cdot 10^{-7}$ 1/град.

Введение добавок в промышленный состав стекла приводит к изменению характера кристаллизации, сдвигает верхний предел кристаллизации и оказывает существенное влияние на структуру материала. Для сопоставления результатов исследования на рис. 1 представлена кристаллизационная способность промышленного ситалла лабораторной варки, где отмечен верхний предел кристаллизации $1240^\circ C$, и опытных составов стекол, характеризующихся температурой верхнего предела кристаллизации от 1150 до $1280^\circ C$ в зависимости от рода вводимых добавок.

По результатам исследования технологических свойств, кристаллизационной способности и коэффициента термического расширения стекол оптимальными выбраны составы 6, 7, 101, именуемые в дальнейшем СТ-6, СТ-7, СТ-101.

Табл 1. Характеристика разработанных ситаллов

Свойства	СТ-6	СТ-7	СТ-101	Промышленный ситалл
Температура верхнего предела кристаллизации	1180	1245	1270	1240
Коэффициент термического расширения 10^{-7} , 1/град	15,8	14,0	13,7	15,8
Химическая устойчивость, % к H_2O	-	0,04	-	0,03
то же, к 1 н HCl	-	0,04	-	0,02
то же, к 1 н $NaOH$	-	0,35	-	0,36

Термообработка оптимальных составов стекол проводилась по трехступенчатому режиму, близкому к режиму термообработки промышленного литийсодержащего ситалла, после чего

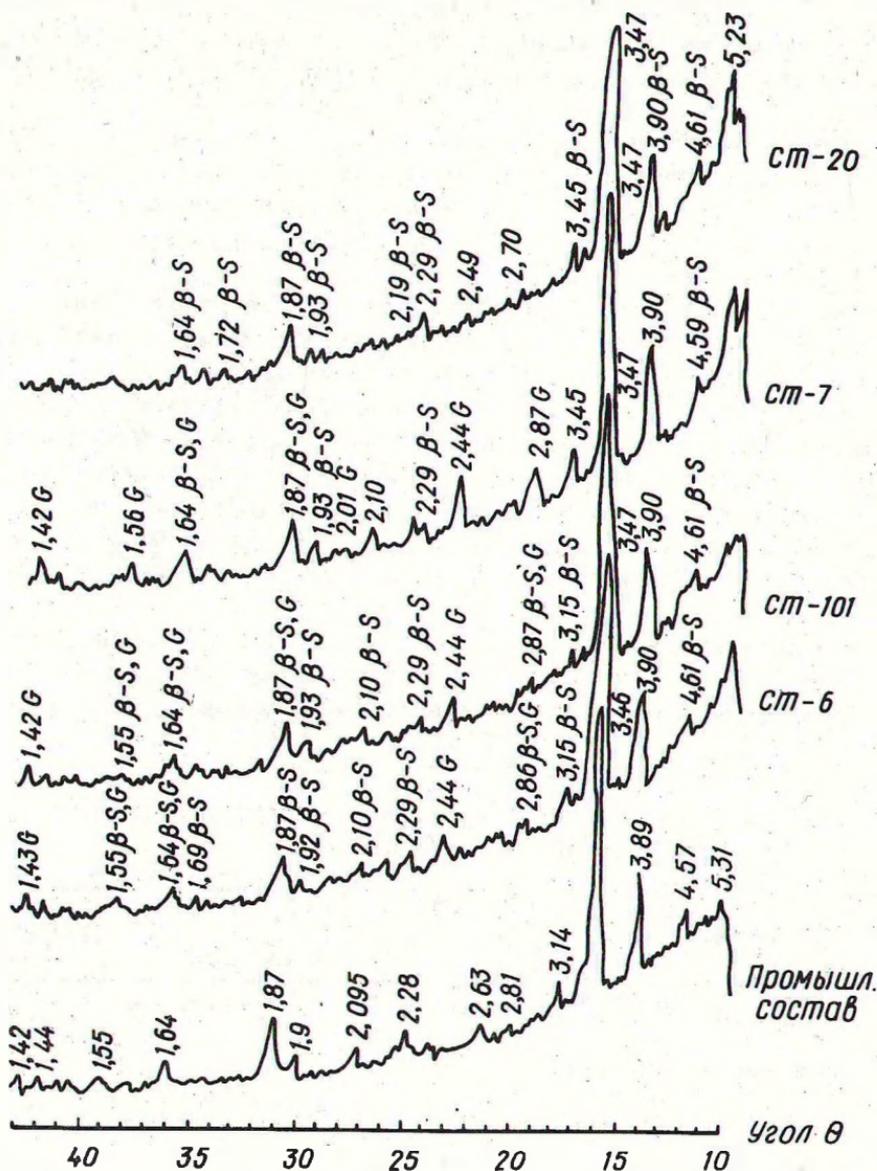


Рис. 2. Рентгенограммы закристаллизованных стекол.

