

лов А.А. и др. О влиянии содержания V_2O_5 на свойства переключателей на основе кислородных стекол. - Сб. науч. тр., вып. XI. М., 1972, 93-96. 3. Матвеев М.А. и др. Стеклообразование в системах $V_2O_5 - B_2O_3 - BaO - SiO_2$ и $V_2O_5 - B_2O_3 - CdO - SiO_2 - Fe_2O_3$ и некоторые свойства стекол, полученных на их основе. - В сб.: Стеклообразное состояние, т. 5, вып. 1. Ереван, 1970, с.189 - 192. 4. Necht H.G. - "Physies and Chem of Glasses", 1968, 9, N 6, 179-183. 5. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970. 6. Немилев С.В., Гилев И.С. Влияние ликвиации бо-ратных стекол на их механические и вязкостные свойства. - "Изв. АН СССР, Неорган. материалы", 1972, 8, № 2, 337-341. 7. Bh. V. Janakirama Rao. Структура и механизм проводимости полупроводниковых стекол. - Journ. Americ. Ceram Society, 1965, 48, № 6, 311-319. 8. Mattias Coenen - "Glastechn Berichte", 1962, 35, № 1, с. 14-21. 9. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1968.

Л.Н. Викарук, Л.М. Силич

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - SrO - BaO$

Изучение зависимости физико-химических свойств стекол от их химического состава имеет большое прикладное значение. Проведение таких исследований позволяет не только установить некоторые эмпирические зависимости свойств стекол от состава, но и синтезировать стекла с повышенным комплексом физико-механических и химических свойств. С этой целью нами исследованы плотность, микротвердость, коэффициент термического расширения, температура начала размягчения и химическая устойчивость опытных стекол указанной системы в зависимости от их химического состава в сечении с 5% BaO и 12,5 мол.% TiO_2 .

Как показали результаты исследования, величина плотности исследуемых стекол находится в пределах 2,80 - 3,45 г/см³,

возрастая с увеличением содержания RO (SrO + BaO) и снижаясь по мере увеличения в опытных составах SiO₂ и Al₂O₃ за счет RO (рис. 1).

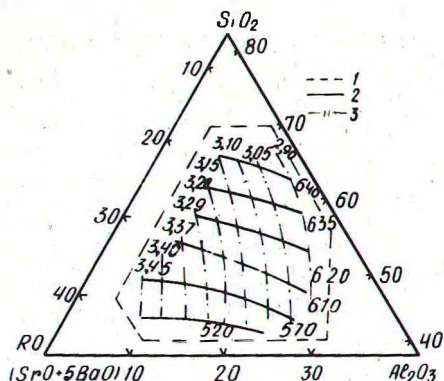


Рис. 1. Зависимость плотности и микротвердости стекол системы SiO₂-TiO₂-Al₂O₃-SrO-BaO от состава: 1 - область изученных составов; 2 - плотность; 3 - микротвердость.

Так, замена RO (35 - 15 мол.%) на SiO₂ (47,5-67,5 мол%) при постоянном содержании Al₂O₃ вызывает снижение плотности стекол от 3,45 до 3,05 г/см³, что объясняется более высоким атомным весом стронция и бария (87,63 и 137,36 соответственно) по сравнению с кремнием (28,09) и алюминием (26,98). Естественно, что замена BaO на SrO сопровождается монотонным понижением значения плотности, поскольку атомный вес бария значительно выше, чем у стронция.

Следует отметить, что снижение плотности опытных стекол с увеличением содержания SiO₂ проявляется наиболее ощутимо при относительно небольших концентрациях Al₂O₃ (порядка 10 - 15 мол.%). В стеклах с большей концентрацией Al₂O₃ увеличение содержания SiO₂ практически не влияет на плотность опытных стекол (рис. 1). Это, по-видимому, связано со структурными особенностями стекол, содержащих Al₂O₃. Появление и увеличение содержания алюминия в катионной форме, т.е. групп [AlO₆], способствует увеличению плотности упаковки в структуре стекла, уменьшая количество пустот в кремнекислородной сетке.

