

Н. А. Горбатенко

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—SnO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$

Система  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—SnO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  ранее не исследовалась. В литературе имеется немного данных по изучению влияния окиси олова на свойства стекол и стеклокристаллических материалов.

Окись олова используется в основном в качестве добавки в различных стеклообразующих системах. По мнению Н. М. Павлушкина [69], добавка  $\text{SnO}_2$ , по-видимому, являясь модификатором-замедлителем кристаллизации, адсорбируется на гранях кристаллического зародыша и понижает скорость его роста.

И. И. Китайгородский и Р. Я. Ходаковская [164] установили некоторые закономерности ситаллизации стекол в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ . В качестве каталитических добавок применялись окислы IV группы таблицы Д. И. Менделеева ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ).

Н. М. Павлушкин, Р. Я. Ходаковская, Л. К. Тимофеева [165] изучали модифицирующее влияние малых добавок окислов элементов I—VII групп периодической системы на процесс катализируемой кристаллизации стекла, фазовый состав, структуру и свойства стеклокристаллических материалов. За исходное было принято стекло в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  с  $\text{TiO}_2$  в качестве катализатора. Установлено, что введение малых добавок ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и др.) в данном случае является сильным средством воздействия на фазовый состав, структуру и свойства стеклокристаллических материалов, а также одним из способов управления процессом кристаллизации стекла.

Э. М. Рабинович [16] считает, что такие вещества, как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и другие значительно растворяются в стеклах, поэтому их вводят в количествах до 20%. По мнению автора эти добавки способствуют образованию несмешиваемости.

В. Барчак и Н. Инслей [167] изучали систему  $\text{SnO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  и нашли, что она простая эвтектическая. Эвтектика  $1620\pm 5^\circ\text{C}$  находится примерно при 98 вес. %  $\text{SnO}_2$ . Температура плавления  $\text{SnO}_2$   $1630\pm 4^\circ\text{C}$ . С. О. Руфф, Н. Зейферхельд и Дж. Суда [168] отмечают, что образование небольших количеств  $\text{SnAl}_2\text{O}_4$  при за-

калке смесей от субсолидусных температур указывает на появление в этих условиях некоторого количества  $\text{SnO}_2$ .

Систему  $\text{SnO}_2$ — $\text{TiO}_2$  изучали Н. Н. Падуров и С. Шустериус [169], а также Н. Н. Падуров [170]. Непрерывный ряд твердых растворов образуется в ней выше  $1350^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры наблюдается разрыв смесимости.

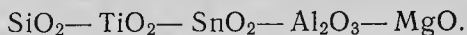
Дж. Литц и Г. Надон [171] также показали, что в этой системе при низких температурах (ниже  $1000^\circ\text{C}$ ) имеет место очень ограниченная смесимость  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ .

И. И. Китайгородский, И. Л. Раков и Н. Н. Ермоленко [172] исследовали влияние добавок  $\text{SnO}_2$  на свойства малощелочных стекол и ситаллов системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$ — $\text{Na}_2\text{O}$ . Ими установлено, что  $\text{SnO}_2$  повышает физико-механические свойства стекол. Синтезирован ситалл с повышенными прочностными свойствами, где в качестве добавки использован  $\text{SnO}_2$ , который способствует образованию мелкозернистой структуры материала. Введение в систему  $\text{SiO}_2$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{CaO}$  небольших добавок  $\text{SnO}_2$  существенного влияния на фазовый состав закристаллизованного стекла не оказывает.

Н. М. Богородицкий, И. Д. Фридберг [173], а также В. В. Коффен [174] изучали влияние соединений олова на диэлектрические свойства радиокерамики. Ими было установлено, что добавки двуокиси олова сказываются на свойствах по-разному в зависимости от того, с каким соединением она связана. Наименьшими диэлектрическими потерями обладают станныаты кальция, стронция и бария. При  $20^\circ\text{C}$  и частоте  $10^6$  гц тангенс угла диэлектрических потерь соединений олова составляет у  $\text{CaSnO}_3$ — $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{SrSnO}_3$ — $6 \cdot 10^{-4}$ ,  $\text{BaSnO}_3$ — $6 \cdot 10^{-4}$  и у  $\text{PbSnO}_3$ — $200 \cdot 10^{-4}$ .

Как свидетельствует обзор литературы, введение в стекла и стеклокристаллические материалы небольших добавок  $\text{SnO}_2$  улучшает их физико-механические свойства.

Окись олова способствует образованию мелкозернистой структуры стеклокристаллического материала за счет понижения скорости роста кристаллов. Поэтому для синтеза аморфно-кристаллических материалов представляет интерес изучение системы



Опытные составы, выбранные нами для исследования, находились в следующих сечениях системы (рис. 1).

Результаты изучения варочных свойств стекол см. на рис. 1.

В результате проведенных исследований на диаграмму системы нанесена область стеклообразования для температуры  $1500^\circ\text{C}$  при выдержке 1 час. В сечениях с 2,5 мол. %  $\text{SnO}_2$  по мере увеличения окиси титана до 7,5 мол. % область стеклообразования смещается в сторону более высокого содержания  $\text{SiO}_2$ .

