

- М., 1964, 3, вып. 4, 112--119. 17. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, 5--12. 18. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5. 3--9. 19. Кузнецов А.И. Некоторые физико-химические свойства бесщелочных алюмоборосиликатных стекол. — В сб.: Стекло. Труды ин-та стекла, 1968, № 3, 78--81. 20. Ермоленко Н.Н., Манченко З.Ф., Дятлова Е.М. Некоторые общие зависимости свойств стекол системы  $\text{SiO}_2$ -- $\text{TiO}_2$ -- $\text{B}_2\text{O}_3$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ -- $\text{TiO}_2$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{CaO}$ -- $\text{MgO}$  от их состава. Тез. докл. к Всесоюз. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 135--137. 21. Weyl W.A. Atomistic interpretation of the Melting of Simple Compounds.—*J. Phys. Chem.*, 1950, 59, N2, 147-151.

УДК 666.117.9.038.046

С.Е. Баранцева, канд.техн.наук,  
Н.М. Журавков

### О ВЗАИМОСВЯЗИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СТЕКЛА И ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ\*

Как известно, в толще стекломассы можно создавать определенный окислительно-восстановительный потенциал путем введения в составы шихт специальных окислителей или восстановителей, барботажем стекломассы воздухом или газовым потоком определенного состава, перемешиванием и др. [1--5]. Особенно важно соблюдение определенных окислительно-восстановительных условий варки стекла при наличии в его составе окислов элементов переменной валентности.

\*

Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Л.А. Жуниной.

В сложном механизме перестроек в стекольном расплаве существенна роль окислительно-восстановительного потенциала, так как он обуславливает разную степень насыщения расплава кислородом и изменяет его распределение между конкурирующими структурными единицами расплава. В дальнейшем это влияет на свойства стекла и ситалла, полученного на его основе [6, 7].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния окислительно-восстановительных условий синтеза стекла системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SrO--CaO}$  с добавками на его структуру, технологические, выработочные и кристаллизационные свойства.

Предварительными исследованиями установлено, что синтез титаносодержащих стекол на основе вышеуказанной системы для получения на их основе ситаллов-диэлектриков целесообразно проводить в окислительной среде. Причем определенное соотношение  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  с преобладающим количеством  $\text{Ti}^{4+}$  обуславливает требуемые диэлектрические характеристики стеклокристаллического материала [8].

Стекло с оптимальным количеством добавки  $\text{CeO}_2$  было сварено при температуре  $1600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в окислительных, слабо- и сильновосстановительных условиях. Затем была проведена оценка технологичности стекла, способности формироваться, а также структуры стекла и продуктов его кристаллизации. При выработке отмечено, что склонность к кристаллизации отсутствует у стекла, синтезированного в окислительных условиях. Оно значительно лучше формуется.

Градиентная кристаллизация в области  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$  позволила нам получить информацию о зависимости интервала объемной кристаллизации и характера структуры в нем от условий синтеза стекла. Максимальный температурный интервал объемной кристаллизации ( $170\text{--}200^\circ\text{C}$ ) наблюдается при синтезе стекла в окислительных условиях. При переходе к восстановительным условиям он сокращается до  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ .

Интересным, с нашей точки зрения, является рассмотрение процесса кристаллизации стекла с помощью метода дифференциально-термического анализа, в частности взаимосвязи основных параметров ДТА с условиями синтеза.

Сравнивая термограммы (рис. 1), можно отметить, что наибольшая интенсивность экзотермического эффекта наблюдается на термограмме стекла, сваренного в окислительных

- М.; 1964, 3, вып. 4, 112--119. 17. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, 5--12. 18. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, 3--9. 19. Кузнецов А.И. Некоторые физико-химические свойства бесщелочных алюмоборосиликатных стекол. — В сб.: Стекло. Груды ін-та стекла, 1968, № 3, 78--81. 20. Ермоленко Н.Н., Манченко З.Ф., Дятлова Е.М. Некоторые общие зависимости свойств стекол системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ — $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ — $\text{MgO}$  от их состава. Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 135--137. 21. Weyl W.A. Atomistic interpretation of the Melting of Simple Compounds.—J. Phys. Chem., 1950, 59, N2, 147-151.

УДК 666.117.9.038.046

С.Е. Баранцева, канд. техн. наук,  
Н.М. Журавков

### О ВЗАИМОСВЯЗИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СТЕКЛА И ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ\*

Как известно, в толще стекломассы можно создавать определенный окислительно-восстановительный потенциал путем введения в составы шихт специальных окислителей или восстановителей, барботажом стекломассы воздухом или газовым потоком определенного состава, перемешиванием и др. [1--5]. Особенно важно соблюдение определенных окислительно-восстановительных условий варки стекла при наличии в его составе окислов элементов переменной валентности.

\*

Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Л.А. Жуниной.

