

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ТЕРМИЧЕСКИХ * СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$

Настоящая работа посвящена исследованию физико-термических свойств стекол Zn-содержащей системы, представляющей несомненный теоретический интерес, ибо входящие в нее три окисла играют роль стеклообразователей. Кроме того, заслуживает внимания поведение в этой системе иона Zn^{2+} , имеющего 18-электронное облако на предвнешнем слое, металлические свойства которого проявляются намного слабее, чем у других щелочноземельных элементов главной подгруппы.

Строение внешней электронной оболочки атома или иона в значительной мере обуславливает структуру кристаллической решетки или способность вещества к стеклообразованию, и соответственно влияет на его свойства [1], одновременно определяя поляризационные свойства атома или иона [2]. Отсюда следует, что степень поляризации кислородных ионов оказывает прямое воздействие на физико-химические свойства стекол.

Установление зависимости между составом и свойствами стеклообразных систем является одним из важных способов изучения природы стекол. С этой целью нами исследован ряд физико-термических свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ в зависимости от их химического состава в сечении с 10 и 15,0 мол.% B_2O_3 (содержание Na_2O const = 10 мол.%).

Для более четкого выявления влияния ZnO на свойства опытных стекол, его общих и отличительных черт с другими RO нами параллельно исследовались эти же составы стекол, где ZnO замещен на MgO, CaO, SrO, BaO.

Экспериментально установлено, что введение любого окисла RO вместо Na_2O усиливает глушащее действие ZrO_2 , увеличивая процент белизны покрытий на основе данных стекол, что, очевидно, связано с повышением кислотности расплава. Явление, при котором окислы металлов второй группы, считающиеся основными, усиливают кислотность стекла при их введении в щелочные боросиликатные стекла вместо Na_2O , объясняется

* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.М.Бобковой

большей силы поля Me^{2+} по сравнению с Me^{1+} , а также способностью Me^{2+} усиливать поляризацию немостиковых ионов кислорода и уменьшать их подвижность. Это приводит к уменьшению степени экранирования катиона-стеклообразователя и росту кислотности стекла [3]. Повышение же кислотности в свою очередь способствует переходу Zr^{4+} в высшую координацию и кристаллизацию его из расплава. Поляризация немостиковых ионов кислорода зависит от ионного радиуса, строения внешней электронной оболочки и поляризационной способности вводимого катиона. Элементы второй группы характеризуются идентичностью структуры внешнего электронного слоя атомов. Поэтому основным фактором, оказывающим различное влияние по поляризацию ионов кислорода, является величина ионного радиуса катиона. Ион Zn^{2+} представляет в данном случае исключение. Очевидно, это связано с более сильным влиянием Zn^{2+} на поляризуемость ионов кислорода, что является следствием его электронной конфигурации [4].

Сравним потенциалы ионизации Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+}

	I	II	I+II, эв
Ca	6,1	11,8	17,9
Mg	7,6	15,0	22,6
Zn	9,4	17,9	27,3

На основе указанных данных можно заключить, что энергия, необходимая для отнятия двух электронов от атома цинка, составляет 27,3 эв, для образования иона Mg^{2+} из атома -22,6, Ca^{2+} - 17,9 эв. Отсюда понятна причина более низкой степени основности ZnO по сравнению с MgO и CaO . Вероятно, именно поэтому Zn -содержащая система характеризуется повышенной кристаллизационной способностью, легкостью образования кристаллической фазы виллемита, обеспечивающей получение матовой поверхности покрытия (от шелковистой до каменной в зависимости от содержания ZnO). Установлено, что кристаллизационная способность других опытных стекол зависит от природы введенного катиона: с увеличением ионного радиуса катиона она ослабевает в ряду от $MgO \rightarrow BaO$. В Sr и Ba -содержащих системах большинство составов не кристаллизуется во всем интервале температур от 700 до 1100°C.

В настоящей работе исследованы также температура начала размягчения, коэффициент термического расширения, плотность, микротвердость (рис. 1 - 4).

