

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$

Боратные стекла привлекают внимание исследователей по двум основным причинам: во-первых, они обладают высокими электрофизическими свойствами и находят широкое применение в различных областях науки и техники; во-вторых, своеобразное поведение борного ангидрида в стеклах делает интересными их и с научной точки зрения.

Система $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3$ исследовалась нами с целью получения малокомпонентных тугоплавких стекол специального назначения. По литературным данным, тройная алюмоборосиликатная система исследована недостаточно. А.И. Кузнецовым [1] определено оптимальное соотношение окислов SiO_2 , Al_2O_3 и B_2O_3 (5:1:1 соответственно) для получения сравнительно легкоплавкого некристаллизующегося стекла. Однако составы других стекол и их свойства в работе не приводятся. Более детально изучена бинарная система $\text{B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, в которой получены [2] стекла с содержанием SiO_2 от 5 до 98% путем варки в заплавленных платиновых сосудах и выдержки при максимальной температуре порядка сотен часов. Обычными же методами синтеза в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ можно получить стекла [3] с относительно высоким (21,5 ÷ 94,0 мол. %, по анализу) содержанием борного ангидрида, которые характеризуются низкой температурой деформации. Проведенное нами исследование стеклообразования в системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ подтвердило эту точку зрения. Поскольку борный ангидрид, несмотря на очень высокую ($\sim 1650^\circ$) температуру варки стекол, не образует с кремнеземом истинного раствора, сохраняясь в расплаве в виде капель мельчайших коллоидных размеров [4], можно ожидать, что введение окиси алюминия в боросиликатные составы позволит получить более однородные с высокой температурой деформации стекла.

Опытные составы стекол находились в пределах 65–85 мол. % SiO_2 ; 2,5–22,5 мол. % Al_2O_3 и 5–20 мол. % B_2O_3 . Для синтеза стекол применялись кварцевый песок и химические реактивы квалификации "х.ч." и "ч.д.а." Варка стекол производи-

лась в корундизовых тиглях емкостью 100 мл в газовой печи при 1600° (выдержка 5—6 ч). Исследованы стеклообразование, технологические свойства, кристаллизационная способность, температура начала размягчения и коэффициент теплового расширения.

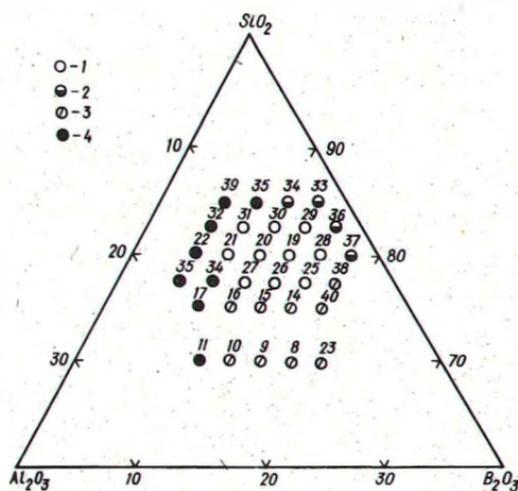


Рис. 1. Составы исследуемых стекол: 1—стекло; 2—стекло с непроваром; 3—опалесценция; 4—спек.

Как показывают результаты исследования (рис. 1), область прозрачных стекол в исследуемой системе ограничивается 77,5—82,5 мол.% SiO_2 ; 5,0—12,5 мол. % Al_2O_3 и 7,5—17,5 мол. % B_2O_3 . При содержании SiO_2 менее 77,5 мол. % получены опаловые стекла, выше 82,5 мол. % — стекла с непроваром и спеки. При указанных температурно-временных условиях варки стекла проварились, но недостаточно осветлились. Составы с повышенным содержанием SiO_2 имели поверхностную корку. Стекла указанной системы обладают вязкостью, которая делает их малопригодными для выработки обычными методами стекольной технологии (кроме прессования).

Кристаллизационная способность стекол исследована методом градиентной кристаллизации в интервале температур 700 — 1300° . Нижний предел видимой кристаллизации опытных стекол находится в интервале 1100 — 1200° , верхний — выше 1300° . Стекла исследуемой системы при низких температурах кристаллизуются в виде опалесценции, которая с повышением температуры переходит в мелкую, сплошную, неполную по всему объему кристаллизацию. Температура деформации всех составов лежит выше температуры начала кристаллизации. В стеклах с повышен-

пым содержанием кремнезема наблюдается слабое повышение температуры начала кристаллизации при увеличении в стекле B_2O_3 взамен Al_2O_3 . При 77,5 мол. % SiO_2 замена Al_2O_3 на B_2O_3 вызывает снижение температуры нижнего предела видимой кристаллизации.

Стекла исследуемой системы характеризуются высокой (920–1000°) температурой начала размягчения. Наблюдается уменьшение температуры начала размягчения при увеличении в составах B_2O_3 взамен Al_2O_3 при постоянном содержании кремнезема.

Коэффициент теплового расширения исследуемых стекол, определенный dilatометрическим методом в интервале 20°–600°, изменяется от $13 \cdot 10^{-7}$ до $20,5 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹. Увеличение в составе стекла B_2O_3 вместо Al_2O_3 при всех концентрациях SiO_2 приводит к снижению коэффициента теплового расширения. По абсолютному значению стекла с повышенным содержанием кремнезема имеют более низкие значения коэффициента теплового расширения.

