

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Как известно из литературы [1–2], ликвационная структура благоприятно влияет на свойства глазурей. Ю.Г.Штейнберг отмечает следующие достоинства ликвационной структуры покрытия по сравнению с гомогенной: гладкий разлив (несмотря на малое количество щелочей и низкую температуру полного обжига), объясняющийся скольжением капель высоковязкой фазы в низковязких прослойках матрицы стекла, которые действуют подобно смазке; меньшая склонность к образованию наколов, так как пузыри при подъеме на поверхность встречают преграду в виде капель.

В настоящее время проводятся систематические исследования ликвации в равновесных системах и начато изучение стекловидных покрытий, заглушенных кристаллизацией CeO_2 , ZrO_2 и ZrSiO_4 , выделяющейся из каплевидной фазы подликвидусной ликвации. В то время как ликвационные явления в стеклах широко освещены в литературе, для стекловидных покрытий по этому вопросу имеются немногочисленные публикации [1–5]. Так, разработаны прозрачные ликвирующие и глухие ситаллизированные покрытия для майолики и фаянса [1, 6–9]. Следует отметить, что большинство известных ликвирующих покрытий прозрачны. Глушение достигается в основном за счет последующей кристаллизации CeO_2 , ZrSiO_4 или ZrO_2 из каплевой фазы. Кроме того, эти глазури имеют весьма высокую температуру обжига (1000–1180°C) и не пригодны для строительной керамики.

С целью синтеза глушенных ликвирующих стекловидных покрытий для строительной керамики нами выбрана четырехкомпонентная система $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Изучению некоторых свойств стекол этой системы посвящены работы [10–14]. Однако следует указать, что в отмеченных работах велось исследование той области четырехкомпонентной системы, в которой возможен синтез прозрачных легкоплавких стекол. Объектом же нашего исследования явилась область глушенных ликвирующих стекол.

Двойная $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и тройная $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ системы исследованы Е.Ингерсоном с сотрудниками [15]. Ими определены два цинковоборатных соединения: $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $5\text{ZnO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$. В системе $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ не образуется ни одного тройного соединения; единственная силикатная фаза представлена виллемитом $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$. Характерно наличие области несмешиваемости, занимающей большую часть системы. Области ликвации имеют место и в бинарных системах $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ и $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$. Система $\text{ZnO}-\text{SiO}_2$ исследована Бантингом [11], которым установлено образование $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$, а также раслаивание в жидкой фазе.

В тройной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Роккетом обнаружена метастабильная ликвация [16]. Сасаки с сотрудниками изучили влияние давления до 1000 кг/см^2 на расплавление стекол этой системы, содержащих 60 и 70 мол. % SiO_2 и от 2,5 до 10,0 мол. % Na_2O . Они наблюдали уменьшение температуры воспламеняемости с повышением давления [12].

Анализ литературных данных показал, что в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ также должна наблюдаться область ликвации.

Кроме того, как известно из литературных источников [13], окись цинка, содержащаяся даже в небольших количествах, благоприятно влияет на технологические свойства стекол, оказывая флюсующее действие, снижая вязкость, коэффициент термического расширения, повышая механическую прочность и химическую устойчивость стекол. ZnO способствует кристаллизации, так как ион цинка создает вокруг себя довольно сильное электрическое поле, упорядочивая ближайшее кислородное окружение. По мнению авторов [17], введение ZnO в состав натриевоборосиликатного стекла приводит к образованию кристаллической фазы в виде одномерных небольших частиц, обеспечивающих глушение.

Нами исследованы составы стекол, находящихся в трех сечениях системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с постоянным содержанием Na_2O — 5; 7,5; 10 мол. %. Содержание SiO_2 изменялось от 45 до 70 мол. %; ZnO — 5—40 мол. %; B_2O_3 — 5—40 мол. %.

Для приготовления шихты использовались химически чистые материалы и кварцевый песок Лоевского месторождения. Стекла варились в фарфоровых тиглях емкостью 200 мл в газовой печи при температуре 1450°C с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 ч.

Результаты проведенных исследований представлены на диаграмме (рис. 1). Как видно из рисунка, все стекла, полученные в сечении с 5 мол. % Na_2O , заглуплены. В сечении с 7,5 мол. % Na_2O заметен переход от опалесцирующих стекол к глушеным с увеличением содержания B_2O_3 . Нанесена граница стеклообразования при 1450°C . В сечении же с содержанием Na_2O 10 мол. % глушенных стекол нами не получено; все сваренные стекла прозрачны. При повышении содержания B_2O_3 до 20—25 % наблюдается легкая опалесценция.

