

Вторичные стандарты шкалы рО

| № | Na ₂ O, мол. % | SiO ₂ , мол. % | рО |
|---|---------------------------|---------------------------|------|
| 1 | 25 | 75 | 6.70 |
| 2 | 30 | 70 | 6.57 |
| 3 | 37.5 | 63.5 | 6.32 |
| 4 | 50 | 50 | 5.88 |

УДК 666.11.01:666.263

Левицкий И.А., д.т.н., профессор,

Папко Л.Ф., к.т.н., доцент

Белорусский государственный технологический университет

ПРОЦЕССЫ ЛИКВАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Исследование проводилось в системе Na₂O–MgO–CaO–B₂O₃–SiO₂ в области составов частных сечений с постоянным содержанием Na₂O (5,0; 7,5; 10 %), MgO (2,5; 5,0 %) при варьировании компонентов базовой системы CaO–B₂O₃–SiO₂, где содержание CaO изменялось от 5 до 50 %, B₂O₃ – от 5 до 40 % и SiO₂ – от 35 до 70 % с шагом 2,5 % (здесь и далее по тексту содержание компонентов приведено в молярных процентах).

Лучшими технологическими свойствами при температуре синтеза 1450 °С характеризуются составы, включающие 7,5Na₂O–(2,5–5,0)MgO–xCaO–yB₂O₃–zSiO₂; 10Na₂O–(2,5–5)MgO–xCaO–yB₂O–zSiO₂, где x изменяется от 5 до 40 %, y – от 5 до 40 %, z – от 35 до 65 %. Высококальциевые и высококремнеземистые составы имели включения непровара. В изучаемых сечениях системы имеются широкие области составов, при синтезе которых получены заглушенные и опалесцирующие стекла. Лишь малоборные стекла, содержащие 10 % Na₂O, не имели признаков фазового разделения.

При исследовании стекол использована электронная микроскопия; снимки получены на микроскопе ЭМ-14 методом платиноугольных реплик. Установлена ликвационная структура опалесцирующих и заглушенных в процессе охлаждения стекол. Ликвационная природа глуше-

ния подтверждена данными рентгенофазового анализа: все исследуемые стекла рентгеноаморфны. Ликвация имеет капельный тип, реже наблюдается двухкаркасная. Прослеживается очевидная закономерность влияния состава стекла на морфологию ликвационного разделения. Бинодальный тип ликвации с размерами капель до 0,5 мкм характерен для стекол, содержащих 5% Na_2O . С увеличением содержания Na_2O в стеклах от 5 до 10% размеры капель уменьшаются до 0,05–0,1 мкм, однако существенно увеличивается их количество в единице объема. При этом степень глушения снижается вплоть до получения прозрачных стекол. Характер влияния Na_2O на морфологию структуры ликвирующих стекол вполне закономерен и соответствует данным по фазовому разделению в тройных боросиликатных системах [1, 2].

С повышением содержания CaO от 5 до 30% в стеклах составов (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot x\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (72,5-x)\text{SiO}_2$ происходит переход от двухкаркасной ликвационной структуры к капельной с размером капель 0,3–0,4 мкм. Что же касается MgO , то увеличение его содержания от 2,5 до 5% приводит к значительному развитию ликвационного разделения, что проявляется в увеличении объема капельной фазы вследствие роста ликвационных капель.

Существенное влияние на морфологию ликвационной структуры оказывает оксид бора. В стеклах составов (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 15\text{CaO} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (75-x)\text{SiO}_2$ с повышением содержания B_2O_3 от 5 до 30% размеры ликвационных неоднородностей увеличиваются от 0,1–0,2 до 0,5–0,8 мкм; особенно существенно это увеличение при содержании B_2O_3 более 20%.

При изучении влияния термообработки на структуру ликвирующих стекол использовано два метода: градиентная термообработка в интервале температур 650–1000 °С в течение 1 ч; изотермическая выдержка образцов при заданной температуре. Отдельные образцы подвергались многоступенчатой термообработке. Учитывая, что во многих случаях закалка «просветленного» (гомогенизированного при термообработке выше температуры ликвации) образца и затем быстрое его нагревание до температуры тепловой обработки не может предотвратить протекание начальных этапов фазового разделения, что оказывает влияние на его дальнейшее развитие, эти образцы переносили в печь, нагретую до заданной температуры тепловой обработки, без промежуточного охлаждения до комнатной температуры.

