

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НЕКОТОРЫХ ЛИКВИРУЮЩИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$

Ликвирующие составы системы $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ представляют значительный интерес с точки зрения получения на их основе глушеных стекол. Исследования, выполненные нами в малощелочной области этой системы, позволили определить качественный состав фаз, образующихся при раслаивании стекол как в процессе выработки, так и после дополнительной термообработки. Одна из этих фаз соответствует высококальциевому стеклу, близкому по составу к метасиликату кальция. Она обладает высокой кристаллизационной способностью и в целом определяет кристаллизационные свойства изучаемых стекол, выделяя при кристаллизации волластонит. Вторая фаза — высококремнеземистая, выделяющая незначительное количество кристобалита лишь при высоких температурах термообработки стекла.

При введении в систему небольших количеств MgO , Al_2O_3 и B_2O_3 (не более 10 мол.% в сумме) в качестве технологических добавок состав высококальциевой фазы изменяется незначительно, и основной кристаллической фазой при кристаллизации остается волластонит.

Поэтому закономерности выделения волластонита при термообработке, с одной стороны, характеризуют степень развития ликвационных явлений в стеклах, а с другой — определяют кристаллизационную способность их. Изучению кристаллизационной способности стекол и закономерностей выделения волластонита и посвящена настоящая статья.

Исследовались стекла следующих трех сечений общей системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$:

I сечение: $x\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CaO} \cdot z\text{Na}_2\text{O}$;

II сечение: $x\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MgO} (y+2,5)\text{CaO} \times z\text{Na}_2\text{O}$;

III сечение: $x\text{SiO}_2 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MgO} (y+5)\text{CaO} \times z\text{Na}_2\text{O}$,

где x изменялся от 57,5 до 80, y - от 12,5 до 40, z - от 0 до 15 мол. %.

Результаты исследования размеров областей ликвирующих стекол и кристаллизационной способности стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ показаны на рис. 1.

Как видно из рисунка, при температуре 700°C практически все стекла системы не кристаллизуются. Термообработка при температуре 700°C в течение 2 ч не вносит видимых изменений и в размеры области ликвирующих стекол. При температуре 900°C большинство изученных стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ кристаллизуются с образованием кристаллической корки. Объемная кристаллизация обусловлена, как правило, наличием явлений ликвации. Область ликвирующих после термообработки стекол системы расширяется в сторону увеличения содержания Na_2O и уменьшения CaO и MgO . Однако следует отметить, что наибольшей кристаллизационной способностью обладают стекла сечения I, не содержащие окиси магния, что объясняется, по-видимому, образованием наибольших количеств волластонита - основного вида кристаллов, выделяющихся в большинстве стекол.

В сечении II кристаллизационная способность стекол несколько снижается. Ликвирующие стекла этого сечения при температуре 900°C не кристаллизуются.

В сечении III увеличение содержания окиси бора до 5 мол. % приводит к заметному снижению кристаллизационной способности стекол. В области ликвации большинство стекол кристаллизуется с образованием кристаллической корки. При температуре 1100°C стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ кристаллизуются с образованием крупнозернистой структуры. Однако у ликвирующих стекол заметно меняется характер кристаллизации. Эти стекла в результате термообработки превращаются в материал с мелкокристаллической структурой. Ликвация создает условия для образования стекол, кристаллизующихся объемно без деформации образцов.

Стекла сечения I при содержании SiO_2 65 и Na_2O 2,5 мол. %, обработанные при температуре 1100°C в течение 30 мин., были исследованы с помощью рентгенофазового анализа. По данным все стекла кристаллизуются с образованием β - и α - формы волластонита. При увеличении в составах стекол содержания SiO_2 более 72,5 мол. % наряду с вол-