Таким образом установлено, что увеличение концентрации Na_2O в стеклах до 10 мол. % снижает их глушащую способность, расширяя область устойчивых к глушению стекол в сторону меньшего содержания B_2O_3 , что согласуется с данными других авторов [10].

Наличие ликвации подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 2). В стеклах сечения с 5 и 7,5 мол. % Na_2O отчетливо проявляется способность к фазовому разделению. Наблюдалось два вида ликвации — капельная и двухкарасная. Ликвационные капли выпуклые размером от 0,5 до 0,2 мкм (для разных стекол), расположены довольно равномерно и отделены друг от друга небольшими прослойками матричного стекла.

Рентгенофазовый анализ исследуемых стекол показал, что они рентгеноаморфны. Это также указывает на ликвационную природу неоднородностей, обнаруженных в стеклах.

Стекла сечения с 7,5 и 10 мол. % Na_2O подвергались термообработке в градиентной печи с целью изучения развития ликвации и кристаллизационных свойств. В сечении с 10 мол. % Na_2O в результате термообработки от 700

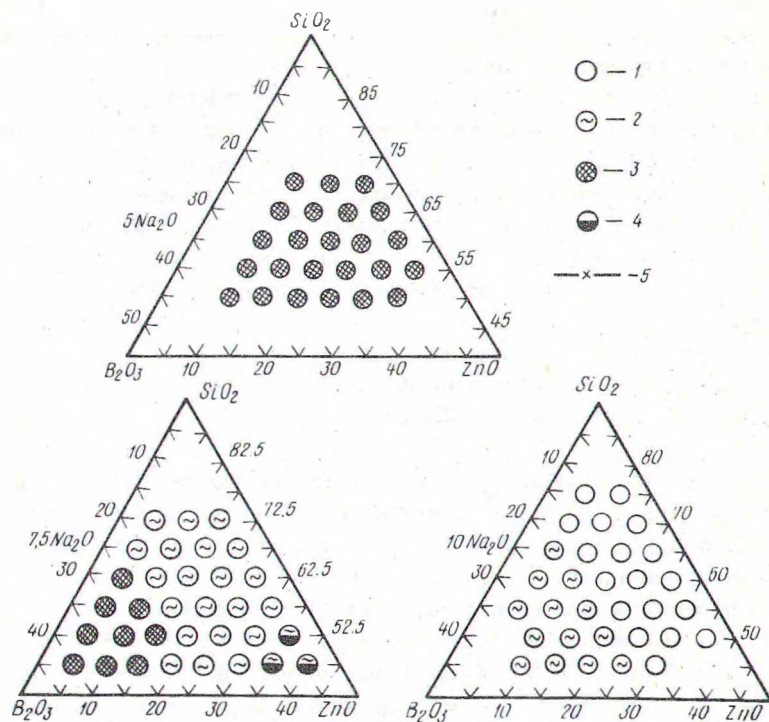


Рис. 1. Стеклообразование в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:
 1 — стекло; 2 — опалесценция; 3 — глушение; 4 — частичный непровар;
 5 — граница стеклообразования при 1450°C .



Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки исходных заглушенных стекол.

до 1200°C заглушенными оказались стекла с 5 мол. % V_2O_5 . При увеличении количества V_2O_5 до 25–30 мол. % снижается температурная граница, до которой глушатся стекла.

Хорошо, по всему объему, заглушены после термообработки стекла, содержащие 7,5 мол. % Na_2O ; 25–35 V_2O_5 и 47,5–52,5 мол. % SiO_2 . Электронно-микроскопические исследования заглушенных стекол, прошедших термообработку, указывают на ликвационный характер глушения. При высоких температурах (>900°C) фиксируется образование кристаллов.

Важным свойством стекол, применяемых в качестве глазурных покрытий, является температура начала размягчения, определяющая температурную область получения покрытия при обжиге керамики. Однако, как показали экспериментальные данные, установить какую-либо закономерность изменения температуры начала размягчения в зависимости от состава не представляется возможным, поскольку наблюдается существенный разброс экспериментальных данных. Можно лишь отметить некоторое снижение температуры начала размягчения с увеличением содержания Na_2O и V_2O_5 . Для исследуемых стекол она лежит в пределах от 510 до 650°C. Очевидно, значительный разброс данных по температуре размягчения обусловлен различной степенью развития ликвационных явлений в этих стеклах.

Как показали экспериментальные данные и расчет коэффициента термического расширения по методу Аппена, увеличение содержания Na_2O вызывает сильное возрастание КТР, что характерно для элементов с большим ионным радиусом, высоким координационным числом по отношению к кислороду и сравнительно небольшим зарядом ядра. С повышением содержания V_2O_5 и уменьшением ZnO в составах опытных стекол значение КТР уменьшается.

