

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ФОСФОРНОГО
И БОРНОГО АНГИДРИДОВ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ
ИСХОДНЫХ И ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ СТЕКОЛ
СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O}$

В литературе имеются обширные сведения о структурных особенностях фосфорного и борного ангидридов, их влиянии на структуру, физико-химические и технологические свойства стекол различных систем.

Фосфорный ангидрид вводится в составы стекол как компонент, облегчающий процессы стекловарения [1 - 2], а также в качестве стимулятора кристаллизации [3, 4, 10, 11]. Повышенная склонность к стеклообразованию фосфорсодержащих составов объясняется [1 - 2] образованием в них трехмерной решетки из тетраэдров PO_4 . В структуре кристаллизующихся стекол роль фосфора сводится к усилению подвижности ионов и процессов микрорасплаивания [3 - 4].

Окись бора является ценным компонентом при синтезе технологичных, устойчивых к кристаллизации стекол [5 - 8, 12 - 13].

Настоящая работа посвящена изучению влияния небольших добавок фосфорного и борного ангидридов на стеклообразование, кристаллизационные свойства, а также коэффициент теплового расширения, температуру деформации и структуру закристаллизованных материалов системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O}$.

Добавки вводились в составы стекол в количестве 0,5 - 3 молей на 100 молей основного стекла. Фосфорный ангидрид вводился через двух- и трехзамещенные фосфорнокислые аммонийные соли, окись бора - борной кислотой.

Варка опытных стекол осуществлялась в корундовых тиглях емкостью 0,05 л при температуре 1600 в течение 2 ч. Сваренные стекла подвергались градиентной кристаллизации с последующим изучением их структуры, фазового состава и свойств.

Результаты экспериментальных исследований показали, что введение 0,5 - 3 молей P_2O_5 не оказывает заметного влияния на процессы стекловарения опытных стекол. Окись бора способствует ускорению процессов получения и гомогенизации стекломассы. При одинаковых с фосфорсодержащими стеклами условиях варки борсодержащие стекла отмечались лучшей провариваемостью и более низкой вязкостью.

С введением окиси бора полностью исчезает также опалесценция образцов, которая имела место при введении других добавок. Г. Роусон [8, 13] предполагает, что затруднения при кристаллизации борсодержащих стекол связаны с аномально высокой величиной отношения прочности связи к температуре плавления. По К.Х. Сану [9], чем прочнее связь, тем медленнее происходит процесс перегруппировки в структуре стекла и тем устойчивее стекло.

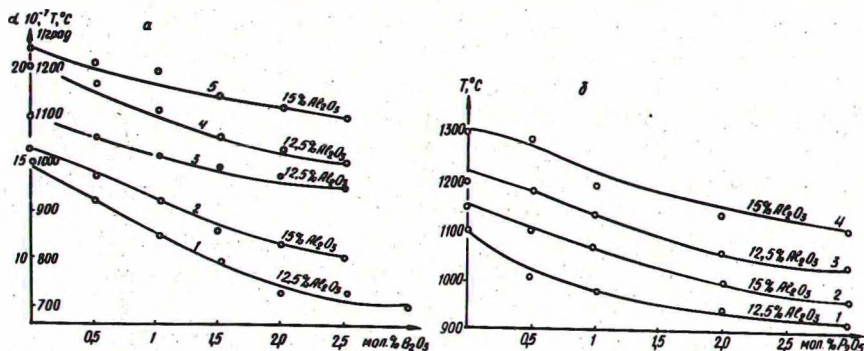


Рис. 1. Зависимость температуры нижнего предела объемной кристаллизации (1, 2), коэффициента теплового расширения (3) и температуры деформации (4, 5) закристаллизованных стекол от добавок борного (а) и фосфорного (б) ангидридов.

Анализ результатов кристаллизации опытных стекол показывает, что при введении в их составы 0,5–3 молей B_2O_3 и P_2O_5 происходит смещение температуры нижнего предела объемной мелкозернистой структуры в низкотемпературную область (рис. 1). Температура начала деформации по мере увеличения содержания добавок также значительно снижается, по-видимому, в связи с понижением вязкости опытных стекол. Продукты кристаллизации при этом характеризуются усиливающимся стекловидным блеском на поверхности и более тонкодисперсной структурой в глубине образцов.

Фазовый состав термообработанных образцов независимо от природы вводимой добавки представлен основной кристаллической фазой – алюмосиликатом лития.

Рентгеновский спектр формирующегося алюмосиликата приближается к спектру природного петалита, подвергнутого тепловой обработке выше $900^\circ C$ [14] и поэтому имеющего структуру β -сподумена.

В качестве сопутствующей фазы независимо от добавок формируется в небольшом количестве цинковая шпинель – ганит.

Электронно-микроскопические исследования структуры исходных стекол (рис. 2) показывают, что опытные стекла, как содержащие добавки, так и без них, имеют микронеоднородную структуру, похожую на ликвационную. С увеличением содержания фосфорного ангидрида в составах стекол на микрофотографиях наблюдается значительное увеличение количества каплевидных микробразований. По-видимому, фосфор активизирует ликвационные процессы в опытных стеклах. Согласно работам Павлушкина Н.М. и др. [10 - 11], разделение на две жидкие фазы происходит вследствие встраивания фосфора в стеклообразную сетку, что создает условия для разрыва связей $Si - O - Si$, поскольку требования электронейтральности определяют двойную связь фосфора с кислородом.