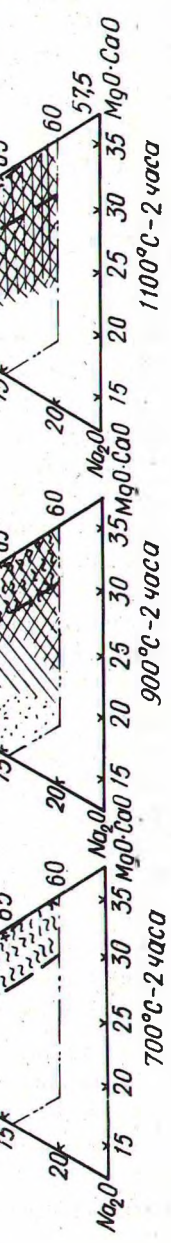
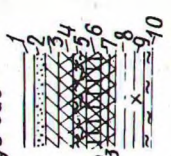
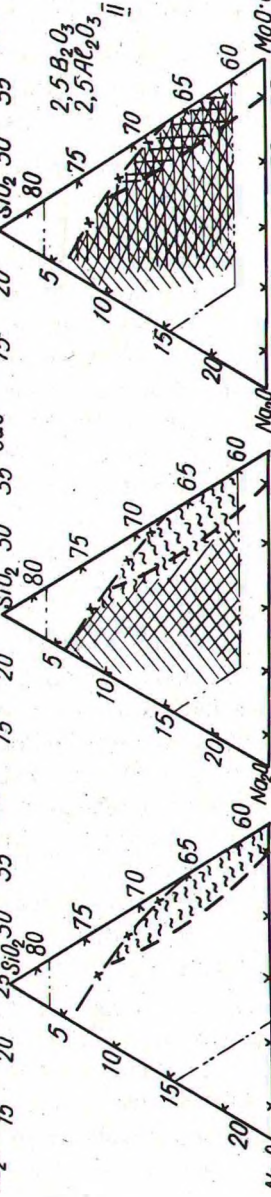
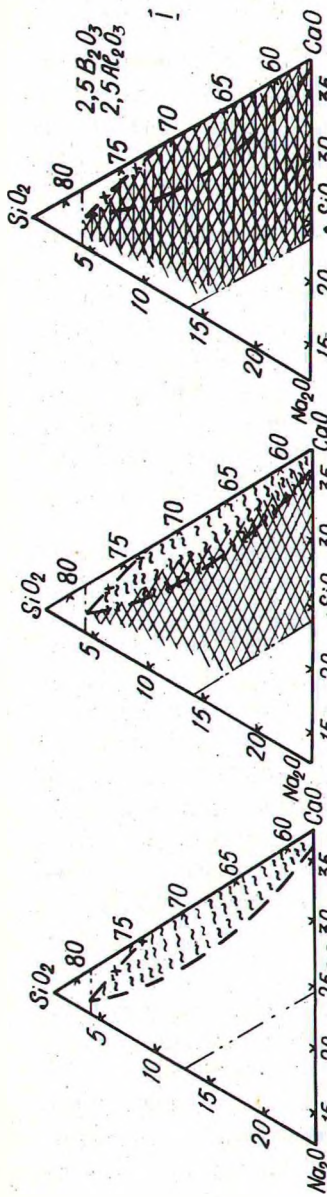


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O:1}$ - область некристаллизующихся стекол; 2 - область стекол с поверхностной кристаллизацией в виде отдельных кристаллов; 3 - область стекол с кристаллической пленкой; 4 - область стекол с кристаллической коркой; 5 - область ликвидующихся стекол с кристаллической коркой; 6 - область стекол с крупнозернистой объемной кристаллизацией без деформации образцов; 7 - область стекол с крупнозернистой объемной кристаллизацией с деформацией образцов; 8 - граница области изученных составов; 9 - изотерма стеклообразования; 10 - область опаловых стекол.

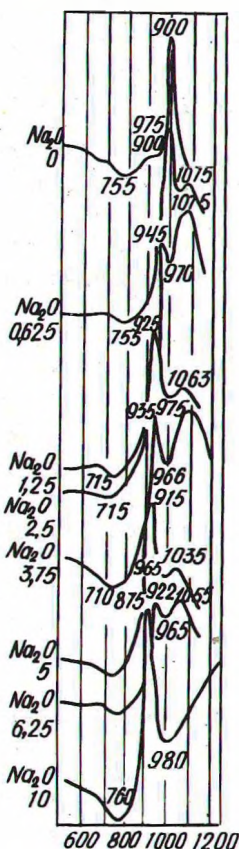


Рис. 2. Кривые ДТА стекол сечения $x\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{CaO} \cdot z\text{Na}_2\text{O}$ при содержании SiO_2 65 мол.%.
 x y z

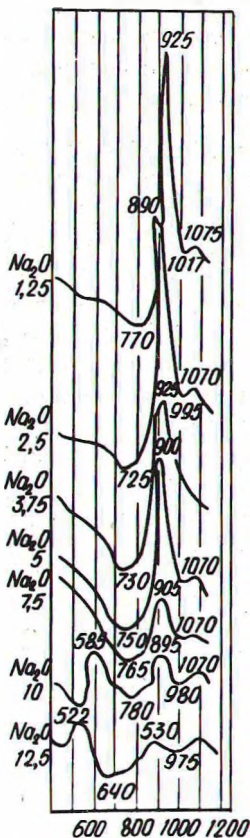


Рис. 3. Кривые ДТА стекол сечения $x\text{SiO}_2 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{MgO} \cdot (y+2,5)\text{CaO} \cdot z\text{Na}_2\text{O}$ при содержании SiO_2 65 мол.%.
 x y z

ластонитом выделяется кристобалит. Кристаллизационная способность возрастает с увеличением в составах стекол количества CaO и MgO и уменьшением SiO_2 и Na_2O . Наибольшей кристаллизационной способностью при температуре 1100°C

обладают стекла сечения I. В сечении II кристаллизационная способность стекол заметно снижается.

