

З. Н. Шалимо, Н. М. Бобкова, О. Г. Городецкая

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{TiO}_2$

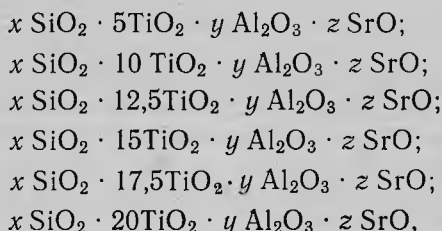
Среди систем типа $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{RO} - \text{TiO}_2$ (где $\text{RO} - \text{MgO}, \text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}$) система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ является наименее изученной. Недостаточность изучения ее объясняется тем, что до настоящего времени стронций все еще не является объектом активного исследования, как соседние элементы — кальций и барий, которые более широко распространены в природе и более известны в виде разнообразных и дешевых видов сырья. Количество теоретических работ (особенно иностранных) в области стронциевых стекол очень невелико; в частности, это относится к изучению влияния двухвалентных катионов на свойства стекол. Кристаллизационная способность стронциевых стекол в связи с диаграммами состояния соответствующих равновесных систем почти не исследована [1].

Тем не менее, как показали наши исследования, Sr проявляет свою индивидуальность, отличаясь от Ca и Ba; более глубокое изучение его свойств даст возможность стронцию получить такую же популярность, какую имеют его соседи. Введение в состав различных стекол соединений стронция способствует повышению химической и термической устойчивости стекла и показателя преломления, понижает вязкость стекломассы, уменьшает склонность к кристаллизации при сохранении основных свойств стекла [2]. Введение SrO в бесщелочные высокоглиноземистые стекла облегчает их варку, понижает вязкость и снижает верхнюю температуру кристаллизации.

В основном все исследования в области SrO посвящены изучению замены в стеклах небольших количеств (3—4%) окислов Ca и Mg и влиянию этой замены на химическую устойчивость, кристаллизационную способность, вязкость. Изменение указанных свойств зависит как от состава исходного стекла, так и от количества введенной SrO.

Однако имеются данные, согласно которым высокое содержание SrO не влияет отрицательно на химическую устойчивость [3].

Первые исследования системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ были сделаны З. Н. Шалимо, которая установила возможность получения в этой системе стеклокристаллических материалов с тонкодисперсной структурой. На Всесоюзном симпозиуме по стеклообразным системам ею были доложены некоторые предварительные данные по стеклообразованию и кристаллизации составов данной системы. В настоящем сообщении представлены более полные исследования областей стеклообразования и кристаллизационной способности стекол данной системы. В основу исследования были положены следующие сечения системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{TiO}_2$:



где $x = 35 \div 75$, $y = 2,5 \div 25$, $z = 7,5 \div 45$ мол. %.

Для составления шихт использовали кварцевый песок, двуокись титана, окись алюминия и углекислый стронций.

Стекла варились в газовой печи в корундизовых тиглях при температуре 1500° с выдержкой в течение 3 ч в окислительной среде. Диаграмма стеклообразования системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ представлена на рис. 1. Сопоставление областей стеклообразования в различных разрезах системы приводит к выводу, что способность к стеклообразованию в данном случае определяется прежде всего суммарным содержанием $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$. Во всех разрезах последнее не превышает 82,5 мол. %. С увеличением TiO_2 граница стеклообразования постоянно смещается в сторону снижения SiO_2 : с 75 мол. % (в разрезе с 5 и 10 мол. % TiO_2) до 65 мол. % (в сечении с 20 мол. % TiO_2). Это свидетельствует о том, что роль TiO_2 в исследуемых стеклах идентична роли SiO_2 .

В значительно меньшей степени на смещение границ стеклообразования оказывает влияние окись алюминия, предельное содержание которой практически почти везде одинаково и не превышает 20 мол. %. Исключение составляет разрез с 12,5 мол. % TiO_2 , где установлена наиболее обширная

