

Н.Н. Ермоленко, Е.Ф. Карпович,
Л.Г. Ясинский, А.М. Науменко

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Стекло является незаменимым материалом в производстве прозрачных термостойких изделий для авиационной, химической радиотехнической и электронной промышленности.

Довольно перспективной с точки зрения получения стекол с низким коэффициентом термического расширения является система $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Эту систему изучали ряд исследователей (1, 10, 11). Ф. Хаммель и Н. Рейд [10] исследовали тепловое расширение стекол этой системы и установили, что коэффициент теплового расширения находится в пределах $20 \div 51,5 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹.

Б. Земба [11] в тройной системе $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ получил стекла с температурой размягчения 700-900°С, коэффициентом линейного расширения $30 \cdot 10^{-7}\text{-}60 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, хорошей термоустойчивостью (100-240°С) и химической устойчивостью.

Ряд практических составов стекол разработан в щелочноземельных алюмосиликатных системах. Авторы отмечают низкий коэффициент теплового расширения, высокую жаростойкость полученных стекол [2-3]. Стекла с низким коэффициентом теплового расширения получены в медьсодержащих алюмосиликатных системах [4-5].

Исследование теплового расширения стекол системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ в сечениях с постоянным содержанием B_2O_3 10 и 15 мол.% показало, что в ней имеются обширные области стекол с низким коэффициентом теплового расширения ($37 \div 54 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹) [6].

В этой статье приводятся данные по стеклообразованию и кристаллизационным свойствам стекол в системе $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-MgO-SrO}$. Эта система ранее не исследовалась.

При проведении исследования был применен метод построения диаграмм многокомпонентных систем [7], основанный на изображении сечений многомерных фигур, изображающих систе-

мы в многомерном пространстве гиперплоскостями с заданным процентным содержанием одного или более компонентов.

В качестве сырьевых материалов при синтезе новых стекол применялись обогащенный кварцевый песок Лоевского месторождения и чистые реактивы "ч.д.а." или "ч".

Экспериментальные стекла получили сплавлением шихт в корундизовых тиглях емкостью 0,05 и 0,1 л в газовой пламенной печи. Максимальная температура варки 1600°C , время выдержки при этой температуре - 4 ч. При выработке стекломасса отливалась на холодную стальную плиту. Оценка варочных свойств производилась по следующим категориям: стекло, стекло с непроваром, стекло опаловое, остеклованная масса, спек.

Кристаллизационная способность стекол исследовалась методом градиентной кристаллизации, предложенным И.Ф. Пономаревым [8], в интервале температур $600-1400^{\circ}\text{C}$.

