

УДК 666.117.3

Студ. В.В. Маскевич

Науч. рук.доц. к.т.н. М.В. Дяденко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ТЕРМОСТОЙКИХ СТЕКОЛ

Термостойкостью называют способность стекла сопротивляться резким изменениям температуры. Мерой термостойкости является температурный перепад, который выдерживает стекло без разрушения. Термостойкость стекла зависит главным образом от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), модуля упругости, предела прочности при растяжении и плотности. В основном, термостойкость стекла определяется температурным коэффициентом линейного расширения: чем он меньше, тем выше термостойкость. Для стеклоизделий термостойкость в значительной степени зависит от состояния поверхности и однородности стекла. Сколы, царапины, трещины, неоднородность состава и плохой отжиг – все это резко снижает данный показатель [1].

Целью данной работы является разработка составов термостойких стекол, предназначенных для остекления каминов.

Основой для синтеза опытных стекол выбрана алюмоборосиликатная система $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ (где $RO - CaO, BaO, ZnO$) при следующем содержании компонентов, мас. %: Al_2O_3 10–30, $(B_2O_3+SiO_2)$ 50–70, содержание оксидов группы RO фиксировалось постоянным и составляло 20 мас. %.

Выбор системы обусловлен необходимостью разработки составов стекол с минимальным значением ТКЛР. В связи с этим в таких стеклах исключено введение оксидов щелочных металлов, значительно повышающих уровень данного показателя. Введение оксидов, участвующих в построении каркаса стекла, то есть являющихся стеклообразователями, будет способствовать не только полимеризации кремнекислородного каркаса стекла, но и незначительному росту ТКЛР. В качестве таких оксидов использовались Al_2O_3 и B_2O_3 . Кроме того, использование первого оксида обусловлено приданием стеклу жаропрочности, однако его содержание ограничено в данной системе количеством 30 мас. %, так как последующие добавки приводят к экономически необоснованному повышению температуры варки стекол (более 1570 °С). Оксиды щелочно-земельных металлов в данном случае выступают в качестве «донора» кислорода для оксидов алюминия и бора, которые в отсутствие O_2 будут в структуре стекла представлены преимущественно в виде групп $[AlO_6]$ и $[BO_3]$ и не будут способ-

ствовать укреплению каркаса стекла. Выбор количества вводимых оксидов группы RO обусловлен исключением их избытка по отношению к суммарному содержанию ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$), который будет направлен не на построение групп $[\text{BO}_4]_2\text{R}$ и $[\text{AlO}_4]_2\text{R}$, а на деполимеризацию структуры стекла [1–3].

Синтез стекол осуществлялся в газовой печи периодического действия при температуре 1500 ± 20 °С, по результатам которой установлено, что все стекла характеризуются требуемой степенью осветления и отсутствием непровара. Стекла, включающие 35 и 45 мас. % B_2O_3 и 10 мас. % Al_2O_3 , имеют голубоватую окраску, для остальных образцов отмечен слабый зеленоватый оттенок. Данный факт связан с наличием в составе стекла ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} , изменение соотношения которых обуславливает появление различных оттенков [2].

Для определения кристаллизационной способности опытных стекол была проведена их градиентная термообработка, по результатам которой установлено, что образцы с постоянным содержанием Al_2O_3 (10 мас. %) характеризуются отсутствием признаков кристаллизации. Устойчивость стеклообразного состояния снижается с уменьшением количества SiO_2 с 45 до 25 мас. %.

Температурный коэффициент линейного расширения определяли dilatометрическим методом. Установлено, что данный показатель изменяется в интервале от $39,4 \cdot 10^{-7}$ до $59,6 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} . Минимальные значения ТКЛР характерны для стекол, в составах которых $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ составляло больше 1,0.

Влияние химического состава на ТКЛР опытных стекол представлено на рисунке 1.

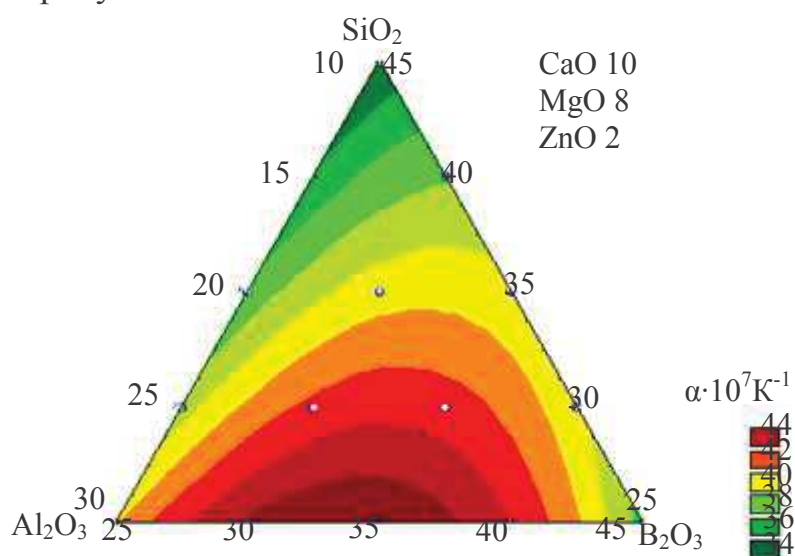


Рисунок 1 – Влияние химического состава на ТКЛР опытных стекол

На кривых зависимости наблюдается экстремум, который, очевидно, обусловлен структурными изменениями в стеклах. Так, в образцах с различным содержанием оксида бора появление максимума наблюдается при различных количествах оксида алюминия. По-видимому, в области 20 мас. % Al_2O_3 изменяется соотношение групп $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$, так как первым в четырехкоординированное состояние переходит оксид алюминия.

