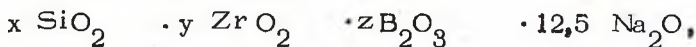
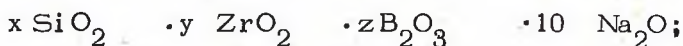
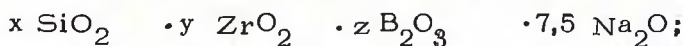


ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$

В основу настоящей работы взята система $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$, которая неоднократно привлекала внимание исследователей. Одни авторы изучали процессы кристаллизации в этой системе, влияние состава на белизну [1, 2], другие — химическую устойчивость, показатель преломления, плотность [3], тепловое расширение, структуру циркониевых стекол [4,5] и т.д.

Тем не менее детальное исследование данной системы представляет значительный интерес, так как на ее основе могут быть получены стекла разнообразного назначения: глухие, кристаллизующиеся при термообработке и не кристаллизующиеся в широком интервале. В связи с этим и было предпринято более планомерное изучение этой системы.

Установление областей стеклообразования исследуемой системы проводилось в следующих сечениях:



где x изменялся в пределах 40–70, y — 5 – 25, z — 5–35 мол. %.

Стекла варились в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл. При оценке величины области стеклообразования исходили из составов, обладающих достаточной провариваемостью при температуре 1450°С в течение 1 ч.

На рис. 1 представлена диаграмма стеклообразования исследуемой системы. Как видно из рисунка, области стеклообразования располагаются на диаграмме вдоль бинарной линии $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$, закономерно расширяясь с увеличением содержания Na_2O от 5 до 12,5 мол. %. При этом наблюдается также увеличение количества прозрачных стекол.

Na_2O в исследуемых цирконийсодержащих стеклах действует не только как плавень, понижающий температуру плавления, но и способствует увеличению степени растворения циркониевых соединений в стекле. При увеличении содержания Na_2O область прозрачных стекол с 5 до 12,5 мол. % расширяется и увеличивается количество ZrO_2 , способное внедряться в стекло.

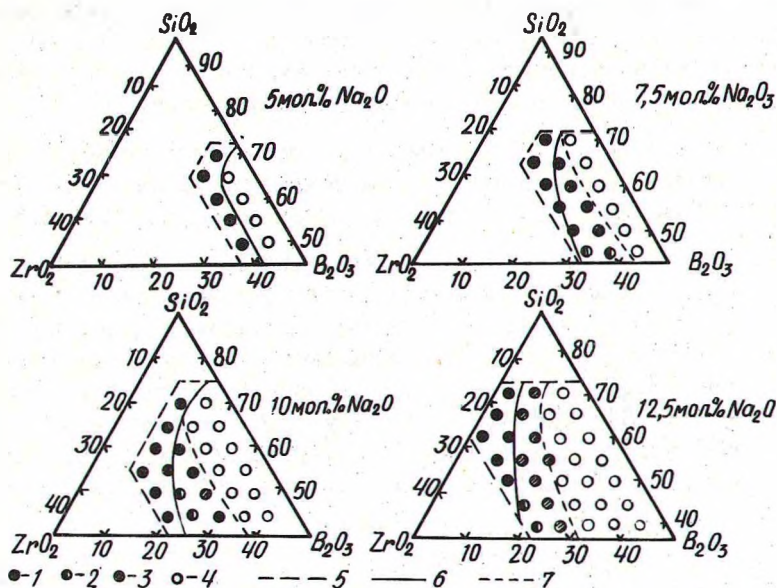


Рис. 1. Область стеклования системы $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$; 1 - непровар; 2 - глухое стекло; 3 - стекло с нерастворившимися включениями ZrO_2 ; 4 - чистое стекло; 5 - область изученных составов; 6 - изотерма стеклования; 7 - область прозрачных стекол.

С увеличением содержания ZrO_2 в составе опытных стекол количество прозрачных стекол, напротив, заметно уменьшается. Известно, что ZrO_2 трудно ассимилируется в силикатном расплаве. Количество растворенной ZrO_2 возрастает пропорционально содержанию щелочных окислов [6]: согласно литературным данным [7, 8], предельная растворимость ZrO_2 в силикатных расплавах оценивается в 3 - 5%. Дальнейшее введение ZrO_2 приводит к выделению сначала хлопьевидных, а затем кристаллических образований в охлажденных стеклах [6]. Аналогичное явление наблюдалось при изучении

стеклообразования в трехкомпонентных бесщелочных [9, 10] и щелочных [11] циркониевосиликатных системах. Низкая степень растворимости ZrO_2 в силикатных стеклах ограничивает возможность получения многоциркониевых стекол, вместе с тем, способствует глушению в циркониевых глазурах и эмалях.

Необходимо, однако, отметить, что в опытных боросиликатных стеклах максимальная растворимость ZrO_2 оказалась значительно выше, чем в чистосиликатных. Экспериментальные данные показали, что в исследуемых составах стекол возможно растворение до 15 мол. % ZrO_2 (см. рис. 1, сечение 4). В то же время в чистосиликатных стеклах, как показано выше, ZrO_2 имеет значительно меньшую растворимость.

При введении B_2O_3 до 15 мол. % прозрачных стекол в системе практически не получено (за исключением сечения с 12,5% Na_2O). Влияние B_2O_3 при его содержании свыше 15 мол. % на процессы стеклообразования в данной системе проявляется нечетко. Ширина области стеклообразования и области глушения стекол с увеличением B_2O_3 остается примерно постоянной. Эти данные не согласуются с общепринятым мнением о благоприятном влиянии B_2O_3 на процессы глушения в цирконийсодержащих стеклах [12, 13]. Например, К. Шоу [12] показал, что в исследованных им составах борных глазурей начало выпадения кристаллической фазы происходит при содержании ZrO_2 около 5 %, а в безборных - при 6,5 - 7 %.