Микротвердость опытных стекол определяется их химическим составом и структурными особенностями. Как показано на рис. 1, с увеличением в составах стекол содержания SiO₂ от

42,5 до 67,5 мол.% и с уменьшением содержания RO от 35 до 15 мол.% микротвердость возрастает до 640 кг/мм^2 . Al_2O_3

оказывает меньшее влияние, вызывая незначительное увеличение микротвердости. Такая закономерность дает основание полагать, что микротвердость опытных стекол определяется прежде всего состоянием и прочностью химических связей между составляющими в стекле. Естественно, что стекла с большим содержанием ионов Sr^{2+} и Ba^{2+} , имеющие более слабые связи Sr-O и Ba-O по сравнению с Si-O и Ti-O , будут обладать пониженной микротвердостью. С увеличением суммарной степени ковалентности связей при повышении содержания окислов SiO_2 и Al_2O_3 микротвердость стекол увеличивается.

Этому способствуют также высокая валентность и малый ионный радиус катионов Si^{4+} , Ti^{4+} и Al^{3+} , создающих сравнительно прочные ковалентные связи с кислородом.

В то время как многие физико-механические свойства определяются главным образом энергетическим состоянием одного или двух видов окислов или ионов, тепловое расширение существенно зависит от поведения всех входящих в стекло компонентов.

Как показали экспериментальные данные (рис. 2), величина коэффициента термического расширения зависит от соотношения и характера окислов, входящих в состав опытных стекол. Масса иона и его радиус определяют влияние этого иона на термическое расширение. Чем крупнее ион и чем слабее его связь с кислородом, тем большее влияние на увеличение коэффициента термического расширения стекол он оказывает. Высокозарядные ионы влияют значительно слабее из-за более сильного притяжения между катионом и ионом кислорода [1].

Значение коэффициента термического расширения опытных стекол, как видно из рис. 2, уменьшается от 52 до 35 с повышением содержания в составах Al_2O_3 от 5 до 27,5 мол.%. RO ($\text{SrO} + \text{BaO}$) вызывают увеличение коэффициента термического расширения, что характерно для элементов с большим ионным радиусом, высоким координационным числом по отношению к кислороду и сравнительно небольшим зарядом ядра. SiO_2 в пределах изученных концентраций (от 42,5 до 67,5 мол.%) практически не влияет на изменение коэффициента расширения (см. рис. 2), что находится в соответствии с [2]. В данном источ-

нике указывается, что коэффициент расширения определяется катионами металлов и почти совсем не зависит от концентрации SiO_2 .

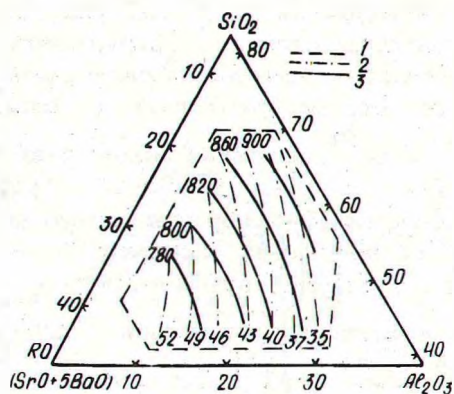


Рис. 2. Зависимость температуры начала размягчения и коэффициента термического расширения стекол системы SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - SrO - BaO от состава: 1- область изученных составов; 2 - коэффициент термического расширения; 3 - температура начала размягчения.

В связи со сравнительно небольшими значениями коэффициента термического расширения опытных стекол у последних можно ожидать повышенные значения термостойкости. Это может представить значительный интерес для использования исследуемых составов в качестве термостойких стекол с высокой температурой размягчения.

Температура начала размягчения стекол определяется структурой стекла, зависит от числа нестиковых связей решетки, силы связи катион - анион и является одной из важнейших характеристик прочности структуры стекла [3].

