

А.М. — В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, 28—34. 10. Штейнберг Ю.Г.— В сб.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, 29—37. 11. Разд. "Кристаллизация как метод изучения строения стекла" Стеклообразное состояние. (Сб.) М.—Л., 1965, 324—410. 12. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1963, 31—38. 13. Калинина А.М., Филипович В.Н. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.—Л., 1965, 124—134. 14. Бобкова Н.М. Докт. дис. Минск, 1969. 15. Бобкова Н.М., Аксенович Л.А. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 4, Минск, 1975. 16. Weyl W.A.,-- Sprechsadl, 1960, N6, 93; (Перевод в сб.: Стекло. М., 1963, 17—45).

О.Г. Городецкая

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛ СИСТЕМЫ $SrO--Al_2O_3--TiO_2--SiO_2$

Настоящая работа посвящена изучению физико-механических, химических и термических свойств стекол системы $SrO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ и на основе этих данных рассматриваются некоторые вопросы, относящиеся к структурной роли отдельных окислов в указанной системе. В работе исследовались: химическая устойчивость, микротвердость, плотность, температура начала размягчения и коэффициент термического расширения в зависимости от химического состава стекла.

Синтез опытных стекол производился путем сплавления шихт, для составления которых в качестве сырьевых материалов использовали обогащенный кварцевый песок и реактивы квалификации "чистый" и "ч.д.а.": Al_2O_3 , TiO_2 и $SrCO_3$.

Стекла варились в газовой печи в кварцевых тиглях при температуре $1500^{\circ}C$ в течение 3 ч. Нами исследованы микротвердость, плотность, коэффициент термического расширения, температура начала размягчения и химическая устойчивость опытных стронцийсодержащих алюмосиликатных стекол.

Микротвердость опытных стекол, обусловленная химическим составом стекла и его структурными особенностями, возрастает с увеличением содержания SiO_2 и TiO_2 и снижением SrO . Окись алюминия оказывает незначительное влияние, вызывая очень слабое увеличение микротвердости (рис. 1). Такое влияние окислов на микротвердость дает основание полагать, что последняя определяется прежде всего состоянием химической связи между входящими в стекло атомами.

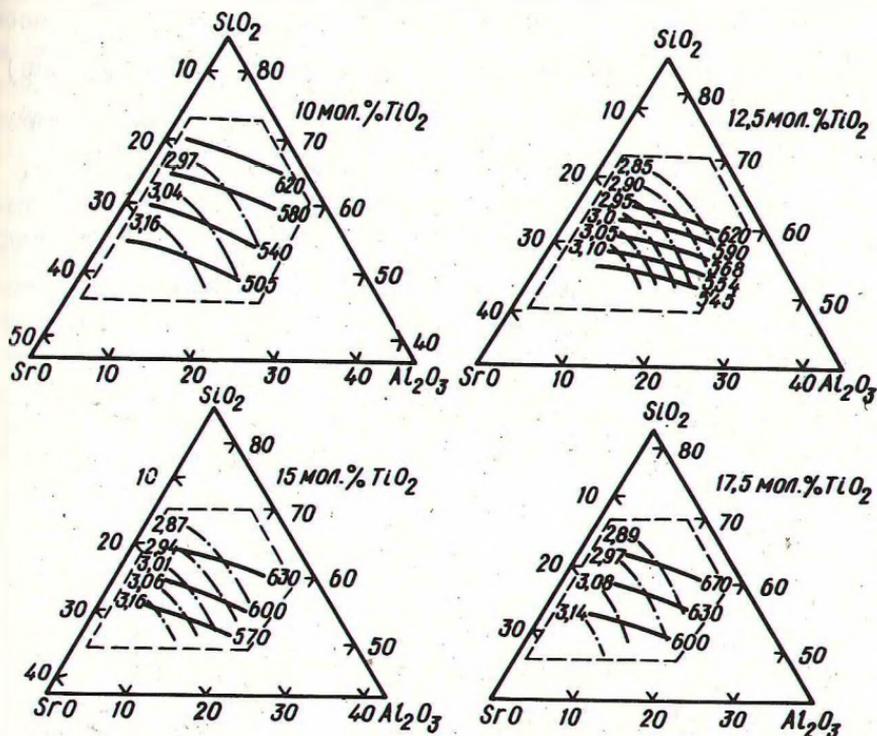


Рис. 1. Физико-механические свойства стекол системы $\text{SrO}--\text{Al}_2\text{O}_3--\text{TiO}_2--\text{SiO}_2$: - - - - область изученных составов; — — микротвердость; — . — — плотность.