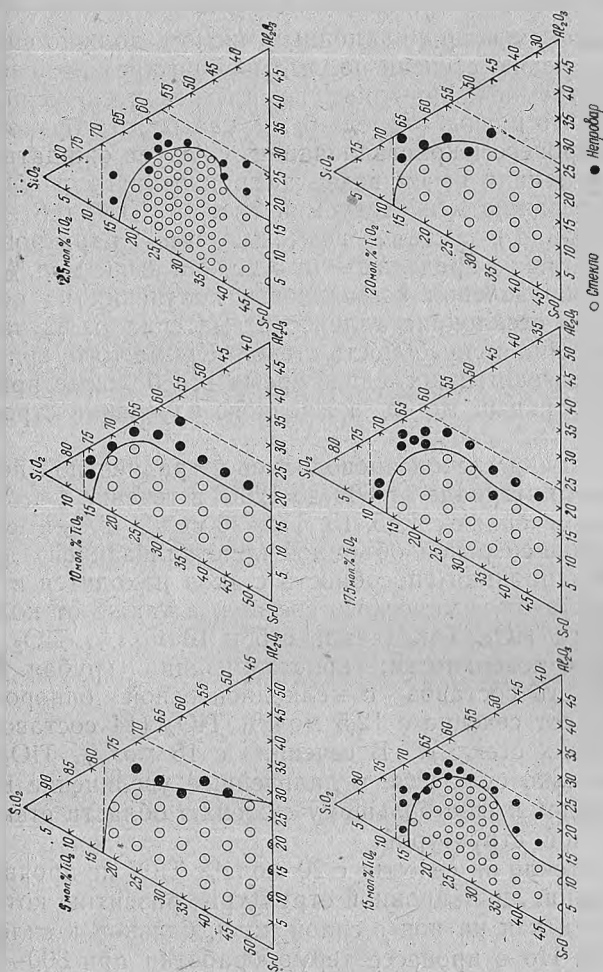


Рис. 1. Стеклообразование в системе SiO₂ — Al₂O₃ — SrO — TiO₂ в сечениях с 5, 10; 12,5; 15; 17,5 и 20 мол. % TiO₂. Пунктиром обозначена область исследованных составов, сплошной линией — граница стеклообразования.

область стеклообразования, простирающаяся до 25 мол. % Al_2O_3 . Вполне вероятно, что в этом разрезе располагается четвертная эвтектика исследуемой системы.

Введение в систему такого катиона, как стронций, обладающего по сравнению с Mg и Ca большим ионным радиусом (1,27 Å) и высоким координационным числом, должно способствовать повышению степени полимеризации кремнекислородных и алюмокремнекислородных комплексов и снижению их подвижности, что в свою очередь будет оказывать тормозящее действие на процессы кристаллизации. Следует ожидать, что присутствие стронция не приведет к ограничению способности к стеклообразованию в исследуемой системе. Действительно, стеклообразование в системе возможно при варьировании SrO в очень широких пределах — от 5 до 45 и выше мол. %.

С целью определения возможности получения на основе данной системы стеклокристаллических материалов изучалась кристаллизационная способность стекол. Кроме того, кристаллизация завоевывает в последнее время все большее признание как эффективный метод косвенного изучения строения стекла [1].

Кристаллизация стекол проводилась в градиентной печи в температурном интервале от 600 до 1200° в течение 4 ч. Установлено, что в сечениях с 12,5, 15, 17,5, 20 мол. % TiO_2 имеются стекла с мелкодисперсной объемной кристаллизацией.

Кристаллизационная способность стекол находится в прямой зависимости от химического состава, а также от количества введенного TiO_2 . Так, стекла с 5 и 10 мол. % TiO_2 кристаллизуются с поверхности; кристаллизация грубая. Наибольшую область составов с мелкодисперсной однородной структурой имеет сечение с 12,5 мол. % TiO_2 (14 составов из 54 образовавших стекло). В сечении с 15 мол. % TiO_2 эта область несколько сужается, и дальнейшее увеличение количества TiO_2 ведет к еще большему сужению области стекол с мелкодисперсной структурой.

Исходное стекло из сечения с 20 мол. % TiO_2 не проявляет ярко выраженной ликвационной структуры, развитию которой способствует Ti, как катион с силой поля, близкой к силе поля катиона Si. Но в процессе термообработки при 800—900° стекла начинают опалесцировать, а структура их становится более микронеоднородной (рис. 2). Очевидно, в этой области начинается развиваться метастабильная ликвация, так как рентгенофазовый анализ не обнаруживает присутствия кристаллической фазы. При дальнейшем повышении температуры стекло закристаллизовывается во всем объеме с выделе-

нием стронциевого анортита и рутила (рис. 3). Характер развивающейся в процессе термообработки метастабильной ликвации позволяет сделать предположение, что составы сечения с 12,5 мол. % TiO_2 и содержащие 10—25 мол. % SrO при охлаждении попадают в область спинодали купола метаста-