Установлено, что в результате термообработки границы областей составов глушенных и опалесцирующих стекол расширяются, причем наиболее существенно при температурах термообработки 700–800 °С. Заглушенные стекла, содержащие менее 30% CaO , рентгеноаморфны. Характер фазового разделения изменяется при термообработке стекол,

содержащих более 30 % CaO, в интервале температур 900–1000: рентгенофазовый анализ фиксирует выделение кристаллической фазы – волластонита.

Исходные прозрачные стекла имеют микронеоднородную структуру с размерами неоднородностей менее 0,1 мкм. Термообработка при 700 °С в течение 2 ч приводит к выявлению капельной ликвационной структуры с размерами капель 0,15–0,2 мкм. В исходных опалесцирующих стеклах составов (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{V}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$, где x изменяется от 10 до 20 %, при термообработке в интервале температур 700–800 °С формируется капельная ликвационная структура с размером капель 0,05–0,35 мкм. С ростом температуры термообработки до 900–1000 °С тип ликвации меняется от бинадального к спинодальному: образуется двухкаркасная структура.

В результате исследования влияния режима термообработки на структуру ликвирующих стекол установлено, что в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ активно развиваются явления вторичного расслаивания, которое проявляется при изотермической выдержке в течение 3–6 ч; размер первичных капель составляет при этом около 1 мкм. Наиболее характерно это для стекол составов (%) $(5-7,5)\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{MgO} \cdot 10\text{CaO} \cdot x\text{V}_2\text{O}_3 \cdot (80-x)\text{SiO}_2$ при содержании V_2O_3 не менее 20 %. Размеры более крупных неоднородностей, образовавшихся в результате первичного расслаивания, растут с увеличением продолжительности прогрева при 800 °С, размеры мелких капель при этом изменяются в меньшей степени. Первое явление обычно для первичного расслаивания; вторичное расслаивание, если оно происходит в фазе, состав которой достиг бинадали, не должно зависеть от продолжительности прогрева стекла. Двухступенчатая термообработка образцов последовательно при 900 и 700 °С с двухчасовой выдержкой способствует увеличению размеров вторичных капель без заметного изменения размеров первичных капель. Следует отметить, что такой режим термообработки приводит в ряде случаев к появлению расслаивания третьего порядка внутри вторично расслаившейся фазы.

Для определения состава фаз ликвирующих стекол использован локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава с помощью электронного микрозонда. Для исследования применяли рентгеновский микроанализатор «Самбах». Специфической характеристикой рентгеновского микроанализа с помощью сфокусированного электронного луча является возбуждение характеристического излучения в малом объеме на малой площади. Количественный анализ основан на измерении отношения интенсивности линий в образце и эталоне. В качестве эталонов при исследовании взяты следующие вещества: элементарный кремний (для определения кремния), жадеит $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ (для определения

натрия); волластонит (для определения кальция), периклаз (для определения магния). Поскольку радиальный размер исследуемых неоднородностей должен в 2,5–3 раза превышать диаметр зонда [3], для исследования производили выращивание капель размером более 2 мкм путем длительной термообработки стекол, составляющей 48 ч при температурах 750–800 °С. Полученные образцы стекол составов (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 20\text{CaO} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ и $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 35\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{SiO}_2$, подвергали локальному рентгеноспектральному анализу.

Установлено, что в матрице стекла состава (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 20\text{CaO} \cdot 15\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ содержится на 39,6 % SiO_2 больше, чем в каплях; количество Na_2O в капельной фазе на 20 % больше, чем в матрице, а CaO сосредоточен преимущественно в каплях – 26,3 % против 11,2 % в матрице.

В матрице стекла состава (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 35\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{SiO}_2$ содержится на 28,2 % SiO_2 меньше, чем в каплях. Na_2O и CaO преобладают в матрице соответственно на 18 % и 22 % больше, чем в каплях. Здесь же сосредоточен MgO .

