

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ В НЕКОТОРЫХ БЕСЩЕЛОЧНЫХ И МАЛОЩЕЛОЧНЫХ СИСТЕМАХ

### 1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ СТЕКОЛ В СИСТЕМАХ $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{R}_x\text{O}_y$

Система  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  привлекает внимание многих исследователей, работающих в области синтеза и стекол и ситаллов. На основе этой системы получены кордиеритовые ситаллы, обладающие повышенными термостойкостью, химической устойчивостью и другими свойствами [67—69].

Многие ситаллы и стекла, синтезированные на основе системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ , имеют в своем составе в небольших количествах некоторые другие окислы, такие как  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ .

С целью синтеза стекол и ситаллов и выяснения некоторых общих закономерностей стеклообразования нами проведено изучение систем  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{R}_x\text{O}_y$ , где  $\text{R}_x\text{O}_y - \text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Опытные составы находились, таким образом, в системах  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ .

#### Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$

Диаграмма состояния этой системы изучалась рядом исследователей. В наиболее полном виде она опубликована А. Мюном и Э. Ф. Осборном [70]. На рис. 1 показана эта диаграмма, построенная нами для составов, выраженных в мол. %.

Ф. Хюммел и Х. В. Рид [71] в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  при температуре 1500—1700°C синтезировали пять стекол с низким тепловым расширением  $(20,2 - 51,3) \cdot 10^{-7}$  град.<sup>-1</sup>. С. М. Бреховских [72] приводит состав магнезиевого алюмосиликатного стекла, пропускающего ультрафиолетовые лучи и устойчивого против шаров металлов.

Н. Н. Ермоленко и М. С. Король [73] в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$  синтезировали стекла при температуре 1450°C.

Б. Земба [74] проведено изучение свойств стекол этой системы, полученных при 1500°C, составы которых были взяты в поле форстерита вблизи инвариантной точки 1370°C и тройной эвтек-

тиды 1360°C между полями устойчивости форстерита, клиноэнстатита и сапфирина.

С. Гамбарян, А. Батанова и С. Четвериков [75] изучили некоторые свойства стекол этой системы, находящихся в поле кордиерита и граничащих с ним участков.

Нами изучалось стеклообразование, кристаллизационные и некоторые другие свойства стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  в

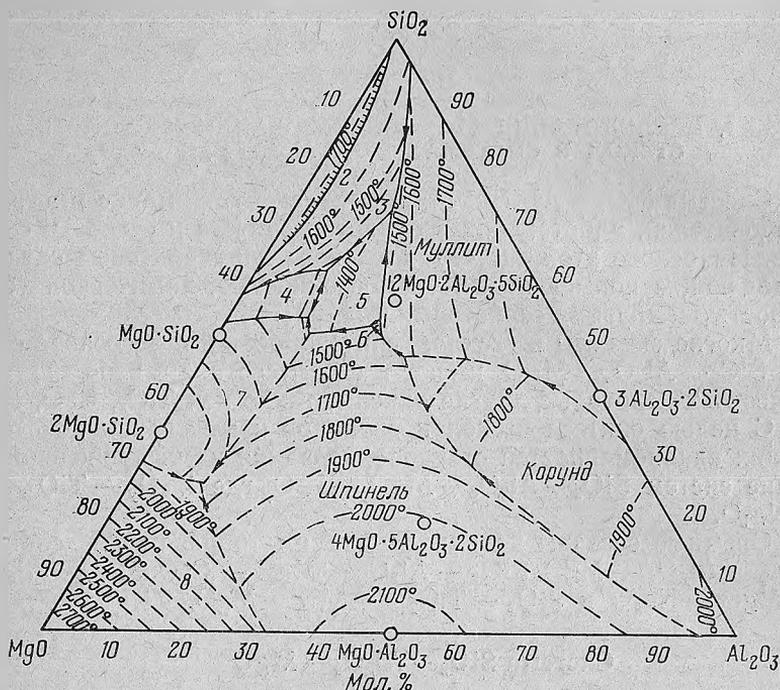


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ , мол. %:  
1— две жидкости; 2— кристаллит; 3— тридимит; 4— клиноэнстатит; 5— кордиерит; 6— сапфирин; 7— форстерит; 8— периклаз.