Увеличение микротвердости стекол с увеличением содержания SiO_2 и TiO_2 обусловлено увеличением суммарной степени ковалентности связей. Естественно, что стекла с высоким содержанием ионов Sr^{2+} , имеющих более слабые связи $\text{Sr}-\text{O}$ по сравнению с $\text{Si}-\text{O}$ и $\text{Ti}-\text{O}$, будут обладать пониженной микротвердостью.

Плотность опытных стекол возрастает с увеличением содержания SrO и TiO_2 (см. рис. 1). Кремнезем снижает плотность опытных стекол, что легко объяснимо природой этих окислов: атомный вес Sr и Ti (87, 63 и 47,99 соответственно) выше, чем кремния (28,09). Однако зависимость плотности от химического состава в указанной системе не носит аддитивного характера.

Снижение плотности опытных стекол с увеличением в них количества SiO_2 проявляется наиболее ощутимо при относительно небольшом содержании Al_2O_3 (порядка 10—15 мол.%) . В стеклах с большей концентрацией Al_2O_3 увеличение содержания SiO_2 практически не влияет на их плотность. Это, по-видимому, связано со структурными особенностями стекол, содержащих Al_2O_3 . Появление и увеличение содержания алюминия в катионной форме способствует увеличению плотности упаковки структуры стекла и компенсирует разрыхляющее действие SiO_2 .

Измерение коэффициента термического расширения в интервале температур 20—400°С показало, что величина его зависит от характера и соотношения окислов, входящих в состав

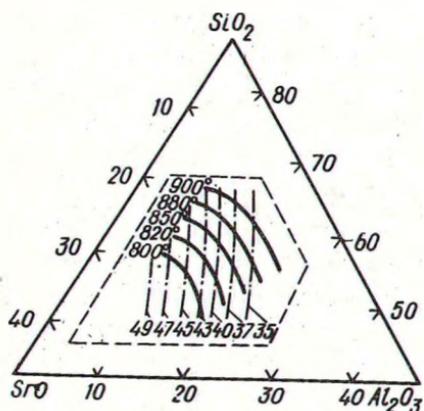


Рис. 2. Термические свойства стекол системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ (12,5 мол. % TiO_2):
 - - - коэффициент термического расширения;
 — — температура начала размягчения.

опытных стекол. Величина радиуса иона определяет его влияние на термическое расширение. Чем крупнее ион и чем слабее его связь с кислородом, тем большее влияние он оказывает на увеличение коэффициента термического расширения стекол.

Многовалентные ионы влияют значительно слабее, что объясняется более сильным притяжением между катионом и

ном кислорода [1]. Как видно из рис. 2, повышение содержания Al_2O_3 в составах опытных стекол снижает коэффициент термического расширения; SrO вызывает увеличение α , что характерно для элементов с большим ионным радиусом, высоким координационным числом и относительно небольшим зарядом ядра.

Сравнительно небольшой коэффициент термического расширения опытных стекол позволяет ожидать повышенных значений термостойкости. С этой точки зрения исследуемые стекла представляют интерес как термостойкие с высокой температурой размягчения. Последняя имеет довольно высокие значения ($800-900^\circ C$) и зависит от химического состава стекла, возрастая с увеличением в нем содержания SiO_2 и Al_2O_3 (при постоянном количестве TiO_2). Окись стронция оказывает обратное действие, снижая температуру начала размягчения по мере увеличения содержания ее в составах опытных стекол. Рост температуры начала размягчения (T_f) с увеличением концентрации SiO_2 и Al_2O_3 (при постоянном TiO_2) и снижение ее при повышении содержания SrO находится в зависимости от прочности связей между ионами. Окислы SiO_2 и Al_2O_3 имеют высокий процент ковалентной связи, с повышением их содержания в составах опытных стекол растет прочность структуры стекла в целом, а также температура размягчения.

Кроме того, с повышением содержания SiO_2 возрастает степень полимеризации структурного каркаса из тетраэдров $[SiO_4]$, что также способствует повышению стойкости стекла к воздействию повышенных температур.

Проведенное исследование зависимости свойств опытных стекол системы $SrO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ от их химического состава дало возможность установить высокую химическую устойчивость стекол к водным и щелочным растворам. При этом определяющим фактором в повышении стойкости против действия щелочей является увеличение в составах стекол концентрации SrO и снижение SiO_2 . Кислотоустойчивость опытных стекол снижает SrO и Al_2O_3 . Увеличение содержания SiO_2 способствует повышению устойчивости стекол к действию кислот (рис. 3).