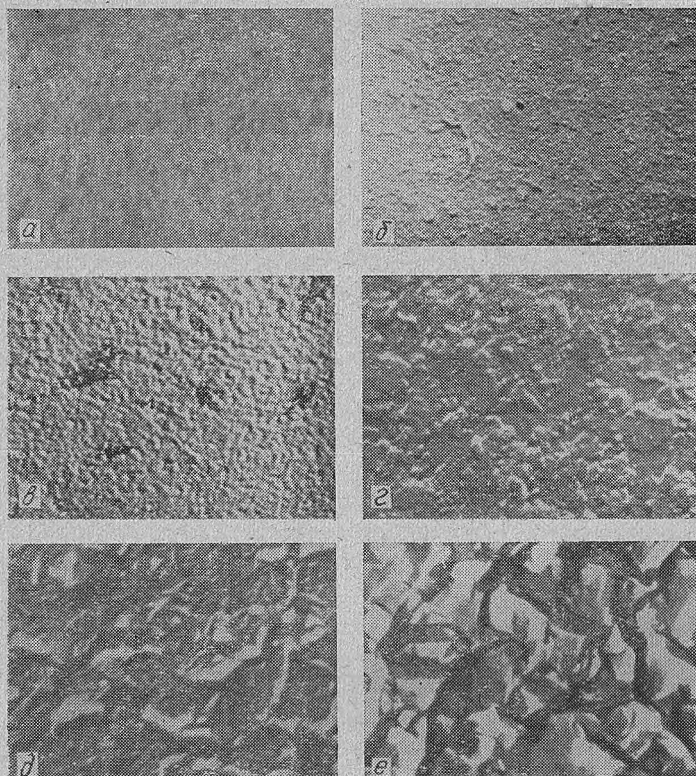


Рис. 2. Структурные изменения в составе с 12,5 мол. % TiO_2 при термообработке в течение 4 ч; а — исходное стекло; б — 750°; в — 850°; г — 960°; д — 1050°; е — 1150°.

бильной ликвации. Весь же купол подликвидусной ликвации находится внутри диаграммы состояния и захватывает составы, содержащие SiO_2 —40—65, Al_2O_3 —10—25, SrO —10—25 и TiO_2 —5—20 мол. %.

Отличительной особенностью кристаллизации стекол системы являются сравнительно высокие нижний и верхний пре-

дела кристаллизации. При выдержке в течение 4 ч начало кристаллизации отмечается лишь в температурном интервале, лежащем выше 900° , а верхний предел кристаллизации лежит в температурном интервале выше 1200° . Температура начала деформации $1330\text{--}1350^{\circ}$.

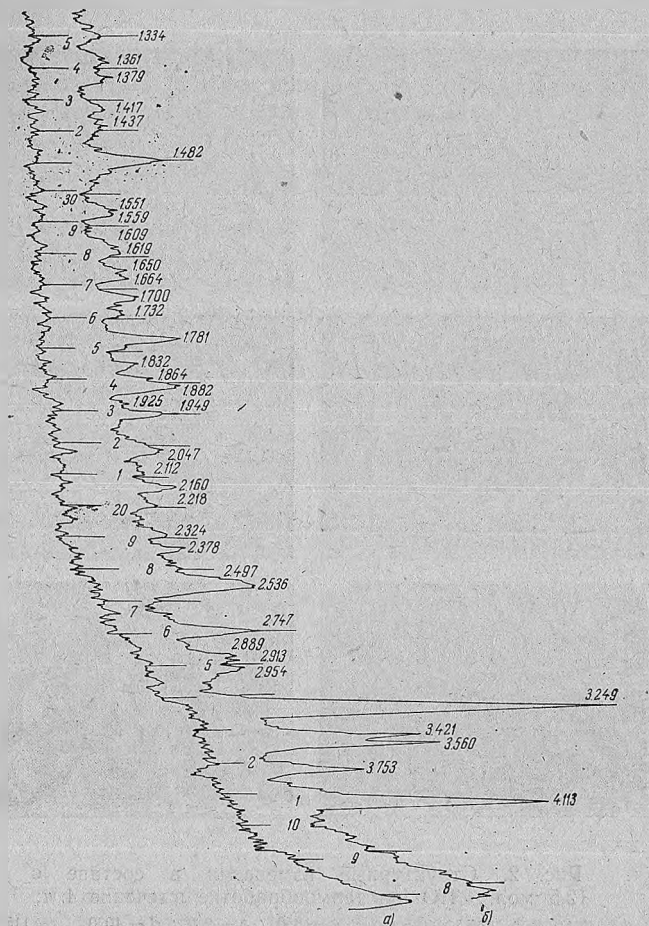


Рис. 3. Рентгенограммы стекол:
а — исходного; б — закристаллизованного.

Стекла со стронцием и ситаллы на их основе по своим свойствам близки к бариевым: обладают высокими механическими и электрическими свойствами.

Из результатов вышеуказанных исследований можно за-

ключить, что стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{TiO}_2$ могут и должны быть использованы в промышленности для получения стеклокристаллических материалов.

Литература

1. Ю. Г. Штейнберг. Стронциевые глазури. Л.—М., 1967.
2. Б. В. Сеницын. Стронций (обзор лит.). М., 1962.
3. C. B. Amphlett, P. J. Jones. J. Atomic energy research Establishment Berkshire, 1959, Vol. 6.