области полей устойчивости тридимита, клиноэнстатита, кордиерита и сапфирина.

Варка опытных стекол велась при 1450 и 1500°C в течение 1 часа в тиглях емкостью 0,3 л. Кристаллизационная способность изучалась градиентным методом.

Как видно на рис. 2, а, область стеклообразования расположена на диаграмме в районе пограничных линий между полями устойчивости тридимита и кордиерита, клиноэнстатита и кордиерита, форстерита и кордиерита. Температура варки стекол понижается с увеличением в их составе окиси магния.

Синтезированные стекла характеризуются повышенной склонностью к кристаллизации. Температура верхнего предела крис-

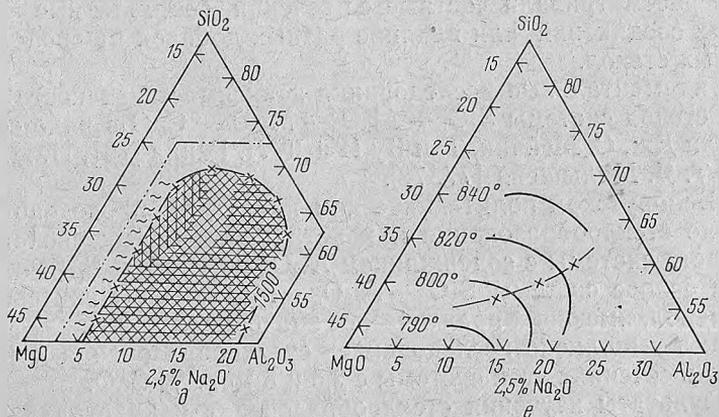
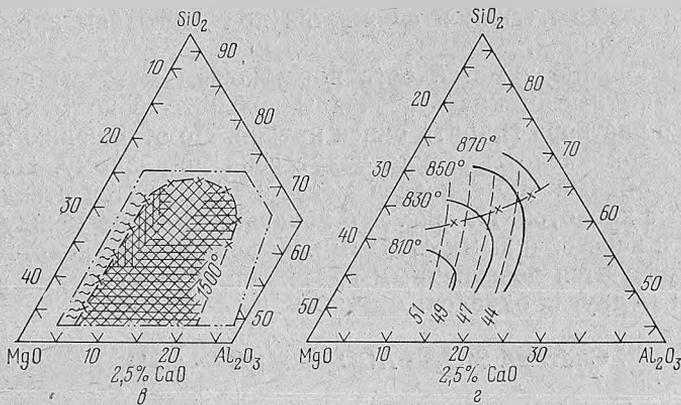
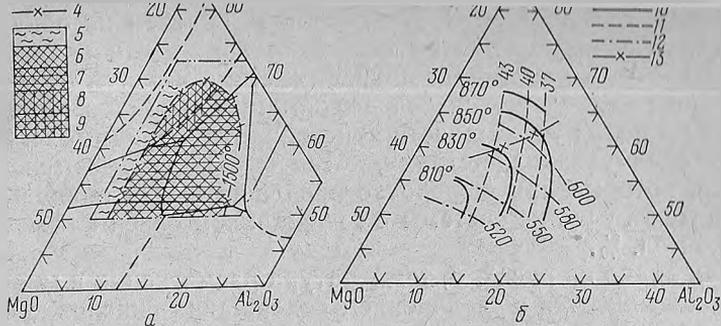


Рис. 2. Диаграммы стеклообразования и свойств стекол систем  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  (а, б),  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  (в, з) и  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O}$  (д, е), мол. %:

1, 2—границы фазовых полей; 3—граница области изученных составов; 4—изотермы стеклообразования; 5—стекла опалесцируют или кристаллизуются при выработке; 6—стекла кристаллизуются в виде поверхностной корки; 7—область объемнокристаллизующихся стекол с деформацией образцов; 8—область стекол, кристаллизующихся без деформации образцов с крупнозернистой структурой; 9—с мелкозернистой структурой; 10—температура размягчения; 11—коэффициент теплового расширения; 12—микротвердость; 13—граница между устойчивыми (потери веса до 1%) и разрушающимися в вискозности стеклами.

