

А. П. Кравчук, канд. техн. наук, доц.
Л. Ф. Папко, канд. техн. наук, доц.
Ю. Г. Павлюкевич, канд. техн. наук, доц.
А. Л. Наркевич, канд. техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ВЫСОКОПРОЧНЫЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $MgO-Al_2O_3-SiO_2$

Расширение области применения силикатных стекол, используемых в машино- и авиастроении, медицине, требует улучшения их технико-эксплуатационных характеристик. Стекла обладают ценными свойствами: высокой твердостью, химической устойчивостью, биологической инертностью, прозрачностью. Однако высокая вязкость обуславливает хрупкость силикатных стекол, их реальная прочность сравнительно низка, что ограничивает применение в конструкциях или устройствах, которые подвергаются значительным динамическим и циклическим механическим нагрузкам. Одним из направлений решения проблемы повышения прочности стекла является установление взаимосвязи между прочностью и химическим составом стекла. При этом следует учитывать существенное влияние на прочность дефектности стекла, обусловленной рядом факторов: состоянием поверхности, режимом формования и обработки, что затрудняет решение поставленной задачи. Наибольшее значение приобретает химический состав стекол при получении на их основе высокопрочных волокон, характеризующихся малодефектной структурой [1].

Исключительно высокими механическими свойствами обладают стекла на основе системы $MgO(CaO)-Al_2O_3-SiO_2$ [1, 2], используемые в производстве стекловолокна. Составы стекол различных типов и их свойства приведены в табл. 1 [2].

Волокна из магнийалюмосиликатного стекла типа S и его аналогов (Т-стекла, стекла HS4 и R-стекла) обладают прочностью на растяжение неповрежденного волокна 4135–4890 МПа, что в 1,3–1,5 раза выше прочности волокон марки E. Модуль упругости волокон из магнийалюмосиликатного стекла достигает 87 ГПа, что на 20% больше, чем у E-стекла. Таким уникальным сочетанием прочности и модуля упругости не обладает ни один из известных видов стеклянных волокон. Это позволяет применять стекло типа S в производстве композиционных материалов, работающих в условиях высоких механических

нагрузок. Одним из перспективных направлений использования высокопрочного стекловолокна является изготовление на его основе разнообразных систем, например, лент или штифтов для применения в клинической стоматологии.

Однако существенным недостатком стекол типа S является высокое содержание в них тугоплавких оксидов, поэтому они требуют высоких температур синтеза (не менее 1580 °С) и формования (около 1400 °С), что затрудняет получение термически и химически однородных стекол.

Таблица 1 – Составы, мас.%, и механические свойства высокопрочных волокон

Наименование оксида	R-стекло	S-1 стекло	HS4 стекло	T-стекло	S-2 стекло
SiO ₂	58–60	60–65	55–60	64–66	65
Al ₂ O ₃	23,5–25,5	18–26	24–27	24–26	25
CaO	8–10	7–10	–	–	–
MgO	5–7	9–11	11–16	9–11	10
Na ₂ O+ K ₂ O	–	< 1,0	–	–	–
Предел прочности, МПа	4135	4454	4600	4650	4890
Модуль упругости, ГПа	86,4	86,4	86,4	86,4	86,9

Некоторые производители предпочитают применять более технологичные составы, содержащие до 10 мас.% CaO. Однако магнийкальцийалюмосиликатные стекла уступают по механической прочности магнийалюмосиликатным.

В работе для проведения исследований выбрана область системы MgO–Al₂O₃–SiO₂, ограниченная содержанием компонентов, мас. %: SiO₂ 55–60; Al₂O₃ – 20–25; MgO – 15–20. С целью улучшения технологических характеристик стекол при сохранении высокой прочности в их составы вводились добавки оксидов TiO₂ и ZrO₂ в количестве до 6 мас. %.

Стекла синтезированы при температуре 1510±10 °С. Характерной особенностью стекол с добавкой TiO₂ является их дымчатая окраска, обусловленная присутствием железотитанатных комплексов. Стекла, содержащие TiO₂ и ZrO₂ свыше 4 мас. %, тугоплавки и, как следствие, неоднородны.

При исследовании устойчивости стеклообразного состояния экспериментальных стекол методом градиентной термообработки определено, что образцы склонны к поверхностной кристаллизации в интервале температур 850–1280 °С. Наибольшую склонность

к кристаллизации проявляют стекла, содержащие 2–6 мас. % TiO_2 . Оксид TiO_2 в магнийалюмосиликатных стеклах приводит к микроликвационному разделению, тем самым создавая условия для зарождения и роста кристаллической фазы [3]. Замена SiO_2 на ZrO_2 вызывает уменьшение температурного интервала кристаллизации стекол, при этом достигается снижение температуры верхнего предела кристаллизации на 10–15 °С. Это позволяет обеспечить более благоприятные условия формования высокопрочных волокон, поскольку в процессе выработки волокна температура формования должна быть ниже верхнего предела кристаллизации, иначе в стеклоплавильном сосуде могут образовываться кристаллы, которые в дальнейшем приводят к обрывности волокна и нарушению процесса выработки.

По результатам исследования механических свойств установлено, что значения микротвердости по Виккерсу характерны для высокопрочных стекол и варьируются в пределах от 5800 до 6200 МПа.

