

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В СИСТЕМЕ
 $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

В последние годы проводятся многочисленные исследования, направленные на практическое использование явлений ликвации в стеклах с целью получения на основе ликвирующих стекол стеклокристаллических материалов, и для самостоятельного применения ликвации как средства управления оптическими и физико-химическими свойствами стекол.

Значительный интерес представляет возможность получения глушенных или молочных стекол различного назначения на основе регулируемой ликвации [1 - 3].

Работы последних лет показали, что ликвационные явления в стеклах распространены значительно шире, чем это предполагалось ранее. Области ликвации обнаружены в двойных системах: $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$; $\text{MgO} - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{SiO}_2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{SrO} - \text{SiO}_2$; $\text{BaO} - \text{SiO}_2$; $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$ [4 - 9], в целом ряде тройных и многокомпонентных систем [10 - 13]. Однако в более сложных из них явления ликвации изучены сравнительно слабо, за исключением системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2$. Вместе с тем именно сложные системы представляют наибольший практический интерес.

Одной из таковых и является система $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$. В ней установлена чрезвычайно узкая область стабильной ликвации, прилегающая к стороне $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ и не выходящая за пределы 3% Na_2O . Составы, попадающие в эту область, фактически не имеют практического значения, так как отвечают очень высоким температурам плавления (свыше 1600°C) и по существу соответствуют двухкомпонентной системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2$.

Значительный интерес должна представлять область метастабильной ликвации, которая охватывает составы с более низкой температурой плавления. Область метастабильной ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ была изучена Дж. Хаммелем [14]. Он построил по экспериментальным данным объемную модель области метастабильной ликвации в пределах температур $600 - 1200^\circ\text{C}$. Д. Барнет и Р. Дуглас [15] установили положение изотерм метастабильной ликвации на диаграмме состояния системы. Результаты обеих работ в общем согласуются между собой. Однако, по данным Дж. Хаммела, область метастабильной ликвации несколько шире (в сторону увеличения Na_2O), чем это следует из работы Д. Барнета и Р. Дугласа.

В соответствии с этими работами ликвирующие стекла в данной системе могут быть получены с содержанием Na_2O 10 – 18 мол. % и более, что уже соответствует составам с удовлетворительными технологическими свойствами.

Нами были изучены области стеклообразования и ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ в пределах составов 60 – 85 SiO_2 ; 15 – 40 CaO и 0 – 10 мол. % Na_2O , а также исследованы изменения области стеклообразования и ликвации при введении в составы изучаемой тройной системы постоянных количеств B_2O_3 и Al_2O_3 (по 2,5 мол. %). Добавка Al_2O_3 предусматривалась с целью улучшения технологических свойств стекол и повышения их химической устойчивости. Предполагалось, что B_2O_3 , вводимый в виде бората кальция, будет способствовать усилению ликвационных явлений в присутствии Na_2O и SiO_2 , частично компенсируя гомогенизирующее влияние Al_2O_3 , и улучшению процессов стеклообразования.

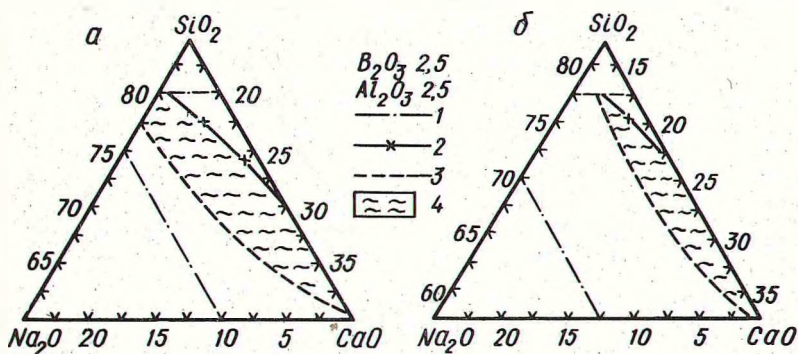


Рис. 1. Стеклообразование системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$: а—система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, б—система $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, с добавками B_2O_3 и Al_2O_3 1—область изученных составов, 2—граница стеклообразования при 1450°C , 3—граница опаловых стекол, 4—область опаловых стекол.