таллизации выше 1200°C. В изученной области не обнаружено стекол, устойчивых против кристаллизации или проявляющих поверхностную кристаллизацию. В системе имеется область стекол, кристаллизующихся без деформации образцов. Она расположена в полях устойчивости кристобалита и тридимита. Остальные стекла также кристаллизуются объемно. Имеются также стекла, которые при выработке превращаются в опаловые. Они находятся в участке системы с содержанием окиси алюминия менее 7,5 мол. %.

Как видно на рис. 2, б, температура размягчения и микротвердость повышаются с увеличением содержания окислов кремния и алюминия. Тепловое расширение повышается с увеличением количества окиси магния и снижается под действием кремнезема и окиси алюминия.

Исследование химстойкости порошковым методом показало, что все опытные стекла устойчивы к действию воды и двунормального раствора гидрата окиси натрия. По отношению к действию соляной кислоты стекла ведут себя по-разному. Наряду с кислотостойкими (потери веса менее 1%) имеются стекла, разрушаемые кислотой. На рис. 2, б показана граница между устойчивыми и неустойчивыми стеклами. Устойчивые к кислоте стекла характеризуются повышенным содержанием кремнезема и пониженным — других окислов.

### Система $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$

Изучению этой системы посвящены работы многих авторов, которые рассматривали частные ее сечения, составленные из природных соединений или влияние разных добавок на свойства отдельных стекол.

Фундаментальные исследования зависимости вязкости от состава стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$  в ряде сечений провели Дж. С. Мейчик, Тин Ву И и Д. Л. Ганна [76], И. И. Гулять и Т. Я. Малышева [77, 78].

В Белорусском политехническом институте проведено исследование стеклообразования и кристаллизационных свойств стекла части системы с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 15 мол. % [79—83].

На основе системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$  синтезирован ряд стекол, имеющих практическое значение [84—93].

Нами выполнено исследование стеклообразования и свойств стекол в сечениях этой системы с 2,5 и 5 мол. %  $\text{CaO}$ .

Результаты изучения стеклообразования и кристаллизационных свойств стекол показаны на рис. 2, в.

В этом участке системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ , как и в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ , имеются области опаловых стекол и стекол, которые при кристаллизации превращаются в аморфно-кристаллические материалы без деформации образцов, но в отличие от тройной в четверной системе есть также область стекол,

устойчивых против кристаллизации или кристаллизующихся только в поверхностном слое. Область стеклообразования в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$  с повышением содержания  $\text{CaO}$  расширяется.

Результаты изучения температуры размягчения и кислотоустойкости опытных стекол показаны на рис. 2, г.

Характер зависимостей теплового расширения и кислотоустойчивости стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CaO}$  с 2,5 мол. %  $\text{CaO}$  такой же, как и стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ . Здесь также опытные стекла устойчивы против действия воды и щелочи.

### Система $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—Na}_2\text{O}$

В литературе мы находим лишь отдельные работы, посвященные изучению некоторых сечений или стекол этой системы.

Л. Я. Мазелев и А. И. Зеленский [94] синтезировали и изучили некоторые свойства трех стекол, содержащих 1,5—1,5 весовых частей фтористого кальция. На основе фторсодержащих стекол этой системы получен так называемый румынский стеклофарфор [95].

В настоящем исследовании изучалось стеклообразование и свойства стекол сечения системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—Na}_2\text{O}$  с 2,5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Результаты изучения стеклообразования и свойств опытных стекол показаны на рис. 2, д и 2, е.

457 564  
Введение в систему  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  2,5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  привело к расширению области стеклообразования и снижению температуры размягчения и кристаллизационной способности опытных стекол. В изученном участке составов имеются как области стекол, кристаллизующихся объемно с деформацией и без деформации образцов, а также превращающихся при охлаждении в опаловые белые мелкокристаллические материалы, так и проявляющие поверхностную кристаллизацию. Последние могут служить в качестве основы для разработки составов химически устойчивых стекол с повышенной температурой размягчения.