Механическая прочность экспериментальных стекол при трехточечном изгибе определена с помощью универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100, S/N VDI1. Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Прочность при изгибе синтезированных стекол

Содержание модифицирующей добавки, мас. %	TiO_2	–	2	4	–	–	2	4	2
	ZrO_2	–	–	–	2	6	2	2	4
Среднее значение прочности при изгибе, МПа		80	77	87	95	84	85	92	100

Диаграммы деформации стекла типа S (без добавок) и стекол, содержащих TiO_2 и ZrO_2 , приведенные на рисунке, типичны для хрупких материалов. На диаграммах отсутствует площадка текучести, свойственная пластичным материалам. Средние значения прочности синтезированных стекол варьируются в пределах 77–100 МПа. Введение оксидов TiO_2 и ZrO_2 в состав стекол взамен SiO_2 обеспечивает повышение их механической прочности от 80 до 100 МПа, что вполне закономерно для поведения многозарядных катионов Ti^{4+} и, особенно, Zr^{4+} . Добавка ZrO_2 в стекла более эффективна, что связано с высокой прочностью связи Zr-O (339 кДж/моль). В сравнении со стеклом типа S прочность опытных стекол при введении ZrO_2 возрастает от 80 до 100 МПа, в то время как при добавке TiO_2 – от 80 до 92 МПа.

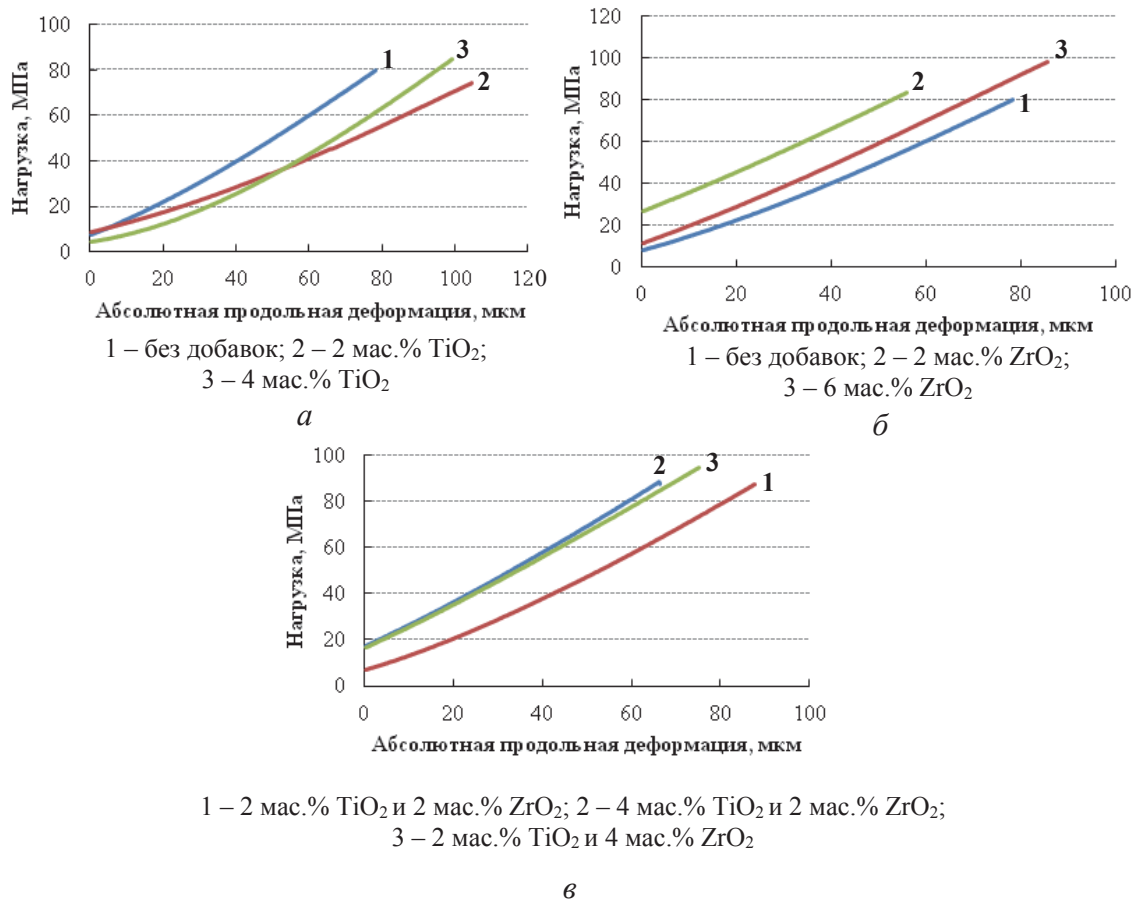


Рисунок 1 – Диаграммы деформации опытных стекол

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлено, что улучшение технологических свойств и повышение механической прочности стекол на основе системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ достигается при введении в их состав оксидов TiO₂ и ZrO₂ в количестве до 4 мас.%, причем предпочтение следует отдать ZrO₂. Разработанные составы стекол могут быть рекомендованы для получения высокопрочного волокна.

Литература

1. Бартенев, Г.М. Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла / Г.М. Бартенев. – М.: Стройиздат, 1974. – 240 с.
2. Frederick, T. Wallenberger. Fiberglass and glass technology: energy-friendly compositions and applications / Frederick T. Wallenberger, Paul A. Bingham. – New York: Springer Science business media, 2010. – 453 p.
3. Höland, Wolfram. Glass-ceramic technology / Wolfram Höland, George H. Beall. – Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2012. – 414 p.