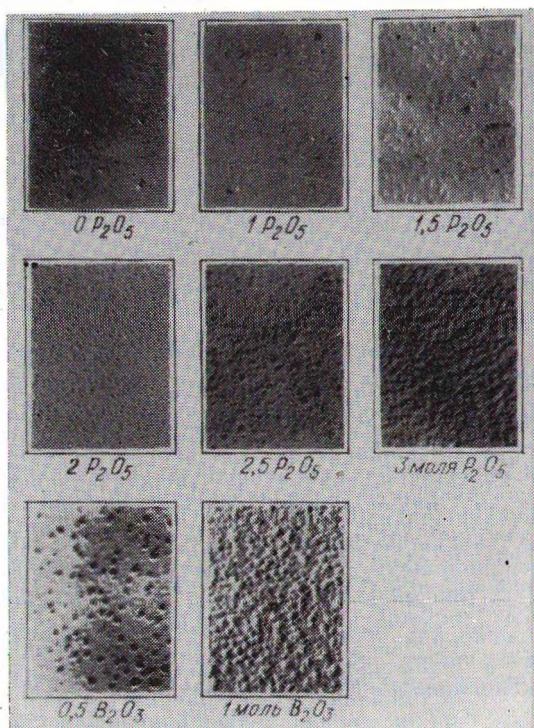


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол с добавками фосфорного и борного ангидридов.

Микроструктура борсодержащих стекол при увеличении содержания B_2O_3 (см. рис. 2) также характеризуется возрастанием количества микронеоднородностей ликвационного характера.

На формирование в стекле мелкокристаллической, без деформации образцов, структуры оказывает также влияние и окись алюминия. Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации Al_2O_3 температура нижнего предела объемной кристаллизации значительно повышается (кр. 1 - 2), возрастает и температура начала деформации закристаллизованных образцов (кр. 4-5). Окись алюминия способствует увеличению вязкости стекла, что приводит к снижению подвижности в нем ионов и замедлению процессов их перегруппировки до положения, соответствующего кристаллическому.

Изучение влияния добавок борного ангидрида на коэффициент теплового расширения закристаллизованных образцов показало (см. рис. 1), что его величина зависит от количественного содержания добавок. Абсолютные значения коэффициента теплового расширения образцов без добавок находятся в пределах $(18-20) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$. Увеличение содержания борного ангидрида до 2,5 молей приводит к снижению коэффициента теплового расширения закристаллизованных образцов до $14 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

Рентгенофазовый анализ показывает, что бор полностью остается в стекловидной фазе. Предполагается, что бор способствует снижению коэффициента теплового расширения стекловидной прослойки, которая, очевидно, также оказывает влияние на КТР образца. Кроме того, в присутствии борного ангидрида замедляются процессы перегруппировок в алюмосиликатах лития, заканчивающихся переходом закономерно образующихся низкотемпературных метастабильных модификаций [15] в высокотемпературную стабильную форму. В результате неполных фазовых переходов в кристаллической фазе может частично остаться низкотемпературный алюмосиликат лития, имеющий структуру эвкриптита, и низкий (отрицательный) КТР, который вносит свой вклад в общий КТР образца, понижая его значения. Некоторым подтверждением наличия эвкриптитоподобного алюмосиликата может служить отклонение линий рентгеновского спектра в сторону больших углов от характерных для кристаллических фаз петалита и β -сподумена ($d = 3,86; 3,45; 3,13; 2,28; 2,10; 1,92; 1,86$).

Таким образом, проведенное исследование позволило установить роль и эффективность влияния каждой добавки на свой-ства и структуру исходных и закристаллизованных стекол системы $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - ZnO - Li_2O$.

Установлено, что влияние 0,5–3 молей борного ангидрида является более эффективным, чем тех же концентраций фосфорного.

Борный ангидрид оказывает существенное положительное воздействие на варочно-выработочные свойства стекол, способствует измельчению структуры и понижению КТР закристаллизованных образцов.

Л и т е р а т у р а

1. Krishna M., Smith M., Westman A. - J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 44, 3, 97–105.
2. Murthy M.K., Westman A.E.R. - Amer. Ceram. Soc. 1962, 45, 401–407.
3. Hing P., McMillan P.W. - J. Mater. Sci., 1973, 8, 3, 340–348.
4. Solaculus S., Balta P., Jitiann G. - "Pev. roum. chim.", 1970, 15, 6, 957–964.
5. Fajans K., Barber S.W. - J. Amer. Ceram. Soc., 1952, 74, 2761.
6. Fajans K., Kreide N.J. - J. Amer. Ceram. Soc., 1948, 31, 105.
7. Mackenzie J.D., Claussen W.F. - J. Amer. Ceram. Soc., 1961, 44, 79.
8. Rawson H. - "Proceedings IV International Congress on Glass, Paris", Imprimerie Chaix. Paris, 1956, 52.
9. Sun K. H. - J. Amer. Ceram. Soc., 1947, 30, 277.
10. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
11. Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966.
12. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967.
13. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. Перев. с англ. М., 1970, 103–123.
14. Михеев В.И. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
15. Алексеев А.Г. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч. I и II. М., 1964.

Е.Ф. Карпович

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{ZnO}$

В литературе имеется информация, посвященная изучению влияния тепловой обработки на свойства и структуру стекол частной системы $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ [1–3], системы $\text{SiO}_2 -$