Все изученные стекла устойчивы к действию воды и щелочи. Потери веса после кипячения порошка в указанных реагентах составляют десятые и сотые доли процента. Здесь также имеются стекла как устойчивые, так и разрушаемые кислотой. На кислотоустойчивость положительное влияние оказывает кремнезем и отрицательное — окислы алюминия, магния и натрия.

### Система $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$

Эта система стала популярной в последнее время в связи с синтезом в ней кордиеритовых ситаллов. В ней находятся и известный американский пирокерам С. Д. Стуки, а также стеклокристаллические материалы, полученные другими авторами.

Анализ литературных данных, опубликованных по синтезу и изучению стекол и ситаллов в системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ , показывает, что систематическое исследование этой системы ранее не проводилось.

Многие работы посвящены изучению влияния двуокиси титана на свойства некоторых стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  или влиянию тепловой обработки на структуру и свойства титаносодержащих магнисвых алюмосиликатных стекол и ситаллов.

В. Г. Чистосердов, Н. А. Шмелева и А. Н. Сердюк [96] изучали влияние окиси титана на свойства стекла состава тройной эвтектики 61,4  $\text{SiO}_2$ ; 18,3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 20,3 вес. %  $\text{MgO}$  и установили, что мелкокристаллическая структура может быть получена при содержании окиси титана не менее, чем 10 %.

М. И. Калинин и Е. В. Подушко [97] показали, что при введении в стекло, по составу отвечающему кордиериту, до 8% окиси титана, наблюдается поверхностная кристаллизация. При увеличении содержания  $\text{TiO}_2$  до 10% кристаллизация начинается при более низкой температуре и становится объемной.

С. И. Сильвестровичем [98] установлено повышение микротвердости стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  при увеличении в них количества окиси титана.

При исследовании стеклообразования и некоторых свойств стекол системы  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  нами рассматривались сечения с постоянным содержанием окиси титана 5 и 10 мол.%. Результаты изучения изображены на рис. 3. Экспериментальные данные показывают, что введение в систему  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  5 и 10 мол. % окиси титана приводит к расширению области стекол, кристаллизующихся без деформации образцов, а также к появлению участка стекол, которые в результате кристаллизации превращаются в мелкокристаллический материал со структурой, характерной для ситаллов. Кроме того, имеется область стекол, которые при охлаждении превращаются в опаловый, белый мелкокристаллический материал. Эти стекла могут представлять интерес для получения белых глухих облицовочных изделий.

Повышение содержания окиси титана до 10 мол. % приводит к расширению области стеклообразования.

Влияние окислов кремния, алюминия и магния на температуру размягчения, тепловое расширение, микротвердость и химическую устойчивость опытных стекол такое же, как и в системе  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ . Повышение содержания окиси титана приводит к снижению температуры размягчения и улучшению химической устойчивости.

Исследование стеклообразования и свойств стекол тройной системы  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  и четверных систем, где в качестве четвертого компонента были взяты  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ , позволяет сделать некоторые обобщающие выводы.

В системах  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—R}_x\text{O}_y$  можно при температуре до 1500°C синтезировать опаловые и прозрачные стекла.

Окиси титана, кальция и натрия оказывают благоприятное влияние на стеклообразование. Эти окислы, а также окись магния способствуют снижению температуры варки стекол.

