

Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, Л. Н. Викарук

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$

В настоящее время в литературе отсутствуют какие-либо сведения о стеклообразовании и кристаллизации стекол системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$. Известны исследования стекол в системах $\text{BaO} (\text{CaO}) - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ и $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ [114, 115].

Исследование системы на основе Ba и Sr представляет большой интерес в связи с возможным получением на их основе жаропрочных материалов. Это объясняется свойствами основных кристаллических фаз данных систем — целъзиана и Sr-анортита, температура ликвидуса которых составляет 1740 и 1765°C соответственно [116, 117].

Известны материалы на основе целъзиана [118], обладающие высокими диэлектрическими свойствами и стабильностью диэлектрических характеристик при повышенных температурах.

Поскольку жаропрочность стеклокристаллических материалов определяется в основном характером кристаллической фазы, создание ситаллов на основе целъзина и Sr-анортита перспективно.

Настоящее исследование посвящено изучению стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$.

Одновременное введение катионов Ba^{2+} и Sr^{2+} обусловливалось ранее установленным фактом ускорения начала структурных превращений и изменения механизма кристаллизации стекол в присутствии двух RO [119]. На очень большую линейную скорость роста кристаллов Sr — Ba глазурных стекол было обращено внимание Ю. Г. Штейнберг [120].

Кроме того, при совместном введении в стекла Ba и Sr при кристаллизации возможно образование твердых растворов, способствующих формированию ситаллов с мономинеральной фазой.

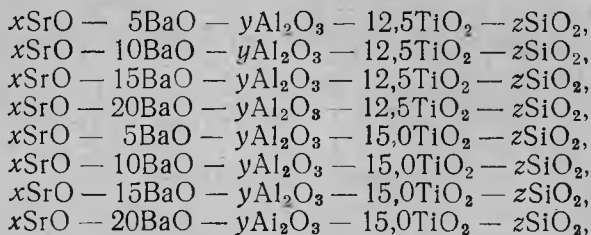
Предыдущие исследования систем $\text{RO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, где $\text{RO} - \text{BaO}, \text{SrO}, \text{CaO}, \text{BaO} + \text{CaO}$ и $\text{BaO} + \text{MgO}$ [114, 119], показали, что для получения тоннокристаллической структуры необходимо присутствие в стеклах 12,5—15 мол. % TiO_2 . В ка-

честве основных кристаллических фаз в таких ситаллах с мелкодисперсной структурой в основном выпадают каркасные алюмогликаты (цельзиан, анортит, Sr-анортит) и рутил.

Для обеспечения ситалловой структуры составы вышеуказанной системы требуют большего количества двуокиси титана по сравнению, например, с кордиеритовой (как правило, здесь необходимо лишь 7,5—10 мол. %). Это объясняется способностью крупных катионов (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) компенсировать заряды анионных радикалов, характерных для каркасных силикатов, и тем самым ограждать алюмокремнекислородный каркас от «разрушительного» действия TiO_2 . В таких стеклах наряду с каркасными силикатами двуокись титана выкристаллизовывается только в виде рутила. В магниевых же стеклах TiO_2 легко соединяется с MgO и Al_2O_3 и чаще всего выделяется в виде алюмомагниевых титанатов.

Даже в том случае, когда в магниевых стеклах в качестве конечных продуктов кристаллизации формируются кордиерит и рутил, образование алюмомагниевых титанатов на промежуточных стадиях неизбежно.

Исходя из этих предпосылок, в основу исследования нами были положены следующие сечения системы $SrO - BaO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$



где $x = 2,5 \div 30$, $y = 5 \div 30$, $z = 42,5 - 70$ мол. %.

В качестве сырьевых материалов для приготовления шихты были использованы кварцевый песок, двуокись титана, окись алюминия и углекислые соли Ba и Sr марки «чда».

Синтез стекол производился при двух максимальных температурах варки 1500 и 1600°C с выдержкой 2 часа (в корундизовых тиглях емкостью 100 см³).