В зависимости от химического состава величина температуры начала размягчения синтезированных стекол (см.рис.2) колеблется от 780 до 920 $^{\circ}\text{C}$. Установлено, что температура начала размягчения (T_f) растет с увеличением в составах опытных

стекол SiO_2 и частично Al_2O_3 и снижается при повышении концентрации RO , т.е. находится в прямой зависимости от прочности связей между ионами. С повышением содержания SiO_2 увеличивается степень полимеризации структурного каркаса из тетраэдров [SiO_4], что также способствует повышению стойкости стекла к разрыхляющему действию температурного поля.

Сравнительно низкий коэффициент термического расширения, повышенные значения микротвердости и температуры начала размягчения, свидетельствующие о высокой прочности связей у

опытных стекол, позволили предполагать и значительную химическую устойчивость их. Как свидетельствуют экспериментальные данные, опытные стекла обладают высокой устойчивостью к водным и щелочным растворам. Потери веса в 1N NaOH составляют 0,11 – 1,12%. Щелочеустойчивость повышается по мере увеличения количества RO от 10 до 25 мол.%(рис. 3,а); Al_2O_3 оказывает противоположное влияние: с увеличением содержания его щелочеустойчивость несколько снижается (см. рис.3,а). Последнее свидетельствует о том, что основная часть алюминия входит в состав стекол в анионной форме в виде групп $[AlO_4]$ Увеличение содержания SiO_2 также снижает щелочеустойчивость опытных стекол.

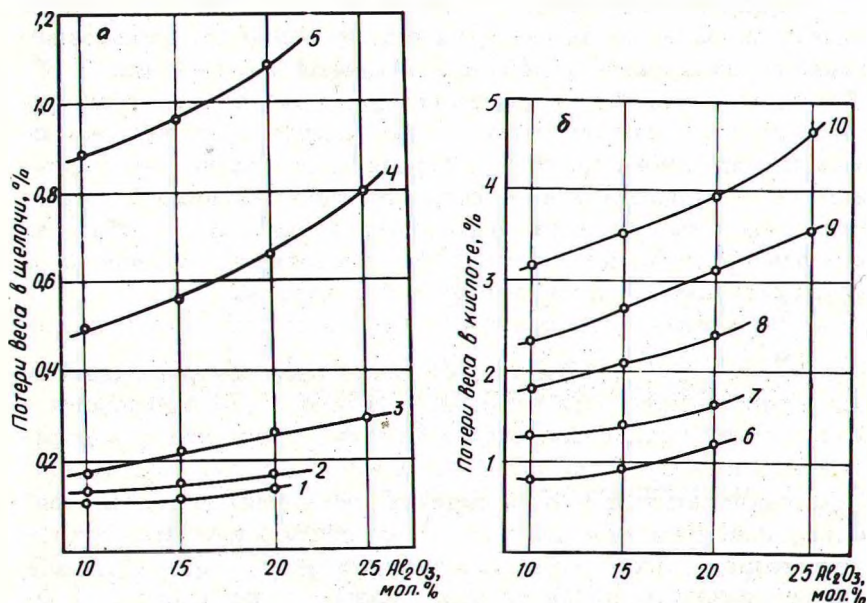


Рис. 3. Изменение щелочеустойчивости (а) и кислотоустойчивости (б) стекол системы $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - SrO - BaO$ в зависимости от содержания Al_2O_3 при содержании $TiO_2 - 12,5$ мол. %; содержание RO: 1-30; 2-25; 3-20; 4-15; 5-10 мол. % и содержание SiO_2 : 6 - 62,5; 7-57,5; 8-52,5; 9-47,5; 10-42,5 мол. %.

Предьдушими исследованиями [4, 5] показано, что менее щелочеустойчивыми являются кислые стекла, характеризующиеся повышенным содержанием анионных комплексов.