В сечении с 2,5 мол. %  $\text{SnO}_2$  и 12,5 мол. %  $\text{TiO}_2$  эта область занимает небольшое пространство вдоль линии с 10 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ограничиваясь содержанием  $\text{MgO}$  в пределах от 12,5 до 22,5 мол. %

При увеличении содержания  $\text{SnO}_2$  свыше 2,5 мол. % в системе не обнаружено прозрачных стекол. Все стекла частично или полностью кристаллизуются в период выработки. Увеличение количества окиси титана в этих сечениях не улучшает стеклообразования.

Аналогичная картина наблюдается в сечениях с 7,5 и 10 мол. %  $\text{SnO}_2$ .

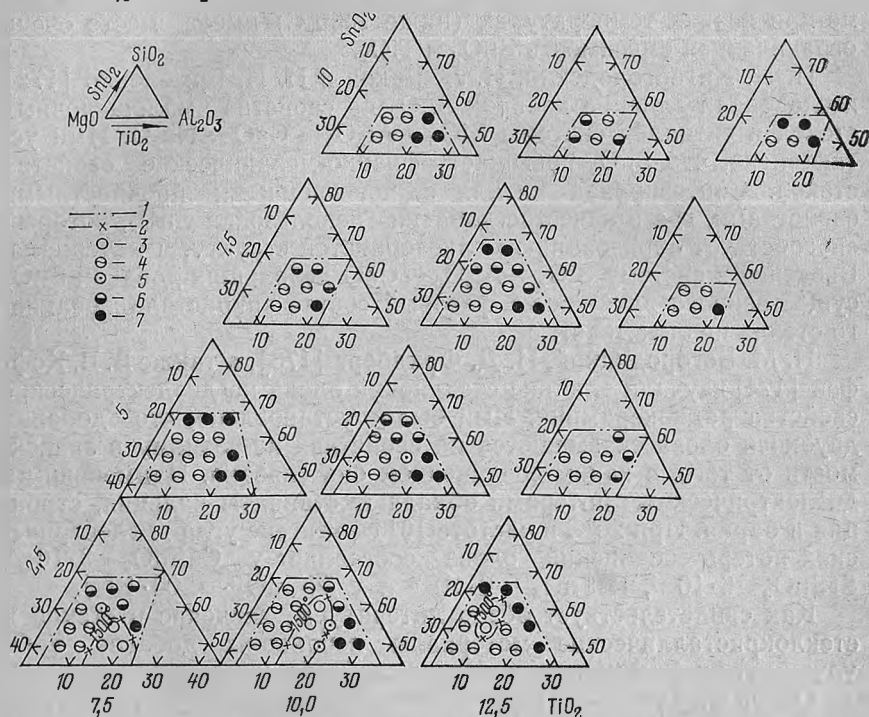


Рис. 1. Стеклообразование в системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—SnO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ :

1— граница исследованных составов; 2— изотермы стеклообразования  $1500^\circ\text{C}$ ; 3— стекло; 4— стекло кристаллизуется при выработке; 5— стекло с непроваром; 6— остеклованная масса; 7— спек.

Следовательно, окись олова отрицательно влияет на стеклообразование системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—SnO}_2$ , лишь только в сечении с 2,5 мол. %  $\text{SnO}_2$  при содержании  $\text{TiO}_2$  и 7,5—12,5 мол. % при температуре варки  $1500^\circ\text{C}$  найдена небольшая область прозрачных стекол. Повышение содержания  $\text{TiO}_2$  более 10 мол. % приводит к увеличению склонности стекол к кристаллизации в период выработки.

Результаты изучения градиентной кристаллизации показывают, что все опытные стекла системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—SnO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  склонны к объемной кристаллизации. Температура верхнего предела кристаллизации у всех исследованных стекол выше

1200°C. Температура деформации стекол без нагрузки в большинстве случаев также выше 1200°C.

Повышение содержания  $\text{SnO}_2$  в системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  изменяет кристаллизационную способность стекол. Интервал кристаллизации расширяется за счет снижения температуры нижнего предела кристаллизации. На структуру закристаллизованных стекол окись олова почти не влияет, несмотря на сделанные ранее выводы [69, 172] о положительном влиянии  $\text{SnO}_2$  на структуру ситаллов. Структура стеклокристаллических материалов в изученной системе в большинстве случаев крупнозернистая, за исключением таковых в сечении  $X\text{SiO}_2 \cdot 7,5\text{TiO}_2 \cdot 2,5\text{SnO}_2 \times Y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot Z\text{MgO}$ , где имеется несколько стекол, кристаллизующихся с образованием мелкокристаллической ситалловой структуры. Стекла сечений с содержанием  $\text{SnO}_2$  5; 7,5 и 10 мол. % также подвергались градиентной кристаллизации, несмотря на то, что они кристаллизовались при выработке. Результаты изучения их кристаллизационной способности показали, что все они кристаллизуются в интервале температур 600—1200° объемно без деформации образцов с образованием крупнозернистой структуры.

Увеличение содержания окиси олова сужает область стеклообразования системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—SnO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ . Стекла с содержанием  $\text{SnO}_2$  7,5 и 10 мол. % обладают неудовлетворительными технологическими свойствами из-за кристаллизации в период выработки.