SiO_2 в пределах изученных нами концентраций практически не влияет на изменение коэффициента термического расширения, что находится в соответствии с работами Н.В.Белова, в которых КТР определяется катионами металлов и почти совсем не зависит от концентрации SiO_2 .

В союниях с 5 и 7,5 мол.% Na_2O в области концентрации SiO_2 45–55 мол.% получены составы, обладающие достаточно низкими значениями температуры начала размягчения (520–530°C) и характеризующиеся относительно небольшими значениями коэффициента термического расширения ($48 - 65$) $\cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Эти составы представляют интерес с точки зрения разработки на их основе покрытий для строительной керамики.

Л и т е р а т у р а

1. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. — Л., 1978, с.91–128.
2. Влияние двухвалентных катионов на тонкую микроструктуру и свойства бесщелочных глазурных покрытий /Ю.Г.Штейнберг, Э.Ю.Тюрн, В.А.Березовская, Г.И.Копалев. — Стекло и керамика, 1975, № 7, с. 21–23.
3. Лоладзе Г.З. Ликвационное явление в цинксодержащих глушенных глазурях. — Стекло и керамика, 1979, № 12, с. 12–14.
4. Августиник А.И., Штейнберг Ю.Г., Милюков Е.М. Ликвация

и кристаллизация стронциевомагниевого глазурного стекла с добавками двуокси церия. В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, с. 72—73. 5. Тонкая микроструктура и свойства лизирующих глазури для майолики / Ю.Г.Штейнберг, Э.Ю.Тюрн, В.А.Березовская, Г.И.Ковалев. — Стекло и керамика, 1974, № 7, с. 25—27. 6. Штейнберг Ю.Г., Тюрн Э.Ю. Ситально-ликвационная глухая циркониевая глазурь. — Стекло и керамика, 1977, № 4, с. 27—28. 7. А.с. 532586С03С9/00 (СССР). Глазурь /Ю.Г.Штейнберг, Э.Ю.Тюрн. — Оубл. в Б. И., 1976, № 39. 8. Штейнберг Ю.Г., Штефан Г.Е., Милуков Е.М. Бесщелочные лизирующие глазурные покрытия. — Стекло и керамика, 1972, № 11, с. 30—33. 9. Штейнберг Ю.Г., Тюрн Э.Ю. Структура и свойства цериевых глазури. — Стекло и керамика, 1973, № 12, с. 25—27. 10. Ермоленко Н.Н., Дятлова Е.М., Мартынова Л.Н. Синтез и исследование стекол в системе $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—ZnO—Na}_2\text{O}$ — В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1976, вып. 5, с. 181—185. 11. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапин, Н.Н.Курцева. — М.-Л., 1965, вып. 1, с. 64—65. 12. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник / Н.А.Торопов, В.П.Барзаковский, В.В.Лапини др. — М., 1972, вып. 3, с. 125—127. 13. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. — М., 1970, с. 79. 14. Люцканов Ст., Караджован Н. Исследване някои свойства на леснотопими стькла в системата $\text{Na}_2\text{O—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$. — В сб.: Строительни материали и силикатна промышленност. София, 1974, вып. 15, № 2, с. 25—28. 15. Inger son E., More y G.W., Tut tle O.F. The Systems $\text{K}_2\text{O—ZnO—SiO}_2$, $\text{ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ and Zn_2SiO_4 and $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{—Zn}_2\text{GeO}_4$. — Amer. Journ. Sci., 1948, 246, № 1, 31—40. 16. Roc ket t T.J., Fos ter W.R., Fer guson R.G. Metastable Liquid Immiscibility in the System Silica—Sodium Tetraborate. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1965, 48, № 6, 329—331. 17. Hur t J.C., Phi lli p s C.J. Structural Role of Zinc Oxide in Glasses in the Systeme $\text{Na}_2\text{O—ZnO—SiO}_2$. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1970, 53, № 5, 269—273.

УДК 666.117.3

Е.Ф.КАРПОВИЧ, И.Н.ГОРИНА

СИНТЕЗ СТЕКОЛ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ХИМИЧЕСКОГО КОМБИНАТА СИНТЕТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Развитие химической промышленности и расширение предприятий химического профиля требуют создания разнообразных по составу и свойствам стекол: устойчивых в агрессивных средах, радиационно устойчивых, тугоплавких, с высокой температурой размягчения, и переходных, предназначенных для сплавов различных стекол между собой при монтаже приборов [1].

Настоящая работа посвящена синтезу стекол для деталей приборов химического комбината синтетического волокна. При формировании и прядении нити химического волокна детали аппаратов и машин работают в агрессивных условиях. Материал, из которого сделаны детали, должен иметь высокие термическую и химическую стойкость, сопротивление к истиранию (на-