Анализ экспериментальных данных по изучению влияния состава на стеклообразование и свойства стекол системы SiO_2 – Al_2O_3 – B_2O_3 показывает, что небольшая область стеклообразования в исследуемой системе обусловлена повышенной склонностью этих стекол к расслоению. По Уоррену и Пинкису [5] расслоение в расплаве окислов появляется из-за стремления катионов обеспечить "собственное" окружение из ионов кислорода. Тенденция к расслаиванию усиливается с ростом прочности связи между катионом и кислородом.

В исследуемой алюмоборосиликатной системе стекла обладают меньшей склонностью к расслоению по сравнению с боросиликатными. Введение окиси алюминия в стекла бинарной системы SiO_2 – B_2O_3 , хотя и уменьшило склонность к их расслоению, но не позволило полностью устранить его. Это, видимо, закономерно, так как в исследуемых алюмоборосиликатных стеклах все катионы имеют относительно прочные связи с кислородом. Наблюдающееся расслоение в системе SiO_2 – Al_2O_3 – B_2O_3 может быть устранено путем введения небольших добавок других окислов с более слабыми связями катиона с кислородом.

В изученной системе синтезированы составы стекол с высокой температурой деформации и низким коэффициентом теп-

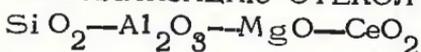
лового расширения. Эти стекла наряду с высокими термическими свойствами являются хорошими диэлектриками. Они могут быть использованы после соответствующей доработки технологических свойств в качестве изоляционных термостойких стекол.

Л и т е р а т у р а

1. Кузнецов А.И. — Стекло. Тр. ин-та стекла. 3. 1968 .
2. Rockett T.J., Foster W.R. -- J.Amer. Ceram. Soc. 1965, N2, 75--80.
3. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. — В справочн.: Свойства стекол и стеклообразующих составов, т. I. Л., 1973, с. 381--388.
4. Жданов С.П.— Докл. АН СССР, 1953, 92 (3), 597--600.
5. Worren B.E., Puncus. -- J.Amer. Ceram. Soc., 23, 10, 301--304.

И.К. Немкович, А.А. Левченя

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



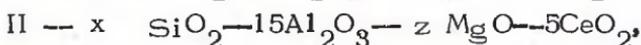
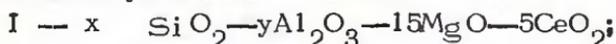
Исследование кристаллизации церийсодержащих стекол представляет определенный интерес для установления общих закономерностей изменения ее в зависимости от состава и условий синтеза. Изучение особенностей кристаллизации дает дополнительные сведения о структуре исходного стекла.

Вопросу исследования влияния двуокиси циркония на кристаллизацию стекол посвящено незначительное количество работ. Это в основном исследования, касающиеся процессов минералообразования в многокомпонентных системах при тепловой обработке с целью получения ситаллов. Согласно [1], двуокись церия в стеклах системы $\text{SiO}_2\text{—CeO}_2\text{—TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO—MgO}$ вызывает появление при кристаллизации церийсодержащей фазы перьерита ($\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2 \cdot 2 \text{TiO}_2$) и изменяет последовательность выпадения кристаллических фаз. По мнению

авторов, введение CeO_2 в стекла исследуемой системы расширяет температурный интервал получения стекол, изменяет фазовый состав продуктов кристаллизации и позволяет получить более мелкозернистую структуру.

В работе [2] изучено влияние небольших (1—5 мол.%) добавок двуокиси церия на процессы минералообразования стекол системы $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$. Установлено, что процессы кристаллизации и минералообразования при содержании CeO_2 в исследуемых стеклах не выше 1 мол. % протекают без видимых изменений структуры стекла. Дальнейшее увеличение концентрации CeO_2 приводит к дифференциации структуры с образованием многочисленных отдельных неоднородностей, а при 5 мол. % CeO_2 создаются условия для одновременной кристаллизации нескольких фаз, в результате чего рост кристаллов ослабляется. Процессу кристаллизации церийсодержащих стекол [2, 3] предшествуют ликвидационные явления с образованием многочисленных капель, в которых кристаллизуется мелкодисперсная CeO_2 , способствуя образованию мелкокристаллической структуры.

В настоящей работе исследовано влияние состава и окислительно-восстановительных условий синтеза на кристаллизацию стекол системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO—CeO}_2$. Изучены стекла двух сечений указанной системы:



где $x = 55\text{—}75$ мол. %; $y = 7,5\text{—}25$ мол. %; $z = 5\text{—}25$ мол. %.

Замена кремнезема окислами алюминия и магния производилась через 2,5 мол. %.

Для синтеза стекол применялись кварцевый песок и химические реактивы марки "х.ч." и "ч.д.а". Окислительная среда создавалась введением в состав шихты 50% MgO в виде перекиси магния ($\text{MgO}_2 \cdot 3 \text{MgO}$), восстановительная — активированным углем. Варка стекол производилась в кварцевых тиглях емкостью 1 л при температуре 1600° (выдержка 3—4 ч). Кристаллизационная способность стекол изучалась градиентным способом в сочетании с дифференциально-термическим и рентгенофазовым анализом. Составы исследуемых стекол на графиках (см. рис. 2—4) даны в определенной последовательности: четные номера — замена SiO_2 на Al_2O_3 , нечетные — SiO_2 на MgO .