Шихты опытных стекол готовились из химически чистых компонентов Al_2O_3 , CaCO_3 , Na_2CO_3 , бората кальция и обогащенного кварцевого песка. Синтез стекол производился в газовой печи в корундизовых тиглях емкостью 100 см³ при максимальной температуре 1450°C с выдержкой в течение 1 ч.

Стекла вырабатывались путем выливания на металлическую плиту при естественном охлаждении на воздухе.

На рис. 1, а представлены результаты исследования стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$.

В части системы с содержанием менее 10 мол.% Na_2O образуется обширная область стекол, ограниченная лишь изотермой стеклообразования (1450°C) при высоких содержаниях SiO_2 . Значительная часть стекол опалесцирует. Наличие этой области можно объяснить ликвационными явлениями, характерными для стекол данной системы, так как они располагаются на диаграмме состояния тройной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ вблизи поля ликвации [16].

Граница ликвирующих стекол ограничивается 7,5 мол.% Na_2O и 38 мол.% CaO . Если сравнить положение установленной гра-

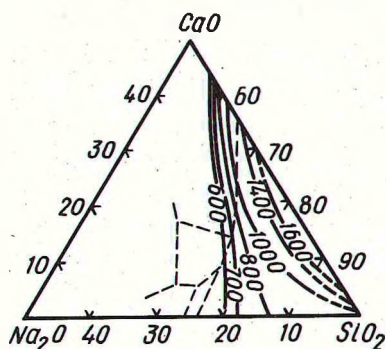


Рис. 2. Изотермы метастабильной ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ по данным Д. Барнета и Р. Дугласа [15].

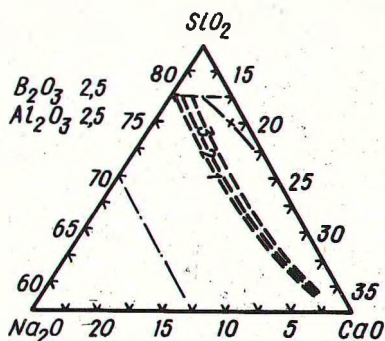


Рис. 3. Изотермы ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ с добавками B_2O_3 и Al_2O_3 : 1— 900°C , 1 ч; 2— 1000°C , 1 ч; 3—без термообработки. Условные обозначения те же, что на рис. 1.

ницы ликвации, полученной нами при резком охлаждении расплавов от 1450°C , с изотермами метастабильной ликвации по данным Д. Барнета и Р. Дугласа (рис. 2), то становится очевидным, что эта граница располагается между изотермами 1400°C и 1000°C . По-видимому, такое положение границы ликвации можно объяснить тем, что при экспериментальных условиях

охлаждения отливок стекла весом 100 – 150 г процессы метастабильной ликвации в исследуемых стеклах протекают с заметной скоростью и поэтому полученные данные соответствуют изотерме порядка 1200°С, а не 1450°С (температура, от которой осуществлялось резкое охлаждение).

При введении в систему $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ 2,5 мол. % B_2O_3 и Al_2O_3 (рис. 1, б) область стеклообразования расширяется, смещаясь в сторону более низких содержаний CaO . Область же опаловых стекол сужается, сдвигаясь в направлении меньших содержаний Na_2O . Технологические свойства стекол при этом существенно улучшаются.

Сужение ликвационной области обусловлено прежде всего гомогенизирующим действием Al_2O_3 , проявляющимся несмотря на введение B_2O_3 .

Для исследования ликвационных явлений были выбраны 56 составов в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, находящихся в области опаловых стекол, а также вблизи нее.