Как известно, при достаточном количестве щелочных оксидов как алюминий, так и бор могут переходить в четырехкоординированное состояние, образуя группы $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$. Такие группы могут встраиваться в структурную сетку, образуя общий алюмоборокремнекислородный каркас. Но если суммарного количества оксидов металлов не хватает для перевода алюминия и бора в четверную координацию, то возникает вопрос, какой из элементов – алюминий или бор – будет в первую очередь осуществлять этот переход. Исходя из соотношения ионных радиусов катионов и анионов ($r_{\text{B}}/r_{\text{O}} = 0,16$ $r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} = 0,412$) следует, что для бора более устойчива тройная координация, а для алюминия – четверная. Поэтому в четверную координацию сначала переходит алюминий, а затем – бор. В связи с этим, пока весь алюминий не перейдет в четверную координацию, бор в стекле сохранится в тройной координации [2, 4].

Величина термостойкости опытных стекол изменяется от 250 до 300 °С и определяется содержанием оксида бора.

Температура начала размягчения опытных стекол определялась методом вдавливания металлического стержня. По результатам исследований определено, что данный показатель изменяется в пределах от 680 до 770 °С и зависит от соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Под упругостью понимают способность тела возвращать первоначальную форму после устранения усилий, вызвавших его деформацию. В зависимости от химического состава модуль упругости опытных стекол изменяется в пределах $(72-89) \cdot 10^3$ МПа.

Возможность использования термостойких стекол на практике зависит от веса готовых изделий, который определяется показателями их плотности. Определение плотности опытных стекол осуществлялось методом гидростатического взвешивания. По результатам данных исследований установлено, что плотность опытных стекол изменяется в пределах от 2290 до 2376 $\text{кг}/\text{м}^3$, при этом определяющее влияние на рост данного показателя оказывает оксид кремния. При этом следует отметить, что минимальные значения плотности характерны для стекол, включающих 0,83–0,85 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$.

Минимальные показатели плотности характерны образцам с максимальным содержанием B_2O_3 (рисунок 2).

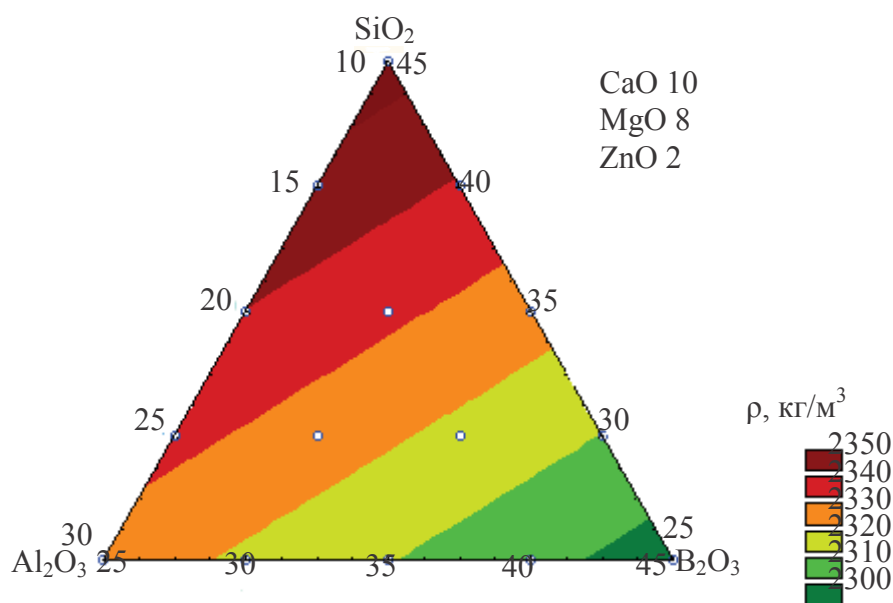


Рисунок 2 – Влияние химического состава на плотность опытных стекол

Предел прочности при растяжении опытных стекол находится в пределах 70–82 МПа. Известно [1], что предел прочности стекла на растяжение в зависимости от химического состава и состояния поверхности составляет 25–100 МПа. Довольно высокие показатели данного предела прочности опытных стекол достигнуты за счет полного отсутствия в составе стекол оксидов щелочных металлов, которые понижают данный показатель.

Таким образом, проведенные исследования физико-химических свойств стекол системы $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ позволили определить область составов стекол, которые могут быть использованы как термостойкие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулоян, Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю.А. Гулоян – Владимир: Транзит-ИКС, 2015 – 712 с.
2. Бобкова, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Бобкова, Л.Ф. Папко – Минск: БГТУ, 2005 – 196 с.
3. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла. – М.: Мир, 2006. – 288 с.