На рис. 1 и 2 представлена диаграмма стеклообразования системы $SrO - BaO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$. При установлении областей стеклообразования исходили из составов, хорошо проваривающихся при 1500 и 1600°C и не кристаллизующихся при естественном охлаждении.

Как видно из рисунков, увеличение температуры варки на 100°C значительно расширяет область стеклообразования в сторону повышения содержания Al_2O_3 в стеклообразующих составах. Наибольшей склонностью к стеклообразованию в обоих се-

чений обладают стекла с 5% ВаО. Последующее повышение содержания окиси бария в составах приводит к сужению областей стеклообразования, которые достигают минимума при 20% ВаО*.

Увеличение в составах количества окиси бария изменяет и конфигурацию областей стеклообразования, а поверхность ликвидуса системы становится значительно более крутой, что замет-

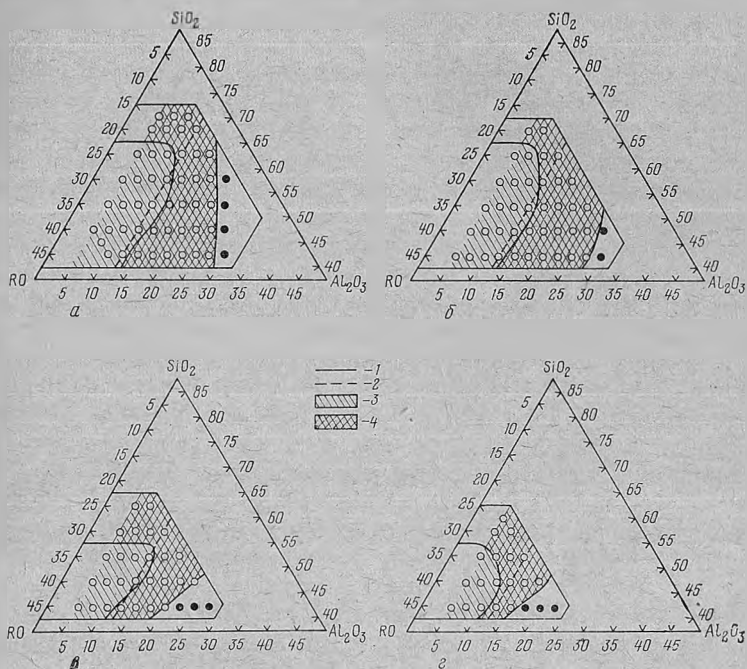


Рис. 1. Области стеклообразования в системе $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ с 12,5 мол. % TiO_2 :

1—границы областей, изученных составов; 2—граница стекол, деформирующихся в процессе кристаллизации при температуре 1200°C; 3—область стеклообразования при 1500°C; 4—область стеклообразования при 1600°C.

но по сближению границ стеклообразования при 1500 и 1600°C. Особенно отчетливо влияние окиси бария на изменение границ стеклообразования проявляется в области составов, синтезированных при 1600°C. Сужение областей стеклообразования происходит за счет того, что при повышенном содержании ВаО количество Al_2O_3 в составах, способных стекловаться, резко уменьшается. Так, при содержании в составах 5% ВаО при температуре 1600°C синтезируются стекла с 30% Al_2O_3 , а при введении 20% ВаО — лишь с 15 мол. % Al_2O_3 .

* Для правомочности сопоставления областей стеклообразования рассматривались лишь области, лежащие ниже сечения с 20 мол. % RO.

Влияние окиси бария на стеклообразование также сказывается и в снижении содержания SiO_2 в стеклообразующих составах при увеличении BaO от 5 до 20%, что наглядно прослеживается по изменению верхней границы области стеклообразования (рис. 1, а, б, в, г).