Таким образом, наблюдается инверсия ликвационных фаз при переходе от стекла с содержанием более 50 % SiO_2 к низкокремнеземистому, с повышенным содержанием оксидов-модификаторов. В первом случае матрица исследованных стекол обогащена SiO_2 , в каплях сосредоточены CaO , Na_2O и, очевидно, B_2O_3 . В стеклах, содержащих более 20 % CaO , матрицу формирует фаза, обогащенная B_2O_3 , CaO , Na_2O , MgO , а SiO_2 входит преимущественно в капельную фазу. Оценка кинетики процессов ликвационного разделения проводилась путем количественной обработки электронно-микроскопических снимков структуры стекол на разных стадиях их фазового разделения. Термическая обработка стекол проводилась в температурном интервале 650–950 °С при продолжительности выдержки от 0,5 до 24 ч. Определение кинетических параметров фазового разделения – скорости зарождения фазовых областей неоднородностей и их скорости роста – проводилось путем обчета следующих количественных характеристик ликвационной структуры: R – среднего радиуса частиц, N – общего числа частиц в единице объема, $f(R)$ – функции распределения частиц по размерам; V/V_0 – соотношения объемов сосуществующих фаз. Все характеристики определялись в соответствии с методикой [4] путем статистической обработки электронно-микроскопических снимков, фиксирующих различные этапы фазового разделения (рис. 1). При определении относительного объема капельной фазы использовали соотношение $V/V_0 = S/S_0$, где V – объем капельной фазы, выделившейся из единицы объема стекла V_0 ; S – площадь следов этой фазы на единице площади S_0 .

Наиболее часто при изучении фазового разделения в стеклах для определения времени достижения равновесного состояния используется временная зависимость объемов сосуществующих фаз [4, 5]. Установлено, что при изотермической выдержке стекла состава (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ при температуре 750°C объем капельной фазы, близкий к равновесному, достигается после обработки в течение 4 ч. Постоянный объем капельной фазы достигается при термообработке в течение 6 ч. Так как средний радиус капель увеличивается с ростом продолжительности термообработки, то постоянный равновесный объем капельной фазы обеспечивается за счет слияния мелких капель.

На рис. 1 представлены температурные зависимости изменения среднего радиуса неоднородностей R , их числа в единице объема N в структуре стекла состава (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5\text{MgO} \cdot 15\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 55\text{SiO}_2$ при продолжительности термообработки 24 ч. Число частиц в единице объема уменьшается с ростом температуры термообработки; средний радиус ликвидационных капель достигает максимального значения, составляющего более 2 мкм, в температурном интервале $750\text{--}850^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры термообработки капельная фаза интенсивно уменьшается в объеме.

Кривые функции распределения капельной фазы по размерам от времени термообработки свидетельствуют как о одно-, так и о многомодальном распределении.

Это связано, очевидно, с одновременным протеканием процессов зарождения, растворения и роста ликвидационных микро неоднородностей.

Исследование стекол методом дифференциально-термического анализа позволяет выявить наличие двух эндозффектов, характерных для ликвидирующих сте-

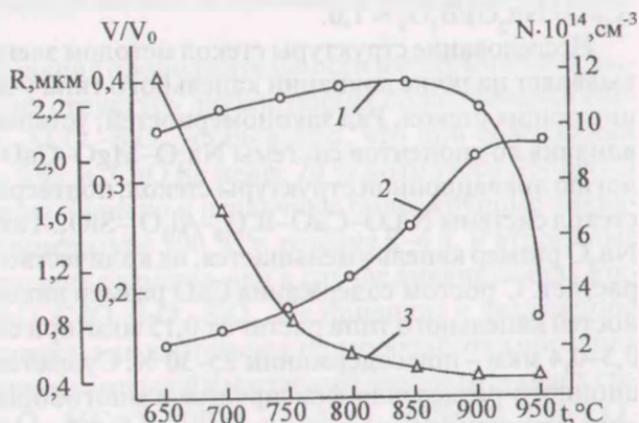


Рис. 1. Температурная зависимость относительного объема капельной фазы (V/V_0) – 1; среднего радиуса частиц в единице объема (R) – 2; общего числа частиц в единице объема (N) – 3

кол. Регистрация двух температур стеклования свидетельствует о существовании двух стекловидных фаз. Температура размягчения легкоплавкой фазы составляет 625–670 °С, тугоплавкой – 720–800 °С.

Таким образом, при исследовании стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ установлены концентрационные и температурно-временные факторы, обуславливающие развитие процессов ликвационного разделения. Однако при решении ряда практических задач в области синтеза многокомпонентных боросиликатных стекол, в частности при получении на их основе прозрачных стекловидных покрытий, необходимо определить условия подавления процессов ликвации. С этой целью проведено систематическое исследование частных сечений системы $(7,5-10)\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}-y\text{B}_2\text{O}_3-(2,5-7,5)\text{Al}_2\text{O}_3-z\text{SiO}_2$, где значения x изменялись от 5 до 45 %, y – от 5 до 35 %, z – от 37,5 до 75 % с шагом 2,5 %. Необходимо отметить, что область стеклообразования при температуре синтеза 1450 °С ограничена содержанием SiO_2 65–70 %, CaO 40 %.

