

Е. В. Горбачева, Л. А. Жунина, З. Н. Шалимо

ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПИРОКСЕНОВЫХ СТРОНЦИЙСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА

Данная работа является продолжением комплексного исследования, проведенного в области синтеза пироксеновых ситаллов на основе недефицитного сырья [254—256], и посвящена изучению влияния добавок Al_2O_3 и Na_2O , а также роли CaO и MgO в кристаллизационном процессе стронцийсодержащих стекол пироксеновых составов.

Известно [83, 248, 257—260], что введение добавок Al_2O_3 и Na_2O улучшает варочно-выработочные и кристаллизационные свойства стекол пироксенового состава, при этом оптимальное соотношение количеств Al_2O_3 (7%) и Na_2O (6%) принято близким к 1, абсолютное значение Al_2O_3 не превышает 10%.

Исследование проводилось нами на составах стекол двух систем: I — SiO_2 — MgO — SrO — Al_2O_3 — Na_2O и II — SiO_2 — CaO — SrO — Al_2O_3 — Na_2O , в которых вначале выяснилось оптимальное количество Na_2O в пределах концентраций 0—10% при постоянном содержании Al_2O_3 7% (рис. 1, Ia, IIa), а затем оптимальная величина Al_2O_3 в пределах концентраций 0—10% при найденном оптимальном значении Na_2O (рис. 1, Ib, IIб). Добавки Na_2O и Al_2O_3 вводились сверх 100%.

При синтезе стекол использовались химикаты марки «хч» и кварцевый песок. Стекла варились в фарфоровых тиглях емкостью 0,2 л в газовой лабораторной печи при максимальной температуре варки 1500° с выдержкой 2 часа в окислительных условиях. Кристаллизация стекол производилась градиентным методом в интервале температур 600 — 1200° с выдержкой 2 часа. При оценке характера кристаллизационных свойств стекол в качестве критерия было принято отношение $K = \frac{Al_2O_3}{Na_2O}$ [248], а также учитывалась роль CaO и MgO в кристаллизационном процессе стекла.

Из рис. 1 следует, что высокими температурами (1000 — 1150° для стекол II системы и 1100 — 1150° для стекол I системы) начала объемной кристаллизации ($t_{нкp}$) отличаются стекла, у которых $K \geq 1,16$. С уменьшением K температура кристаллизации сни-

жается от 1000 до 900°C в составах стекол II системы (рис. I, IIа, IIб) и от 1100 до 1070°C в составах стекол I системы (рис. I, Ia, Ib). Аналогичная закономерность отмечалась ранее [248], при кристаллизации стекол пироксеновых составов.

В нашем случае введение Na_2O (0—10%) повышает кристаллизационную способность стекол обеих систем (рис. I, Ia, IIа).

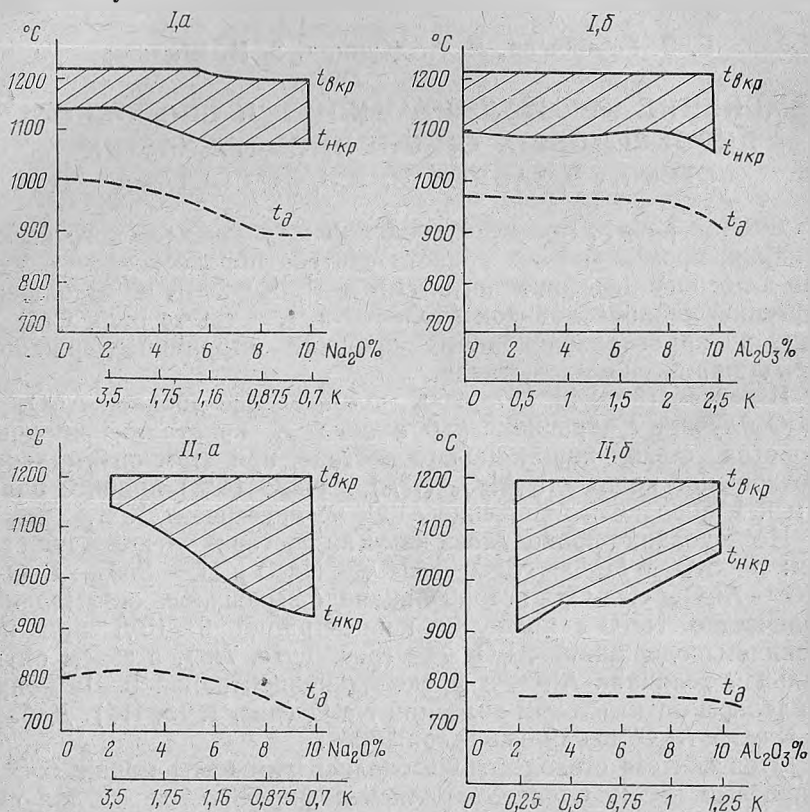


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол в зависимости от концентрации Al_2O_3 и Na_2O (отношения $K = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Na}_2\text{O}}$ для систем:

I— SiO_2 — MgO — SrO — Al_2O_3 — Na_2O ; II— SiO_2 — CaO — SrO — Al_2O_3 — Na_2O ; а — при введении 0—10% Na_2O ; Al_2O_3 —7% (const.), б — при введении 0—10% Al_2O_3 ; Na_2O —4% для сост. I сист. и—80/а для сост. II сист. $t_{вкр}$ — температура верхнего предела кристаллизации, °C; $t_{нкр}$ — температура начала кристаллизации, °C; t_d — температура деформации, °C.

Введение Al_2O_3 (0—10%) при содержании Na_2O 8% (II система) приводит к повышению температуры начала кристаллизации стекла (рис. 1, IIб), а при содержании Na_2O 4% (I система) существенного влияния не оказывает. В бесщелочном алюмосодержащем стекле (II система, рис. 1, IIа) кристаллизация отсутствует.

Температура деформации (t_d) стекол обеих систем по мере роста Na_2O (рис. 1, Ia, IIa) имеет тенденцию к снижению по мере уменьшения K от 3,5 до 0,7. Особенно резкое снижение t_d наблюдается при $K < 1,75$. Введение Al_2O_3 (0—8%) почти не влияет на величину t_d (рис. 1, Ib, IIб). Значение t_d определяется концентрацией Na_2O (при 4% Na_2O t равна 970°C, а при 8% Na_2O —775°C (для составов I и II серий соответственно)).

Из рис. 1, Ia, IIa следует, что оптимальное количество Na_2O соответствует 4% (для стекол I системы) и 8% (для стекол II системы), так как при этом наблюдается широкий температурный интервал кристаллизации и высокая температура деформации образцов (970°C для I системы и 775°C для II системы). Аналогично из рис. 1, IIб видно, что оптимальная величина добавки Al_2O_3 составляет 2% (II система). Оптимальное содержание Al_2O_3 для составов I системы (рис. 1, Ib) принято равным 8%, поскольку Al_2O_3 улучшает физико-химические свойства стекла [83, 248, 257—260] и не оказывает существенного влияния на температуру деформации образцов.

Концентрация CaO и MgO также влияет на кристаллизационную способность стекол. Кальцийсодержащие стекла (II система, рис. 1, IIa, IIб) имеют температуру начала кристаллизации ($t_{\text{нкp}}$) более низкую ($\sim 900^\circ\text{C}$), чем стекла, содержащие MgO ($\sim 1070^\circ\text{C}$, I система, рис. 1, Ia, Ib), что объясняется различием их энергетических и кристаллохимических характеристик [69, 116, 227, 252].

На основе исследований установлено следующее.

Стекла II системы, содержащие повышенную концентрацию окислов крупных катионов Ca^{+2} и Sr^{+2} ($\text{CaO} + \text{SrO} \approx 36 \text{ мол.}\%$), имеющих большие ионные радиусы (1,06Å для Ca^{+2} и 1,27Å для Sr^{+2}) и невысокую силу поля (1,8 для Ca^{+2} и 1,4 для Sr^{+2}), кристаллизуются более интенсивно, чем составы I системы, в которых преобладает окисел катиона Mg^{+2} малого размера и с большой силой поля (MgO —27 мол.%, ионный радиус Mg^{+2} 0,78Å, сила поля 3,7).

Наиболее высокую кристаллизационную способность имеют стекла I системы, содержащие Al_2O_3 8% и Na_2O 4%, и стекла II системы, содержащие Al_2O_3 2% и Na_2O 8%; температура начала кристаллизации стекол I системы $\sim 1070^\circ$, для стекол II системы $\sim 900^\circ$.

Температура начала деформации стекол I, и II систем почти не зависит от концентрации Al_2O_3 (0—10%), но существенно изменяется в зависимости от количества Na_2O (0—10%) в пределах 1000—900°C (I система) и 800—725°C (II система).

При выборе состава стекла, подлежащего ситаллизации, необходимо учитывать важнейшие кристаллохимические критерии: радиус катиона, силу поля, соотношения окислов и другие, характеризующие кристаллизацию стекла.