Решающее влияние на устойчивость опытных составов к агрессивному действию соляной кислоты, как свидетельствуют результаты изучения (рис. 3,б), оказывает SiO_2 . С увеличе-

нием содержания последнего кислотоустойчивость возрастает. Потери веса при обработке 1н HCl составляют 0,77 - 4,66%. RO и Al_2O_3 снижают кислотоустойчивость стекол. Причиной понижения кислотоустойчивости исходных стекол с ростом содержания Al_2O_3 является уменьшение числа связей Si-O-Si

и соответственно накопление связей типа Si-O-Al. Увеличение длины связи Al-O по сравнению с Si-O вызывает снижение жесткости кремнекислородного каркаса [6]; структурные связи ослабляются и прочность понижается. Кроме того, растет количество алюминия в катионной форме в виде групп $[AlO_6]$,

вызывающих деполимеризацию сетки. Щелочноземельные катионы еще больше способствуют разрыву Si-O-Si. При этом сказывается величина ионного радиуса катиона: с увеличением последнего химическая устойчивость стекол уменьшается [7,8].

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

Высокая степень ковалентности связей с кислородом катионов Si^{4+} , Ti^{4+} , большая величина электроотрицательности их способствует повышению микротвердости, температуры начала размягчения, кислотоустойчивости и снижению коэффициента термического расширения и щелочестойчивости. Наиболее прочными связями в алюмосиликатных стеклах являются связи между ионами-сеткообразователями и кислородом [9]. Ионы-модификаторы, к числу которых относятся Sr^{2+} и Ba^{2+} , обладают значительно менее прочной связью с кислородом. Увеличение их содержания способствует ослаблению структуры исследуемых стекол в целом. Следовательно, стронций и барий в наибольшей степени являются ответственными за снижение микротвердости, температуры начала размягчения, кислотоустойчивости, а также за увеличение коэффициента термического расширения и щелочестойчивости опытных стекол. Однако зависимость свойств стекол от состава не носит строго аддитивный характер вследствие того, что роль отдельных окислов в структуре стекла меняется с изменением их содержания.

На основании проведенного исследования синтезирован ряд бесщелочных стронциево-бариевых стекол, обладающих повышен-

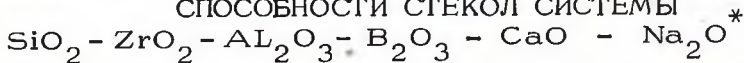
ными показателями физико-механических и термических характеристик, химически устойчивых к действию воды, щелочей.

Л и т е р а т у р а

1. Сакка С., Тасиро Ж. - "Ёге кекайси", 69, 478/4, 1961, 109-118. Пер. ВИНТИ, № 37150/3.
2. Белов И.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. М. - Л., 1960, 91-98.
3. Sun H.H. - J. Am. Ceram. soc. 30, 1947, 277.
4. Ермоленко Н.Н. - Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 3 - 5.
5. Ермоленко Н.Н. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, с. 5-12.
6. Варшал Б.Г. - Мат. У совещ. Докл. на симпозиуме по стеклообразному состоянию. Л., 1969.
7. Матвеев М.А., Мазо Э.Э., Качур Ф.Т. - "Стекло и керамика", 10, 1963, 8; 11.
8. Тотеш А.С. - Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 24, 1962, 61.
9. Stevels Y.M. - "Progress in the theory of the physical properties of glass", 1948, N 4.

Ж.С. Тижовка, В.В. Тижовка, О.Г. Городецкая

ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Исследование стеклообразования, кристаллизационной способности стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ представляет научный и прикладной интерес: в литературе отсутствуют сведения по стеклообразованию и кристаллизации в исследуемой системе; данная система может служить основой для получения глухих блестящих и матовых глазурей.

Характерной особенностью выбранной системы является то, что одновременно несколько катионов (Si^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} и, вероятно, Zr^{4+}), составляющих систему, могут находиться в положении стеклообразователя, принимая участие в построении структурной сетки стекла. Кроме того, Zr^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} спо-

* Работа выполнена под руководством Н.М. Бобковой.