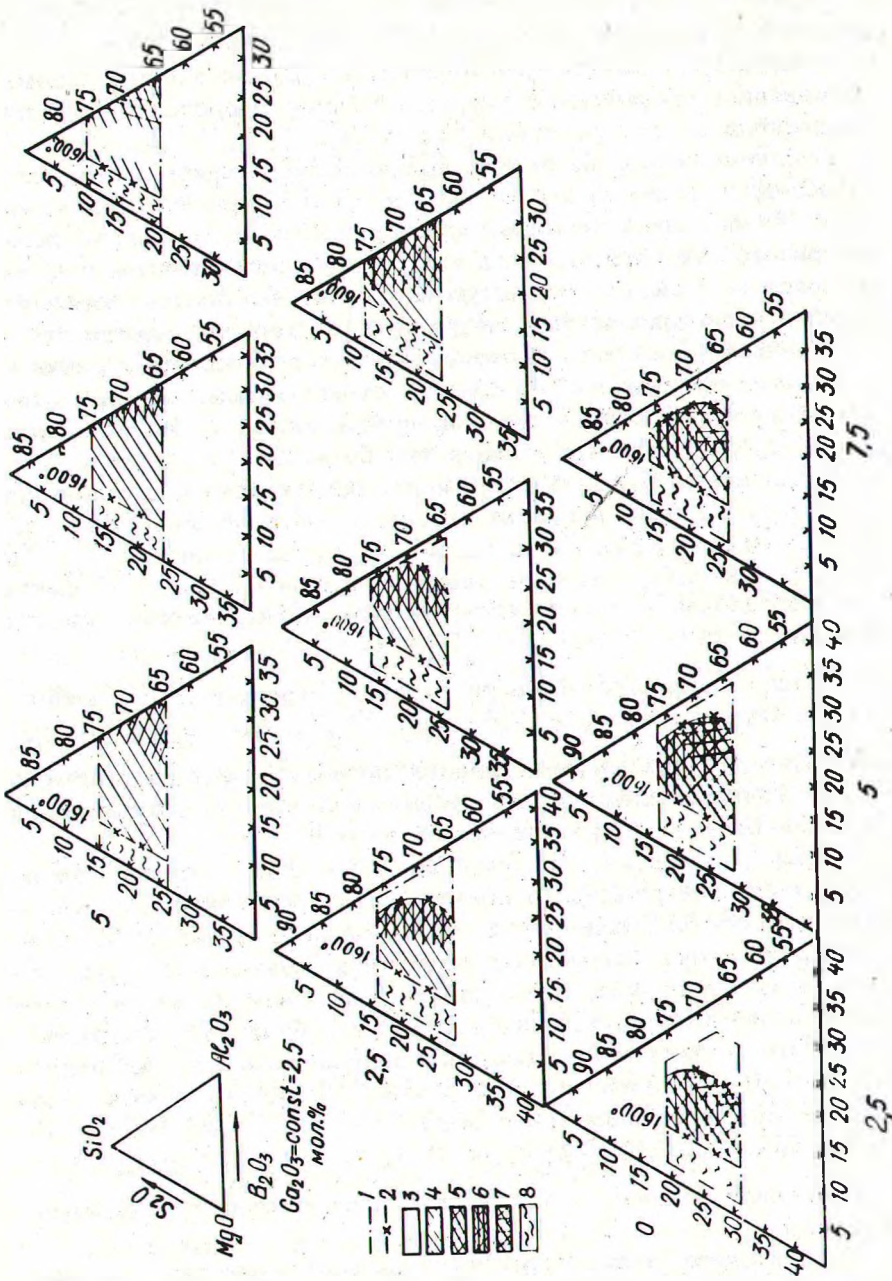
В результате изучения варочных свойств опытных стекол на диаграмму системы нанесена изотерма стеклообразования при 1600°C (рис. 1). Как видно из рис. 1, во всех сечениях с 2,5 мол.% Ga_2O_3 по мере увеличения окиси бора область стеклообразования расширяется в высокоглиноземистой части системы до 20 - 25 мол.% Al_2O_3 .

В малоглиноземистой части системы образуются опаловые стекла, содержащие 2,5 - 7,5 мол.% Al_2O_3 . Это, очевидно, происходит в результате ликвационных процессов, так как фигуративные точки составов этих стекол располагаются вблизи полей ликвации более простых частных систем [9].

Из рис. 1 следует, что введение 2,5 - 5 мол.% окиси стронция значительно расширило область стеклообразования в сторону более высокого содержания Al_2O_3 , вплоть до 25 мол.%. Известно, что окись стронция, введенная в бесщелочные высокоглиноземистые стекла, способствует ускорению их варки, понижению вязкости и повышению верхней температуры кристаллизации, что полностью подтверждается и на примере исследуемой системы. Синтезированные с окисью стронция стекла значительно легче выливаются и выработываются, чем стекла исходной системы $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Кристаллизационная способность опытных стекол приведена на рис. 1.