Температура размягчения изученных стекол рассматриваемых систем повышается с увеличением количества в них окислов

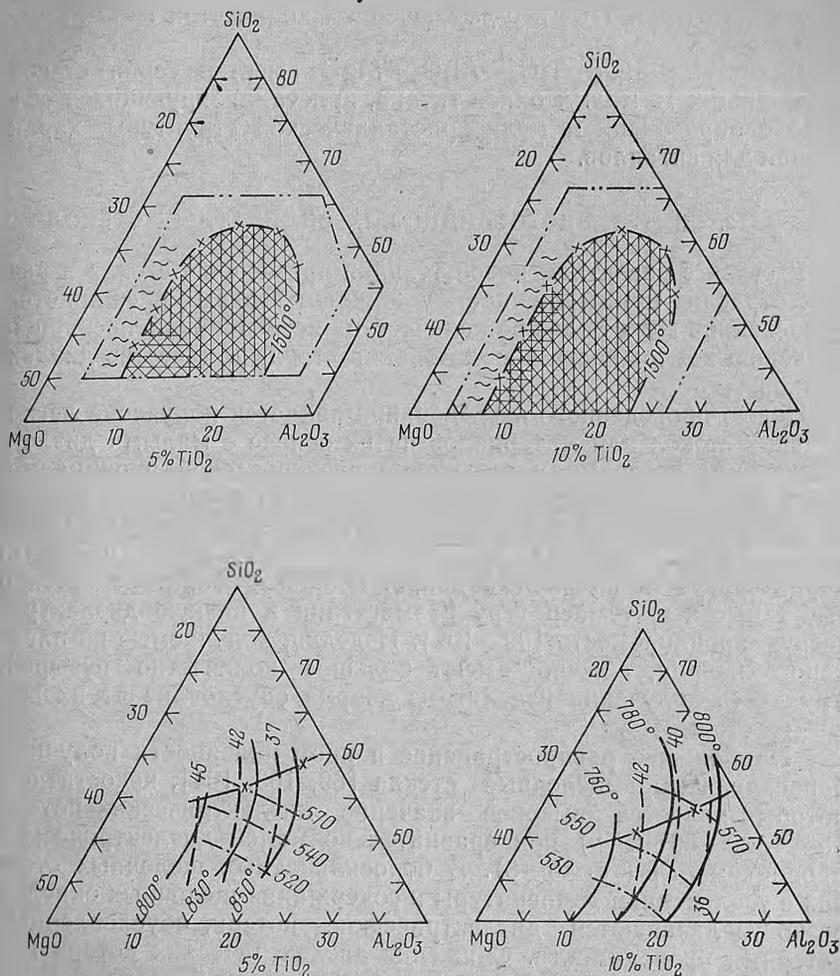


Рис. 3. Диаграмма стеклообразования и свойств стекол системы  $SiO_2-TiO_2-Al_2O_3-MgO$ , мол. %. Обозначения такие же, как на рис. 2.

кремния и алюминия и понижается под действием окислов титана, магния, кальция и натрия. Примерно такое же влияние состава и на микротвердость.

Тепловое расширение в рассматриваемых стеклах повышается под действием окислов натрия, магния и кальция. Окиси кремния и алюминия снижают тепловое расширение.

Стекла в системах  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  и  $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—R}_x\text{O}_y$  в пределах изученных составов устойчивы к действию воды и щелочи. По отношению к кислоте стекла ведут себя поразному. Наряду с устойчивыми имеются стекла, разрушаемые кислотой. Кислотоустойчивость повышается с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  и с уменьшением количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$ .

В системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$  имеется серия стекол, содержащих 10 мол. % окиси титана, кристаллизующихся объемом с образованием мелкокристаллической структуры, характерной для ситаллов.

## 2. СИНТЕЗ МНОГОСВИНЦОВЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

В связи с развитием новой техники применение стекла в разных отраслях промышленности с каждым годом расширяется. В последние годы большое количество исследований посвящено изучению возможности использования стекла в качестве диэлектриков.

Целью проведенного исследования является получение легкоплавких стекол или материалов на их основе с малыми диэлектрическими потерями и высокой диэлектрической проницаемостью. В настоящее время в промышленности в качестве диэлектриков применяют разнообразные стекла. Среди стеклянных диэлектриков наиболее низкими диэлектрическими потерями характеризуется плавленый кварц. Однако кварцевое стекло имеет высокую температуру размягчения и низкую диэлектрическую проницаемость [99—102]. Изделия, получаемые из плавленого кварца, обычно имеют большое количество пузырей. Трудность получения изделий из кварца обуславливает их высокую стоимость.