В сложном механизме перестроек в стекольном расплаве существенна роль окислительно-восстановительного потенциала, так как он обуславливает разную степень насыщения расплава кислородом и изменяет его распределение между конкурирующими структурными единицами расплава. В дальнейшем это влияет на свойства стекла и ситалла, полученного на его основе [6,7].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния окислительно-восстановительных условий синтеза стекла системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SrO--CaO}$  с добавками на его структуру, технологические, выработочные и кристаллизационные свойства.

Предварительными исследованиями установлено, что синтез титансодержащих стекол на основе вышеуказанной системы для получения на их основе ситаллов-диэлектриков целесообразно проводить в окислительной среде. Причем определенное соотношение  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  с преобладающим количеством  $\text{Ti}^{4+}$  обуславливает требуемые диэлектрические характеристики стеклокристаллического материала [8].

Стекло с оптимальным количеством добавки  $\text{CeO}_2$  было сварено при температуре  $1600^\circ\text{C}$  в течение 2 ч в окислительных, слабо- и сильновосстановительных условиях. Затем была проведена оценка технологичности стекла, способности формироваться, а также структуры стекла и продуктов его кристаллизации. При выработке отмечено, что склонность к кристаллизации отсутствует у стекла, синтезированного в окислительных условиях. Оно значительно лучше формуется.

Градиентная кристаллизация в области  $600\text{--}1200^\circ\text{C}$  позволила нам получить информацию о зависимости интервала объемной кристаллизации и характера структуры в нем от условий синтеза стекла. Максимальный температурный интервал объемной кристаллизации ( $170\text{--}200^\circ\text{C}$ ) наблюдается при синтезе стекла в окислительных условиях. При переходе к восстановительным условиям он сокращается до  $100\text{--}110^\circ\text{C}$ .

Интересным, с нашей точки зрения, является рассмотрение процесса кристаллизации стекла с помощью метода дифференциально-термического анализа, в частности взаимосвязи основных параметров ДТА с условиями синтеза.

Сравнивая термограммы (рис. 1), можно отметить, что наибольшая интенсивность экзотермического эффекта наблюдается на термограмме стекла, сваренного в окислительных

(1), наименьшая — в сильновосстановительных условиях (3). В слабовосстановительной среде интенсивность экзотермического эффекта немного отличается от таковой для стекла, синтезированного в окислительных условиях. Температура эндоэффекта, соответствующего размягчению стекла, составляет  $825\text{--}830^\circ\text{C}$  для окислительных и слабовосстановительных и снижается до  $820^\circ\text{C}$  для сильновосстановительных условий (см. рис. 1).

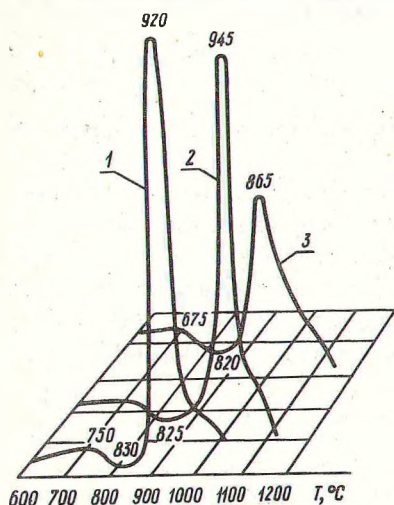


Рис. 1. Термограммы стекла, синтезированного в: окислительных (1); слабослабовосстановительных (2) и сильновосстановительных (3) условиях.

мак имеется один общий экзотермический эффект. Образование рутила происходит значительно позже, при температурах выше  $1080\text{--}1100^\circ\text{C}$ . Так как все термограммы снимались в области температур  $20\text{--}1100^\circ\text{C}$ , второй экзоэффект на них отсутствует.

Обобщение данных, полученных при изучении кристаллизационной способности стекла, показало, что при его синтезе в окислительных условиях процесс ситаллизации происходит наиболее интенсивно. Структура образцов плотная, однородная.

Структура стекла, синтезированного в различных окислительно-восстановительных условиях, изучалась нами с помощью электронно-микроскопического анализа (рис. 2).

В окислительной среде стекло имеет наиболее однородную структуру, характеризующуюся наличием равномерно распределенных микронеоднородностей (2, а).

Структура стекла, синтезированного в слабовосстановительной среде, уже имеет заметные отличия (2, б). Наряду с микроробластями, в которых отмечена концентрация неоднородностей,

Это связано, на наш взгляд, с повышенной склонностью стекла, синтезированного в восстановительных условиях, к кристаллизации при выработке, что и вызывает уменьшение интенсивности кристаллизации основных фаз. По результатам исследования процесса кристаллизации и структурных превращений комплексным методом, описанным в [9], нами установлено, что первичными кристаллическими фазами, формирующимися при ситаллизации, являются стронциевый анортит и титанаты стронция и кальция, температурные интервалы кристаллизации которых близки. На термограм-

их группирование, заметны редкие кристаллические образования.