В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что исследуемые стекла кристаллизуются по-разному, в зави-



симости от их химического состава. В исходной системе SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Ga_2O_3 - MgO наблюдается следующая картина кристаллизации: стекла, кристаллизующиеся с образованием кристаллической корки (7,5 - 12,5 мол.% Al_2O_3 и 70 мол.% SiO_2) ; стекла, объемно кристаллизующиеся с оплавлением, и стекла, кристаллизующиеся объемно без деформации (17,5 - 22,5 мол.% Al_2O_3 и 65 - 70 мол.% SiO_2). Введение окиси стронция в эту систему значительно снижает кристаллизационную способность изучаемых стекол. Здесь образуются стекла, кристаллизующиеся с образованием кристаллической корки и пленки. А в сечении с 7,5 мол.% B_2O_3 и 5 мол.% SrO присутствует область чистых некристаллизующихся стекол. Ион Sr^{2+} имеет наиболее низкое силовое поле и наибольшую разность силовых полей с кремнием по сравнению с ионами Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , чем и объясняется довольно низкая кристаллизационная способность и более низкая температура размягчения стронциевых стекол по сравнению с бериллиевыми и магниевыми.

При этом участок стекол, кристаллизующихся с образованием кристаллической пленки, значительно расширяется по мере уменьшения в составах опытных стекол окиси бора от 7,5 до 2,5 мол. %.

Таким образом, увеличение окиси стронция до 5 мол.% способствует расширению области стеклообразования и снижению кристаллизационной способности стекол.

Л и т е р а т у р а

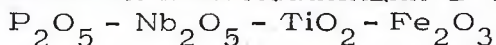
1. Ермоленко Н.Н., Манченко З.Ф., Дятлова Е.М. Некоторые общие зависимости свойств стекол системы SiO_2 - TiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO и SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - CaO - MgO от их состава. - Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М. 1971, 135. 2. Франц. пат. № 1435073, 1966. 3. Франц. пат.

Рис. 1. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в сечении системы SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - Ga_2O_3 - MgO - SrO с содержанием Ga_2O_3 2,5 мол. %: 1 - граница области изученных стекол; 2 - изотерма стеклообразования 1600°C; 3 - стекла, не кристаллизующиеся при температуре 600 - 1400°C; 4 - стекла, кристаллизующиеся с образованием кристаллической пленки; 5 - кристаллизация корки; 6 - объемная кристаллизация с деформацией образцов; 7 - объемная кристаллизация без деформации образцов; 8 - стекла опаловые после выработки.

№ 2097400, 1972. 4. Англ. пат. № 1711352, 1973. 5. Пат. США № 3498876, 1970. 6. Безбородов М.А. и др. Диаграммы стеклообразных систем. Минск, 1959. 7. Ермоленко Н.Н., Ламбин Л.Н. Построение диаграмм шести-, семи-, восьми- и девятикомпонентных систем. - В сб.: Стекло и силикатные материалы. Минск, 1962, 186-188. 8. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. М., 1965. 9. Ботвинкин О.К., Тарасов Б.В. К вопросу о химической устойчивости стекла. - "Стекло и керамика", 1954, N 6, 12. 10. Humme F. and Reid H. Thermal Expansion of Some Glasses in the System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$ Journal of the American Ceramic Society, 1951, 34, 319. 11. Ziembra B. Zalnosc niektorych wlasciwosci szkiei od skladu chemicznego w ukladzie $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$. - "Szklo i ceramika", 1962, 13, 10, 287.

Н.М. Бобкова, Г.Е. Рачковская

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭПР К ИССЛЕДОВАНИЮ СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ



Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), основанный на поглощении неспаренными электронами энергии электромагнитного излучения при наложении внешнего магнитного поля, наблюдается в том случае, если выполняется условие резонанса, т.е. распределение энергетических уровней, вызванное магнитным полем, равно кванту энергии падающего излучения [1] :

$$h\nu = g \beta H,$$

где h - постоянная Планка; ν - частота падающего излучения; g - фактор спектроскопического расщепления, определяющий, насколько сильно расходятся энергетические уровни при наложении магнитного поля; β - магнетон Бора, характеризующий соотношение между угловым и магнитным моментами; H - напряженность внешнего магнитного поля.