образцы подвергались рентгенофазовому анализу и измерялся их коэффициент термического расширения.

Результаты определения коэффициента термического расширения промышленного и опытных ситаллов приведены в табл. 1.

Низкие значения коэффициента термического расширения свидетельствуют о том, что введение малых добавок в промышленный ситалл не вызывает существенного изменения его фазового состава, что весьма важно с точки зрения обеспечения жаростойкости синтезированного материала. Данные, полученные при измерении коэффициента термического расширения, находятся в соответствии с результатами рентгенофазового анализа (рис. 2), согласно которому как в промышленном, так и в синтезированных нами ситаллах основной кристаллической фазой является β -сподуменовый твердый раствор с основными межплоскостными расстояниями 3,46; 3,89; 3,14; 1,87. В отличие от промышленного ситалла в ситаллах СТ-6, СТ-7, СТ-101 дополнительно идет формирование кристаллической фазы - ганита, $ZnO \cdot Al_2O_3$, обусловленной присутствием окиси цинка (основные межплоскостные расстояния 2,44; 2,87; 1,87; 1,64). Однако, судя по малой интенсивности дифракционных максимумов на рентгенограммах, количество второй кристаллической фазы - ганита очень незначительно и не может оказать существенного влияния на коэффициент термического расширения ситаллов.

Следует отметить, что предпочтительной добавкой, оказывающей наиболее эффективное влияние на кристаллизационную способность, структуру образца и его внешний вид, является окись цинка (составы СТ-6, СТ-7, СТ-101).

Таким образом, в результате проведенного исследования установлено, что введение малых добавок в промышленный ситалл снижает температуру варки и выработки последнего не менее чем на $50^\circ C$, не нарушая его основного фазового состава и тем самым не снижая жаростойкости.

Наиболее эффективное влияние при корректировке состава по сравнению с другими вводимыми добавками оказывает окись цинка, придавая белизну и блеск поверхности образца после кристаллизации.

Разработанные в результате корректировки ситаллы СТ-6, СТ-7, СТ-101 более технологичны по сравнению с промышленным ситаллом, характеризуются низким коэффициентом термического расширения, блестящей поверхностью и белизной, что соответствует требованиям, предъявляемым к жаростойкой ситалловой посуде хозяйственного назначения.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. США, патент № 3582371, 1969, кл. 106 - 39 (CO₄^B 33/00).
3. Megumi Tashiro и др. Австралия, патент 414106, кл. 19.6, (CO3C), 1967. 4. Megumi Tashiro, Kiyoshi Takagi Австралия, патент № 290843, кл. 19,4, 19.6 (CO₄^B, CO3C), 1969. 5. Szwejda Kristina. - "Szklo i ceramika", 21, № 2, 1970, 36 - 38. 6. США, патент № 3666559, 1970, кл. 134 - 3 (C239 1/02). 7. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966. 8. Варгин В.В., Засолоцкая М.В. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. II. М.-Л., 1971.

Э.Э. Мазо, Л.Г. Ходский, Л.К. Ушакова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭМАЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

Кислотостойкость относится к наиболее важным свойствам эмалевых покрытий и поэтому в настоящее время является предметом детального изучения. В качестве агрессивной среды обычно применяется азотропная смесь соляной кислоты (концентрация 20,24%). Ортофосфорная кислота не относится к традиционным реагентам и ее влияние на эмалевые покрытия почти неизвестно. Между тем химическая промышленность проявляет интерес к материалам, устойчивым к действию этой кислоты. Поэтому исследования, проводимые в этом направлении, имеют научное и практическое значение. В литературе есть сведения о том, что при обработке ортофосфорной кислотой стеклянных волокон и тканей их прочность резко понижается вследствие разрушения кремнекислородного каркаса 1/3. Процесс разрушения активизируется при повышении температуры и концентрации кислоты. В работе [4] приводятся некоторые данные о кинетике разрушения эмалевых покрытий при воздействии ортофосфорной кислоты, нагретой до 96°С. Целесообразно продолжить это исследование и изучить температурную зависимость разрушения, что имеет важное значение для углубления представлений о процессах коррозии.