При синтезе стекла в сильновосстановительных условиях в его структуре (2, в) наблюдаются резкие изменения: на общем фоне довольно развитой микрогетерогенной картины отчетливо видны обособленные кристаллы призматической формы, которые можно, по-видимому, идентифицировать как кристаллы рутила или титанатов стронция с размерами, не превышающими 1 мкм.

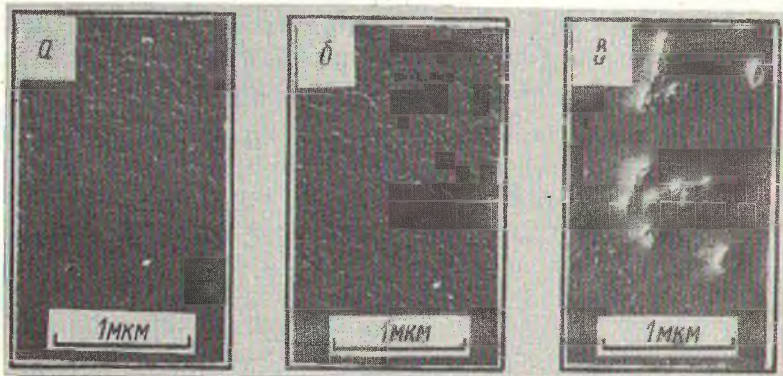


Рис. 2. Электронномикрофотографии стекла, синтезированного в: окислительных (а); слабо- (б) и сильновосстановительных (в) условиях.

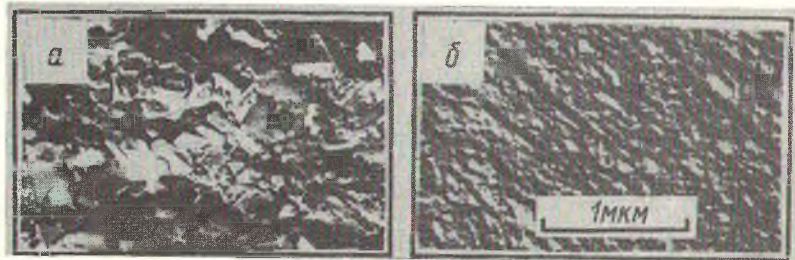


Рис. 3. Электронномикрофотографии ситалла, полученного на основе стекла, синтезированного в окислительных (а) и восстановительных (б) условиях.

При синтезе стекла влияние различных окислительно-восстановительных условий очевидно. В зависимости от них оно проявляется в усилении или ослаблении склонности стекла к кристаллизации, изменении их выработочных характеристик и технологичности. Можно предположить, что повышение склонности стекла к кристаллизации при выработке связано с валентным состоянием элементов переменной валентности. Однако этот вопрос требует проведения сложного, самостоятельного исследования и может быть успешно решен при использовании методов ИК-спектроскопии, ЭПР и точного химического анализа.

Электронномикрофотографии ситалла, полученного на основе стекла, которое синтезировано в окислительных и восстановительных условиях (рис. 3), свидетельствуют об образовании при кристаллизации стекла, синтезированного в окислительных условиях (3,а), более плотной, однородной, мелкокристаллической структуры, в основном характерной для таких фаз, как стронциевый анортит, титанат стронция и рутил. Структура ситалла, полученного на основе стекла, синтезированного в восстановительной среде (3,б), менее четкая, размытая. Имеются области остаточной стеклофазы. Этим можно объяснить голубизну в образцах продуктов градиентной кристаллизации данного стекла и резкое уменьшение прочности образцов.

Вывод. Таким образом, вышеприведенное исследование полностью подтверждает наши выводы о значительном влиянии характера среды варки и окислительно-восстановительного потенциала стекломассы на технологические, кристаллизационные свойства, характер структуры стекла и продуктов его кристаллизации. Необходимым условием получения ситалла с заданным комплексом свойств является строгое соблюдение окислительного режима синтеза стекла.

#### Л и т е р а т у р а

1. Влияние газовой среды на химические реакции в производстве силикатных материалов. Тез. докл. Всесоюзн. совещ. Вильнюс, 1974.
2. Окислительно-восстановительные процессы в силикатных системах. Мат-лы научн. конф. Вильнюс, 1968.
3. Китайгородский И.И. Технология стекла. М., 1961, 335.
4. Минаков А.Г. и др. Возможности использования огненно-жидких шлаков для производства шлакоситаллов. — В сб.: Шлакоситаллы. М., 1970, 138.
5. Баранцева С.Е. и др. Влияние окислительно-восстановительных условий синтеза шлакового стекла пироксенового состава на его кристаллизационные свойства. — В сб.: Теория и практика производства камнеиштейных труб. Алма-Ата, 1972, 142.
6. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.
7. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
8. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1970.
9. Баранцева С.Е., Жунина Л.А., Журавков Н.М. Изучение структурных превращений стронцийсодержащего стекла методом ИКС при термообработке. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, 170.