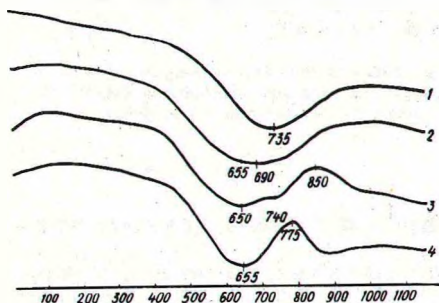


Рис. 2. Кривые ДТА опытных стекол, расположенные по мере увеличения содержания B_2O_3 (от 1 до 4).

Вполне возможно, что в исследуемой нами системе причиной слабовыраженного влияния B_2O_3 на процессы выделения при варке ZrO_2 является отсутствие глинозема, активно влияющего на координационное состояние бора. Отношение же Na_2O к B_2O_3 , от которого также зависит структурное сос-

тояние бора, во всех опытных стеклах остается меньше единицы. Однако исследования методом ДТА стекол с различным содержанием B_2O_3 (рис. 2) и постоянным содержанием ZrO_2 показали, что процессы выделения баделлеита после термообработки активизируются с увеличением содержания B_2O_3 .

Исследование кристаллизационной способности стекол проводилось на прозрачных стеклах и стеклах с хлопьевидными включениями, которые подвергались принудительной кристаллизации в интервале температур 650 – 1100°С в течение 2 ч.

Установлено, что опытные стекла существенно различаются по характеру кристаллизации: имеются стекла, не кристаллизующиеся вообще или слабо кристаллизующиеся в указанном интервале температур, а также стекла, дающие частичную и полную кристаллизацию (вернее, частичное или полное глушение). Так, в сечении с 5 мол. % Na_2O нет кристаллизующихся стекол. При термообработке происходит объемная кристаллизация в интервале 850 – 1100°С с образованием образцов высшей степени белизны. Размягчение стекол происходит в интервале 800 – 850°С, растекание – в области 950 – 980°С.

С увеличением содержания Na_2O в составах исследуемых стекол кристаллизационная способность их закономерно снижается.

В сечении с 7,5 мол. % Na_2O появляется и с дальнейшим увеличением содержания Na_2O соответственно возрастает количество некристаллизующихся или слабокристаллизующихся стекол. В слабокристаллизующихся составах стекол в процессе термообработки наблюдается поверхностная матовая пленка.

Наиболее активное влияние на кристаллизационную способность опытных стекол оказывает ZrO_2 : с увеличением содержания ее кристаллизационная способность и глушение увеличиваются. Исследование кристаллизационной способности методом градиентной кристаллизации, ДТА других стекол системы показало, что некоторые из составов стекол становятся глушенными при термообработке, не выделяя, по данным рентгенофазового анализа, кристаллической фазы. По-видимому, глушение стекол данной системы осуществляется не только за счет выделения кристаллов циркониевых соединений, но и за счет ликвационных явлений на основе натриевоборосиликатного расщепления.

Таким образом, в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ установлены области стеклообразования и области глушенных стекол в сечениях с 5; 7, 5; 10 и 12,5 мол.% Na_2O .

В отличие от глиноземсодержащих систем в изучаемой системе не проявляется влияние B_2O_3 на степень глушения циркониевых стекол.

Степень растворения ZrO_2 исследуемых стекол достигает 15 мол.%, что значительно превышает растворимость циркония в безборных силикатных стеклах.

Глушение опытных стекол при термообработке обусловлено не только выделением кристаллов циркониевых соединений, но, очевидно, и явлениями ликвации.

Л и т е р а т у р а

1. Варгин В.В., Хейфец В.С., ЖПХ, 1964, 37, №9, 1915-1920; "Стекло и керамика", 1965, № 2, с. 2, 28.
2. Беляев Г.И., Баринов Ю.Д. - "Стекло и керамика", 1963, № 3, с. 20 - 23.
3. Рогожин Ю.В., Дубкова А.И. - Стекло. Тр. НИИ стекла, 1972, № 2 (144), 24 - 30.
4. Линдия Л.Ф. и др. - НИИ Стройкерамика. - Тр. института, вып. 39, 1973, с. 5 - 8.
5. Хейфец В.С., Шевяков А.М., Тарлаков Ю.П. В сб.: Механические и тепловые свойства и строение неорганических стекол. М., 1964, 280 - 285.
6. Аппен А.А. Химия стекла. Л. 1970, с. 196.
7. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970, с. 137.
8. Бабосова А.К., Жунина Л.А., Скрипко Г.Г. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3, Минск, 1974, с. 42.
9. Китайгородский И.И., Эллерн Г.А. Безборные, бесщелочные и малощелочные стеклообразные системы и новые стекла на их основе. ЦНИИТЭСТРОМ, М., 1967, с. 46.
10. Китайгородский И.И., Эллерн Г.А. - Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, в. 50, 1966, с. 42.
11. Эллерн Г.А. Автореф. канд. дис. М., 1970.
12. Shaw K. - Zircon glasses and new composition affects opositification Brit. Clanworker, 1966, 75, N894, 371 - 373, 375.
13. Линдия Л.Ф. Автореф. канд. дис. Рига, 1972.