Наибольшее распространение в промышленности получили боросиликатные щелочные стекла [89, 103, 104], недостатком которых является высокое значение диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta = 20\text{—}60 \cdot 10^{-4}$ ) при сравнительно малой диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 5\text{—}8$ ). В боросиликатных щелочных стеклах с увеличением температуры и содержания щелочных окислов резко увеличиваются диэлектрические потери, обусловленные потерями проводимости. Снижение диэлектрических потерь может быть достигнуто путем введения в состав боросиликатных щелочных стекол тяжелых окислов двухвалентных металлов бария и свинца. Ионы этих окислов затрудняют свободное перемещение в стекле ионов щелочных металлов, что приводит к уменьшению диэлектрических потерь [89, 99, 105].

Широко известные в промышленности керамические диэлектрики изготавливаются на основе минерала рутила и титанатов — соединений двуокиси титана с другими окислами. Диэлектрические характеристики титанатов определяются их кристалличес-

кой структурой, которая в свою очередь зависит от состава и соотношения окислов, а также от температуры получения диэлектриков.

Для получения стекол с более высокими значениями диэлектрической проницаемости в их состав следует вводить ионы, обладающие высокой поляризуемостью. К ним относятся ионы свинца, бария, титана, висмута и др.

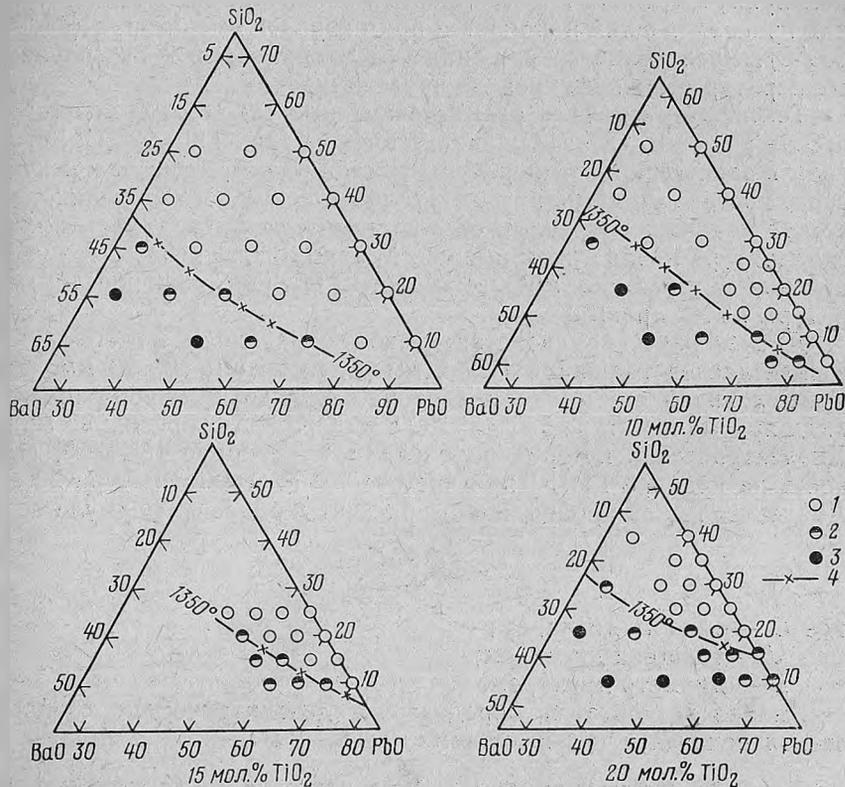


Рис. 4. Результаты изучения стеклообразования в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{BaO}$ - $\text{PbO}$  при температуре  $1350^\circ\text{C}$ :

1—стекло, 2—стекло кристаллизуется при выработке, 3—закристаллизованный расплав, 4—граница области прозрачных стекол.

С целью синтеза стекол с высокими диэлектрическими характеристиками нами была выбрана система  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{BaO}$ - $\text{PbO}$  в области, характеризующейся высоким содержанием свинца. Шихты для варки стекол составлялись из химически чистых материалов. Варку стекол вели в электрической печи в корундовых тиглях емкостью 50 мл при максимальной температуре  $1350^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 30 мин.