На стадии синтеза стекол проявляется гомогенизирующее действие оксида алюминия: по мере увеличения его содержания область составов заглушенных стекол уменьшается, так что при концентрации Al_2O_3 5–7,5 % признаки фазового разделения в синтезированных стеклах практически отсутствуют. Опалесцирующие стекла единичны и расположены в высококальциевой области данных сечений, включающей, %: 20–35 CaO ; 5–10 B_2O_3 , 40–55 SiO_2 . При содержании Al_2O_3 2,5 % область прозрачных стекол ограничена составами, в которых количественное соотношение $(\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3 < 1,0$.

Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии выявляет наличие ликвации капельного типа у заглушенных и опалесцирующих стекол. Ряд закономерностей, установленных в отношении влияния компонентов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на морфологию ликвационной структуры стекол, подтверждается и в отношении стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Так, с ростом содержания Na_2O размер капель уменьшается, их количество в единице объема возрастает. С ростом содержания CaO размер ликвационных неоднородностей капельного типа растет от 0,15 мкм при содержании CaO 5 % до 0,3–0,4 мкм – при содержании 25–30 %. Существенное развитие ликвационного разделения фиксируется в многоборных составах – размер ликвационных капель возрастает до 0,5–0,7 мкм.

Введение Al_2O_3 в стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ существенно изменяет характер фазового разделения даже при небольшой концентрации данного оксида (2,5–5 %). Размер ликвационных неоднородностей с ростом содержания Al_2O_3 уменьшается вплоть до формирования однофазной структуры.

На термограммах опалесцирующих стекол фиксируется два эндозфакта. По данным дифференциально-термического анализа температура стеклования фаз, выделяющихся при ликвации, в случае заглушенных стекол составляет 630–680 °С (легкоплавкая фаза) и 810–820 °С (тугоплавкая фаза). Температура размягчения однофазных прозрачных стекол составляет 730–750 °С, температура стеклования – 550–570 °С.

При термической обработке синтезированных стекол в интервале температур 650–1000 °С границы областей составов заглушенных и опалесцирующих стекол закономерно расширяются. При этом наряду с ликвационным разделением в составах продуктов термообработки стекол, содержащих 35–40 % CaO и не более 10 % B_2O_3 , рентгенофазовым анализом фиксируется выделение кристаллической фазы – волластонита. Электронно-микроскопическим исследованием подтверждено наличие кристаллических образований размером 0,6–1,2 мкм.

Термообработка опалесцирующих исходных стекол в температурном интервале 700–800 °С в течение 2 ч приводит к развитию ликвационных явлений, что проявляется в увеличении размера капель от 0,1–0,3 мкм до 0,3–0,5 мкм. Для структуры исходных прозрачных стекол характерно наличие микронеоднородностей, размеры которых не превышают 0,1 мкм. Стекла с содержанием Al_2O_3 7,5 % практически однофазны, имеющиеся на электронно-микроскопических снимках микронеоднородности можно отнести к флуктуациям плотности. Термообработка данных стекол по указанным выше режимам не приводит к развитию ликвационных процессов.

При исследовании влияния продолжительности изотермических выдержек в течение 2–4 ч на структуру ликвидирующих стекол сечений системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ установлено, что при содержании Na_2O 7,5 % и Al_2O_3 до 5 % и CaO не менее 20 % возможны процессы вторичного расслаивания. Однако и первичные более крупные ликвационные капли, при температуре 700 °С в течение 2–4 ч. и вторичные имеют значительно меньшие размеры, чем в случае ликвидирующих стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Не приводит к увеличению этих размеров и дополнительная длительная термообработка образцов

Для определения состава капельной и матричной фаз ликвидирующих стекол составов (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{SiO}_2$ и $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 47,5\text{SiO}_2$ с помощью локального рентгеноспектрального анализа производилось выращивание капель в течение 48 ч при температуре 750–800 °С. В результате длительной термообработки выращены шаровидные капли размером до 2,5 мкм в стекле состава (%) $7,5\text{Na}_2\text{O} \cdot 25\text{CaO} \cdot 20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{SiO}_2$. Многочисленные попытки

вырастить капли размером более 1,5 мкм в стекле с содержанием Al_2O_3 5% даже при увеличении продолжительности термообработки не дали положительных результатов, что связано, несомненно, с гомогенизирующим влиянием Al_2O_3 .

