

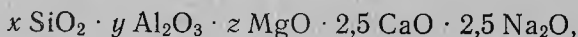
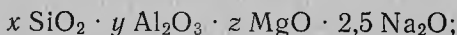
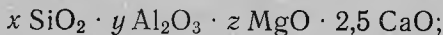
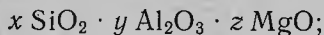
Е. М. Дятлова, Н. Н. Ермоленко

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ  
И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  
МАЛОЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  
SiO<sub>2</sub> — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — MgO С ДОБАВКАМИ CaO И Na<sub>2</sub>O**

Эта система привлекала и привлекает внимание многих исследователей в связи с тем, что она не содержит дорогих и дефицитных материалов. В ней получены стекла и стеклокристаллические материалы с рядом ценных свойств: высокой механической прочностью, химической и термической устойчивостью и др.

Стеклообразование системы SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO, кристаллизационную способность и другие свойства стекол на основе этой системы изучали многие исследователи [1—9].

Стекла этой системы имеют, как правило, высокую температуру верхнего предела кристаллизации, что представляет собой серьезное препятствие в использовании их для непрерывного процесса производства изделий. Опытные составы, выбранные нами для исследования, находились в следующих сечениях системы SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MgO—CaO—Na<sub>2</sub>O:



где  $x$  изменялось от 50 до 72,5;  $y$  — от 5 до 25 и  $z$  — от 5 до 45 мол. %.

Шихты экспериментальных составов приготавливались из обогащенного песка Лоевского месторождения и реактивов квалификации «ч. д. а.». Опытные стекла варились в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл в газовой печи при температуре 1500°С выдержкою при максимальной температуре в течение 1 ч. Почти во всех стеклах в процессе варки была поверхностная корка.

В результате изучения варочных свойств на диаграмму системы была нанесена изотерма стеклообразования для

температуры 1500° при выдержке 1 ч (рис. 1). Как видно на рисунке, область стеклообразования в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  ограничивается 5 и 20 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при содержании  $\text{SiO}_2$  до 70 и  $\text{MgO}$  от 20 до 45 мол. %.

При введении в систему 2,5 мол. %  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  область стеклообразования расширяется в сторону более высокого содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 20 мол. %). Рисунок свидетельствует, что введение в систему 2,5 мол. %  $\text{CaO}$  оказывает большее влияние на расширение области стеклообразования, чем аналогичное количество  $\text{Na}_2\text{O}$ . В сечении с  $\text{CaO}$  2,5% изотерма стеклообразования сдвигается в сторону более высокого содержания  $\text{SiO}_2$ . В сечении же с  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5% этот эффект не обнаруживается.

В сечении с  $\text{CaO}$  2,5 и  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5% виден суммарный эффект действия этих окислов. При содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 мол. % в области изученных значений  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$  образуются опаловые стекла со склонностью к кристаллизации в период выработки.

Кристаллизационная способность стекол изучалась методом градиентной кристаллизации в электрической печи. Результаты изучения показали, что, за исключением одного стекла в сечении с  $\text{CaO}$  2,5 и  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5%, все стекла склонны к объемной или поверхностной кристаллизации.

Нижний предел кристаллизации опытных стекол лежал в пределах:

I сечение — 850—1120°;

II сечение ( $\text{CaO}$  2,5%)—765—1120°;

III сечение ( $\text{Na}_2\text{O}$  2,5%)—765—1070°;

IV сечение ( $\text{Na}_2\text{O}$  2,5% +  $\text{CaO}$  2,5%)—740—1160°.

Верхний предел кристаллизации для опытных стекол, как правило, лежит выше 1200°. Лишь у одного стекла в сечении с  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5% и у трех стекол в сечении с  $\text{CaO}$  2,5 и  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5% температура верхнего предела кристаллизации находится в интервале 1185—1195°.

Анализ изучения кристаллизационной способности опытных стекол показывает следующее.

1. При повышении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 5 до 10—12,5 мол. % кристаллизационная способность стекол снижается, дальнейшее же увеличение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 12,5 мол. % приводит к повышению их кристаллизационной способности.