Несмотря на то, что по всем критериям, оценивающим способность окислов к стеклообразованию (электроотрицательности,

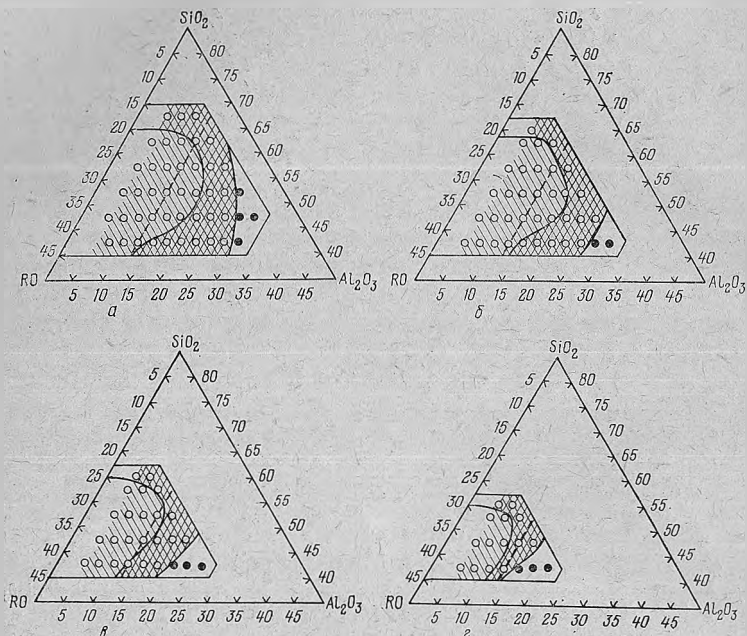


Рис. 2. Области стеклообразования в системе $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ с 15% TiO_2 :

а—5%, BaO ; б—10%, BaO ; в—15%, BaO ; г—20%, BaO .

прочности связи, модифицированного Роусоном критерия Сана, представляющего собой отношение прочности связи к температуре плавления), BaO должен обладать даже несколько более положительным влиянием на стеклообразование, чем SrO , результаты данных исследований свидетельствуют об обратном т. е. о затруднении стеклообразования при увеличении BaO . Очевидно, это обусловлено тем, что в многокомпонентных системах добавка нового компонента не только сдвигает поля устойчивости фаз исходной системы, но и приводит к появлению новых полей устойчивости.

Последнее подтверждает и то обстоятельство, что при увеличении содержания TiO_2 от 12,5 до 15% в составах рассматривае-

мой системы область стеклообразования несколько расширяется (см. рис. 1, 2), хотя для системы $\text{Sr} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ способность к стеклообразованию максимальна в сечении с 12,5% TiO_2 , а в системе $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ — лишь в сечении с 5% TiO_2 [1]. Дальнейшее повышение содержания TiO_2 приводит в обеих системах к сокращению областей стеклообразования.

Можно предположить, что в данной системе эвтектика смещена в сторону стронцийсодержащего соединения, в результате чего стекла легче образуются при преобладании SrO над BaO .

Обращает на себя внимание положение границы стекол, не деформирующихся при кристаллизации при 1200°C (пунктирная линия), левее которой составы деформируются. Во всех сечениях системы эта граница проходит по линии постоянного содержания Al_2O_3 , примерно равного 12,5 мол. %, и положение ее не зависит от размеров областей стеклообразования. Устойчивость стекол к деформации при кристаллизации обусловлена количеством выпадающей кристаллической фазы и скоростью ее формирования. Высокая скорость кристаллизации способствует быстрому образованию каркаса из кристаллов и снижению деформационных свойств при высоких температурах. В исследуемой системе на процессы кристаллизации, по всей вероятности, оказывает влияние соотношение между TiO_2 и Al_2O_3 . При их равном количестве или превышении TiO_2 над Al_2O_3 при кристаллизации формируются более жаропрочные материалы. Это предположение требует, конечно, дальнейшей проверки.

Таким образом, в результате исследований были выявлены области стеклообразующих составов, обладающих удовлетворительными технологическими свойствами.

Установлено, что увеличение количества BaO в изученных стеклах приводит к резкому сокращению областей стеклообразования за счет снижения содержания SiO_2 в стеклообразующих составах. С увеличением содержания BaO поверхность ликвидуса принимает более крутой характер.

В системе $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ способность к стеклообразованию повышается с увеличением TiO_2 от 12,5 до 15 мол. %.