Результаты проведенного исследования зависимости физико-механических свойств стекол от их химического состава позволили установить, что свойства стекол определяются не только характеристиками катионов, входящих в состав стекла (величиной радиуса катиона, его зарядом, строением внешней электронной оболочки и координационным числом катионов относительно кислорода), но и структурными особенностями сетки стекла.

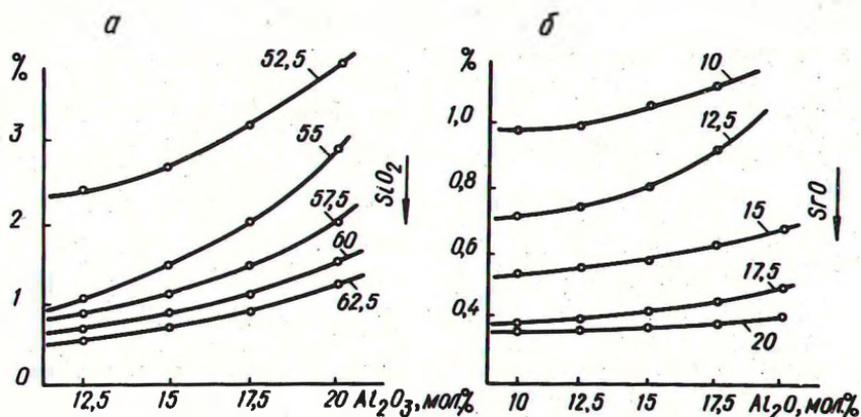


Рис. 3. Химические свойства стекол системы SrO--Al₂O₃--TiO₂--SiO₂ (12,5 мол. % TiO₂): а--кислотоустойчивость; б--щелочестойчивость (по оси ординат потери веса, %)

Высокая степень ковалентности связей с кислородом катионов Si⁴⁺, Ti⁴⁺, большая величина электроотрицательности их способствуют повышению микротвердости, температуры начала размягчения, кислотоустойчивости и снижению коэффициента термического расширения и щелочестойчивости. Наиболее прочным в алмосиликатных стеклах являются связи между ионами-сеткообразователями и кислородом [2]. Ионы-модификаторы, к числу которых относится стронций, обладают значительно менее прочной связью с кислородом. Увеличение содержания ионов стронция обуславливает ослабление структуры исследуемых стекол в целом. Следовательно, они в наибольшей степени влияют на снижение микротвердости, температуры начала размягчения, кислотоустойчивости, а также увеличение коэффициента термического расширения и щелочестойчивости опытных стекол.

Однако зависимость свойств стекол от состава не является строго аддитивной. Отклонение от аддитивности обусловлено изменением структурной роли отдельных окислов в стекле с изменением их содержания.

Необходимо отметить, что опытные стекла обладают довольно высокой кислотоустойчивостью. Подобное обстоятельство, по нашему мнению, объясняется не только наличием довольно значительных количеств SiO_2 , но и тем, что основная часть алюминия находится в анионной форме.

Структурные исследования опытных стекол показали, что большая часть алюминия тетраэдрически координирована, прочно закреплена в решетке стекла и экранирована кремнекислородными тетраэдрами в отличие от октаэдрически координированного алюминия, который не встраивается в общий кремнекислородный каркас. Поэтому растворы кислот, избирательно действующие на различно координированные ионы алюминия, сильно разрушают стекло с высоким содержанием Al_2O_3 , где имеет место накопление групп $[\text{AlO}_6]$.

На основании проведенных исследований синтезирован ряд бесщелочных стронцийсодержащих стекол, устойчивых против кристаллизации, обладающих повышенными показателями физико-механических и термических характеристик, химически устойчивых к действию воды, щелочей, кислот. Указанные стекла могут быть рекомендованы в качестве химически устойчивых с повышенной термостойкостью и температурой размягчения.

Л и т е р а т у р а

1. Сакка С., Тасиро М.— "Ёрэ кёкаусу", 1961, т.69, N 478/4, с. 109--118, поп. N 37150/3.
2. Stevels I.M. "Progress in the theory of the physical properties of glass", 1948, N 4.

С.П. Ржевская, С.Е. Баранцева

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2(\text{R}_2\text{O}_3)$

Силикатные системы, содержащие двуокись титана, входят в число основных для получения стеклокристаллических мате-