2. Введение в систему  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  окислов  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$  в количестве 2,5 мол. % приводит к снижению кристаллизационной способности стекол, причем  $\text{CaO}$  снижает ее в большей степени, чем  $\text{Na}_2\text{O}$ . В сечении с  $\text{CaO}$  2,5% имеется более широкая область стекол, кристаллизующихся в виде

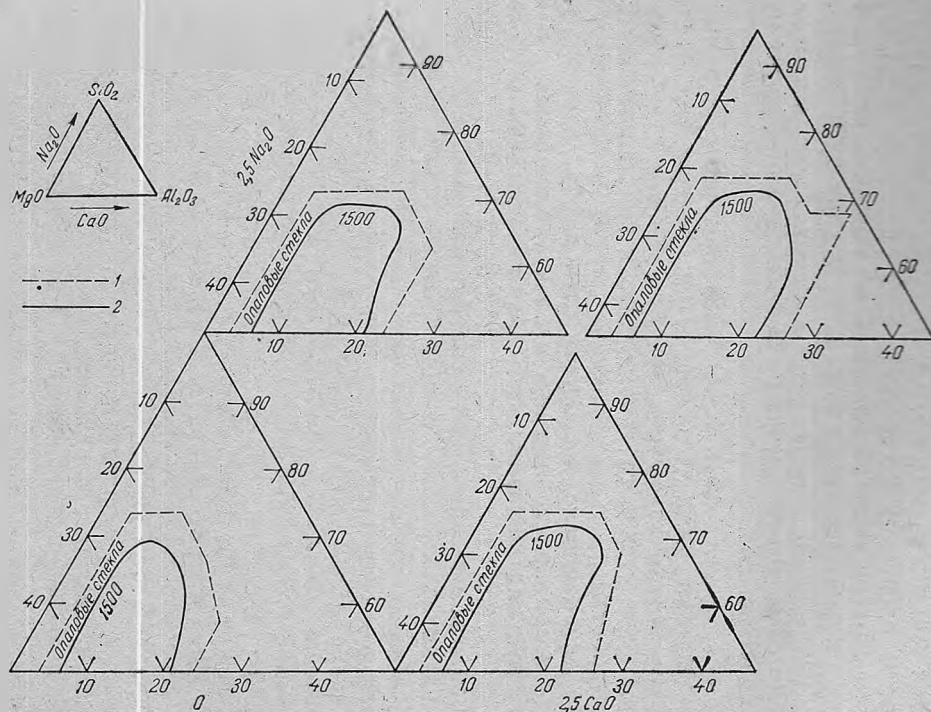


Рис. 1. Опытные составы и область стеклообразования в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ :

1 — граница области изученных составов; 2 — изотерма стеклообразования при 1500°.

кристаллической корки, чем в сечении с  $\text{Na}_2\text{O}$  2,5%. В сечении системы без окислов кальция и натрия все стекла проявили объемную кристаллизацию. Совместное введение  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}$  (по 2,5%) в систему  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  значительно снижает кристаллизационную способность стекол. Здесь имеется область стекол, кристаллизующихся в виде кристаллической корки и незначительной поверхностной пленки.

Табл. 1. Сравнительные данные некоторых свойств опытных стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO—Na}_2\text{O}$  и стекла 13 б

Свойства	Опытные стекла		Стекло 13 б
	41/22	42/22	
Температура варки	1500	1500	1500
Температура нулевого мениска, характеризующая выработочную вязкость	1200	1200	1180
Температура размягчения	845	865	720
Химическая устойчивость, потери веса (в %) 2 г порошка фракции с размером зерен 0,25—0,5 мм после часового кипячения в:			
$\text{H}_2\text{O}$	0,14	0,14	0,37
2N NaOH	1,28	0,71	2,33
20,24% HCl	0,60	0,23	0,24

Эти стекла могут представлять интерес для промышленности. Изучение некоторых физико-химических свойств оптимальных стекол (табл. 1) показывает, что они не уступают стеклу 13 б и по некоторым показателям его превосходят.

#### Литература

1. М. В. Охотин, Ф. С. Левина. «Стекло и керамика», 1954, № 11, стр. 6—9.
2. Т. Н. Кешшян и др. Тр. МХТИ. М., 1957, вып. 24, стр. 237—246.
3. М. R. Marinov, С. I. Vodenicarova, Т. S. Modeva. Доклады Болгарской Академии наук, 1961, т. 14, № 8, стр. 807—810.
4. В. Ziembra. Szklo i ceramika, 1961, № 12, 361—364.
5. А. А. Мясников. В сб.: Вопросы развития стекольной и фарфоро-фаянсовой промышленности. Киев, 1962, стр. 96—102.
6. Н. П. Данилова. В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1. М.—Л., 1963, стр. 180—182.
7. Н. Н. Ермоленко, З. Н. Шалимо. В сб.: Стеклообразное состояние, т. 3, вып. 4. Минск, 1964, стр. 167—170.
8. Н. А. Горюнов, Н. А. Сиражиддинов. В сб.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М., 1965, стр. 193—201.
9. Н. А. Сиражиддинов. «Узбекская химия», 1966, № 4, стр. 9—11.