Изучение стеклообразования системы  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{BaO}$ - $\text{PbO}$  показало, что в ней имеется область прозрачных некри-

стализирующихся при выработке стекол (рис. 4). Установлено, что повышение содержания окиси титана в системе приводит к уменьшению области прозрачных стекол. Уменьшение области стеклообразования при введении в систему двуокиси титана обусловлено повышением кристаллизационной способности стекол, что приводит к их спонтанной кристаллизации в период выработки.

Определение кристаллизационной способности стекол методом принудительной кристаллизации показало, что во всех стеклах кристаллизация начинается при низких температурах (400—600°C). Увеличение содержания  $\text{SiO}_2$  приводит к повышению температуры нижнего предела кристаллизации.

Температура начала размягчения опытных стекол системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ — $\text{BaO}$ — $\text{PbO}$  находится в пределах 500—600°C. Установить зависимость температуры начала размягчения от химического состава системы нам не удалось потому, что большинство стекол начинает кристаллизоваться при температурах, близких к температуре начала размягчения. Можно лишь указать, что увеличение содержания  $\text{PbO}$  вызывает заметное снижение температуры начала размягчения.

Диэлектрические свойства стекол определяли на образцах в виде дисков толщиной 1,2—2 мм и диаметром 18—20 мм, покрытых проводящим слоем серебра. Вжигание серебра проводили при температуре 520—550°C с выдержкой в течение 30 мин. Диэлектрические потери определяли на приборе ИПП-5, емкость на приборе ГИЕ-1 при частоте  $10^6$  гц и температуре 20°C. Диэлектрическая проницаемость рассчитывалась по формуле

$$\epsilon = \frac{16Cd}{D^2},$$

где  $C$  — емкость диска, см;  
 $d$  — толщина диска, см;  
 $D$  — диаметр диска, см.

Анализ результатов определения диэлектрических свойств стекол показал, что в системе  $\text{SiO}_2$ — $\text{BaO}$ — $\text{PbO}$  с 10, 15 и

**Табл. 1.** Диэлектрические свойства некоторых стекол системы  $\text{SiO}_2$ — $\text{TiO}_2$ — $\text{BaO}$ — $\text{PbO}$  при 20°C и частоте  $10^6$ гц

Номер состава	Стекло		Стеклокристаллический материал	
	$\epsilon$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$	$\epsilon$	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
1/10	22,5	20—25	22,2	12—13,5
19/10	22,5	15—17	22,1	9—11
20/10	21,1	17—19	20,3	10—12
24/10	22,5	15—19	22,4	9—10,5
26/10	20,3	20—28	19,8	11,5—14
1/15	21,2	16,5—20	21,6	10—10,5
4/15	19,8	16—17	20,7	12—12,5
10/15	20,8	17,5—21	20,3	11,5

20 мол. %  $\text{TiO}_2$  имеются стекла с низкими значениями диэлектрических потерь и высокими значениями диэлектрической проницаемости (табл. 1).

Термическая обработка синтезированных стекол оказывает значительное влияние на величину их диэлектрических потерь благодаря изменению их структуры и превращению стекла в стеклокристаллический материал. В зависимости от температуры обработки в стеклах образуется различное количество кристаллической и стекловидной фаз. С повышением температуры обработки, согласно рентгенофазовому анализу, количество кристаллической фазы увеличивается. Рентгенофазовый анализ показывает, что в результате термической обработки выкристаллизовываются различные модификации силикатов свинца и окислы свинца ( $\alpha\text{-PbO}$ ,  $\gamma\text{-PbO}$ ,  $\alpha\text{-PbSiO}_4$  и  $\gamma\text{-PbSiO}_4$ ).

В результате проведенного исследования на основе системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-BaO-PbO}$  разработаны составы стекол с низкими значениями диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta=9\text{-}10\cdot 10^{-4}$ ) и высокими характеристиками диэлектрической проницаемости ( $\epsilon=20\text{-}22$ ).