Исследуемые составы стекла варились в газовой печи в корундизовых тиглях емкостью 100 см³ при максимальной температуре 1450°С и выдержке 1 – 1,5 ч. Затем тигли со стеклом извлекали из печи и выливали на холодную плиту. Небольшие кусочки опалесцирующих и прозрачных стекол подвергали термообработке в силитовой печи по следующим режимам: 900°С – 30 мин; 900°С – 1 ч; 900°С – 3 ч; 1000°С – 30 мин; 1000°С – 1 ч; 1100°С – 30 мин.

Термообработка при 900°С в течение 30 мин и 1 ч (результаты одинаковы) (рис. 3) приводит к некоторому расширению области метастабильной ликвации. Однако и после термообработки стекол эта область остается более узкой, чем в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ без добавок. Следовательно, несмотря на то что B_2O_3 и Al_2O_3 должна способствовать усилению ликвационных явлений в присутствии Na_2O и SiO_2 , в присутствии Al_2O_3 эта возможность не проявляется. Действие Al_2O_3 как гомогенизатора оказывается более активным.

Изотерма метастабильной ликвации при 1000°С занимает промежуточное положение между изотермами для закаленных стекол и обработанных при 900°С. Установить изотерму при 1100°С практически не представляется возможным, так как при этой температуре большинство стекол закристаллизовывается.

В общем следует отметить, что термообработка закаленных опытных стекол приводит к незначительному смещению изотерм ликвации, гораздо меньшему, чем в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} -$

SiO_2 без добавок Al_2O_3 и B_2O_3 . Это может быть объяснено тем, что введение B_2O_3 оказывает заметное влияние на снижение вязкости расплавов. Поэтому явления раслаивания протекают при охлаждении с большей скоростью (активнее идет диффузия в расплаве) и последующая термообработка вносит лишь незначительные коррективы. Этот факт имеет существенное практическое значение, так как у указанных стекол ликвидационная структура в меньшей степени будет определяться режимами выработки и отжига, т.е. их тепловым прошлым.

Л и т е р а т у р а

1. Богданова Г.С., Антонова С.Л., Раевская Е.И., Кисляк В.И. - "Стекло и керамика", 1974, №2, 6. 2. Патент США № 3645711. 3. Бондарев К.Т. и др. Стекло. Тр. ГИС.М., 1972, № 3. 4. Аверьянов В.И., Порай-Кошиц Е.А. - В сб.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М. - Л., 1965, 76 - 100. 5. Андреев Н.С., Гоганов Д.А., Порай-Кошиц Е.А., Соколов Ю.Г. - В сб.: Стеклообразное состояние. Катализируемая кристаллизация стекла, вып. 1. М. - Л., 1963, 46 - 53. 6. Ольшанский Я.И. Докл. АН СССР, 1951, 76, 1, 93 - 96. 7. Галахов Ф.Я. Стеклообразные системы и новые материалы на основе стекла, т. 3., вып. 4. Тр. Всесоюз. совещ. Минск, 1962, 100 - 103. 8. Галахов Ф.Я. - В сб.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М. - Л., 1965, 110 - 120. 9. Charles R.J., Wagstaff F.E. - Journ. Amer. Ceram. Soc., 51, 16, 1968. 10. Greig J.W. - Amer. Journ. Sci 1927, 13, 73 - 74. 11. Галахов Ф.Я., Алексеева О.С. - Неорганические материалы, т. 1У, 1968, № 12, 2161 - 2165. 12. Варшал Б.Г., Вайсфельд Н.М., Кешишян Т.Н., Малаховская Н.Н., Наумкин А.П. - Неорганические материалы, т. У1, № 8, 1970, 1494. 13. Молчанова О.С. - В сб.: Строение стекла. М. - Л., 1955, 141 - 144. 14. Hammel J.J. Journ. Chem. Phys., 1967, 46, 2234. 15. Burnett D.G. and Douglas. - Phys. Chem. Glasses, 1970, 11 (5), 125. 16. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В. В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. - В справочн.: Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, вып. 3. Л., 1972, 22.