Благоприятное влияние на снижение кристаллизационной способности опытных стекол оказывает B_2O_3 . С возрастанием количества B_2O_3 до 5 мол.% в сечении III кристаллизационная способность уменьшается и одновременно расширяется область некристаллизующихся стекол. Но при этом исчезает область стекол, кристаллизующихся без деформации образца. Следовательно, ликвационные явления здесь развиваются слабее.

Несмотря на то что ряд стекол системы $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-MgO-CaO-Na_2O$ склонны к объемной кристаллизации, в ней нет стекол, кристаллизующихся с образованием структуры, характерной для ситаллов.

Стекла сечений I и II при содержании SiO_2 65 мол.% исследовались с помощью дифференциально-термического анализа. Как видно из рис. 2, на термограммах стекол сечения I имеет-ся один эндозффект при температурах $700-760^\circ C$ и два экзоэф-фекта при $875-990^\circ C$ и $1035-1075^\circ C$.

На термограммах стекол сечения II (рис. 3) наблюдается один эндозффект при температурах $725-780^\circ C$ и два экзоэф-фекта при $880-925^\circ C$ и $1070-1085^\circ C$. Наличие двух экзотер-мических максимумов свидетельствует о двух кристаллических образованиях, выделяемых из стекла при кристаллизации.

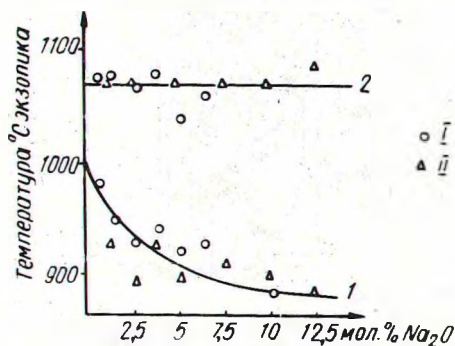


Рис. 4. Влияние содержания Na_2O в стеклах с SiO_2 65 мол.% на температуру первого (1) и второго (2) экзопиков: I - стекла сечения $x SiO_2 \cdot 4,5 B_2O_3 \cdot 2,5 Al_2O_3 \cdot y CaO \cdot z Na_2O$; II - стекла сечения $x SiO_2 \cdot 2,5 B_2O_3 \cdot 2,5 Al_2O_3 \cdot y MgO \cdot (y+2,5) CaO \cdot z Na_2O$.

При увеличении содержания Na_2O в стеклах до 10 мол.% происходит исчезновение второго экзотермического пика у стекол сечения I и появление нового при $522-585^\circ C$ у стекол сечения II.

Полученные данные дают возможность предположить, что по линии составов, содержащих Na_2O 10 мол.%, проходит в изу-

ченных сечениях пограничная линия фазовых полей диаграммы состояния системы.

К интересным результатам приводит анализ изменения температур первого экзопика, т.е. температуры выделения волластонита в зависимости от содержания Na_2O в стеклах (рис.4). С повышением содержания Na_2O температура первого экзопика вначале (до 5 мол.% Na_2O) резко смещается в сторону низких температур, а затем становится постоянной вплоть до содержания 12,5 мол.% Na_2O . Характерно также, что положение кривой зависимости: температура экзопика - % Na_2O не изменяется при переходе от стекол сечения I к стеклам сечения II. Следовательно, введение MgO в систему не оказывает существенного влияния на температурный интервал выделения первой и основной кристаллической фазы - волластонита. Положение же второго экзопика содержанием Na_2O не определяется и остается постоянной во всем интервале изученных составов.

Таким образом, анализ результатов изучения кристаллизационной способности стекол показывает, что температура выделения волластонита в изученной области составов определяется в первую очередь содержанием Na_2O особенно при пониженных его количествах.

Из изученных стекол системы $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$ наибольшей кристаллизационной способностью обладают стекла сечения I. При температуре 1100°C они кристаллизуются с образованием β - и α -форм волластонита.

Результаты исследования методом дифференциально-термического анализа стекол сечений I и II при количестве SiO_2 65 мол.% показали, что по линии составов, содержащих Na_2O 10 мол.%, по-видимому, проходит пограничная линия фазовых полей диаграммы состояния системы.

Введение MgO не оказывает существенного влияния на температуру выделения волластонита, но интенсивность выделения его несколько снижается.