По данным рентгеноспектрального анализа, содержание SiO_2 в матричной фазе больше, чем в капельной; количество CaO и Na_2O в каплях и матрице практически одинаково. В капельной фазе наряду с CaO и Na_2O присутствует очевидно B_2O_3 . В отличие от боросиликатного стекла состава (%) $7,5Na_2O \cdot 2,5MgO \cdot 20CaO \cdot 15B_2O_3 \cdot 55SiO_2$ в капельной фазе содержание катионов-модификаторов существенно меньше. Это связано, вероятно, с образованием алюминатных комплексов, встраивающихся в кремнекислородную сетку высококремнеземистой фазы.

Оценка кинетики ранних стадий ликвационного разделения в стеклах исследуемой системы проведена в соответствии с методикой [4] на образцах составов (%) $(7,5-10)Na_2O \cdot (15-20)CaO \cdot 20B_2O_3 \cdot (2,5-7,5)Al_2O_3 \cdot 50SiO_2$, прошедших термообработку в интервале температур 650–950 °С при продолжительности термообработки 24 ч. Оценивалось также влияние продолжительности термообработки на относительный объем капельной фазы. На рис. 2 приведены результаты обработки электронно-микроскопических снимков стекол составов (%) $7,5Na_2O \cdot 20CaO \cdot 20B_2O_3 \cdot 2,5Al_2O_3 \cdot 50SiO_2$ (состав 1) и $7,5Na_2O \cdot 15CaO \cdot 20B_2O_3 \cdot 7,5Al_2O_3 \cdot 50SiO_2$ (состав 2). Показано, что с ростом содержания Al_2O_3 практически пропорционально его количеству уменьшается объемная доля капельной фазы, средний радиус частиц и общее число частиц в единице объема.

Максимальный объем капельной фазы достигается термообработкой при 800 °С, равновесное состояние – при выдержке в течение 6 часов. На примере составов 1 и 2 прослеживается гомогенизирующая роль оксида алюминия – с ростом его содержания равновесный объем капельной фазы уменьшается, а время, необходимое для его достижения.

Установленные закономерности фазового разделения.

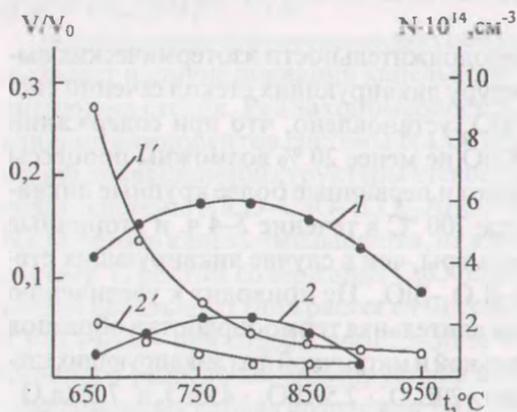


Рис. 2. Зависимости относительного объема капельной фазы и общего числа частиц в единице объема от температуры термообработки: 1', 2'— N ; 1, 2— V/V_0 .

ния ликвационного типа в многокомпонентных боросиликатных стеклах использованы для проектирования составов стекол и стекловидных покрытий, светорассеивающая способность которых определяется их микроструктурой. Это позволило разработать и внедрить в производство составы глушенных лквирующих и прозрачных глазурей для бытовой, художественной и облицовочной керамики. Температурный интервал политого обжига разработанных глазурей составляет от 750 до 1050 °С. При формировании глазурных покрытий применимы как длительные, так и скоростные режимы обжига с выдержкой при максимальной температуре соответственно 60–90 мин и 10–15 мин. Важным фактором регулирования светорассеивающей способности покрытий является скорость охлаждения от максимальной температуры обжига до температуры стеклования.

Литература:

1. Явление ликвации в стеклах / Н.С. Андреев, Н.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц и др. Л.: Наука, 1974. 219 с.
2. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О.В. Мазурин, Г.П. Раскова, В.И. Аверьянов, Т.В. Антропова. Л.: Наука, 1991. С. 128–135.
3. Рид С.Дж.Б. Электронно-зондовый микроанализ. М.: Мир, 1979. С. 281–297.
4. Морозова Э.В., Калинина А.М., Филипович В.Н. Количественный анализ капельного фазового разделения на примере натриевоборосиликатного стекла с добавкой оксида ZrO_2 и без него // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12, № 4. С. 395–405.
5. Морозова Э.В. Фазовое разделение в натриевоборосиликатном стекле с добавками оксидов ZrO_2 и CaO // Физика и химия стекла. 1991. Т. 17, № 5. С. 726–739.