Рис. 1. Изменение микротвердости опытных стекол в зависимости от ионного радиуса введенного щелочноземельного катиона.

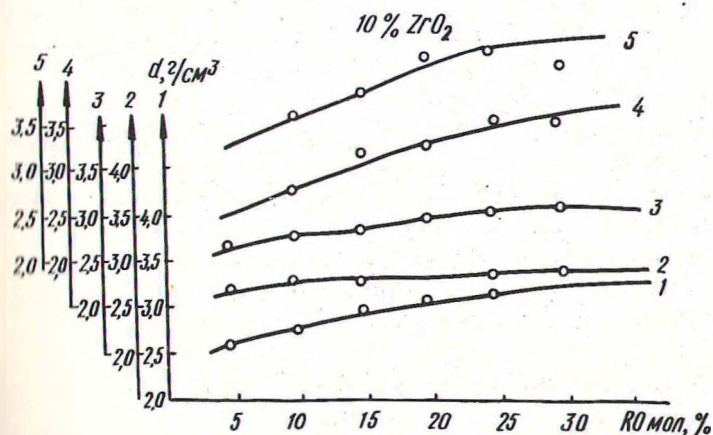
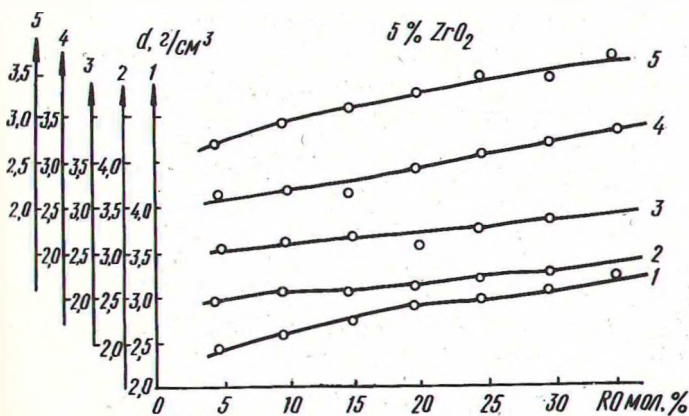
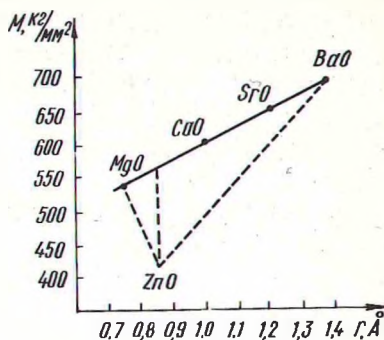


Рис. 2. Плотность опытных стекол с разным содержанием RO: 1, 2, 3, 4, 5 — ZnO, MgO, CaO, SrO, BaO соответственно.

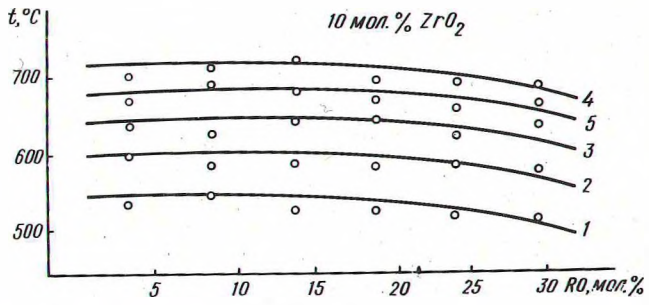
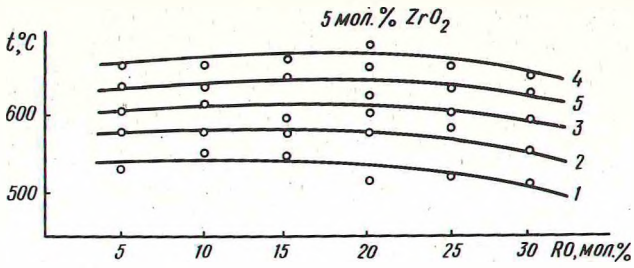


Рис. 3. Температура начала размягчения опытных стекол.

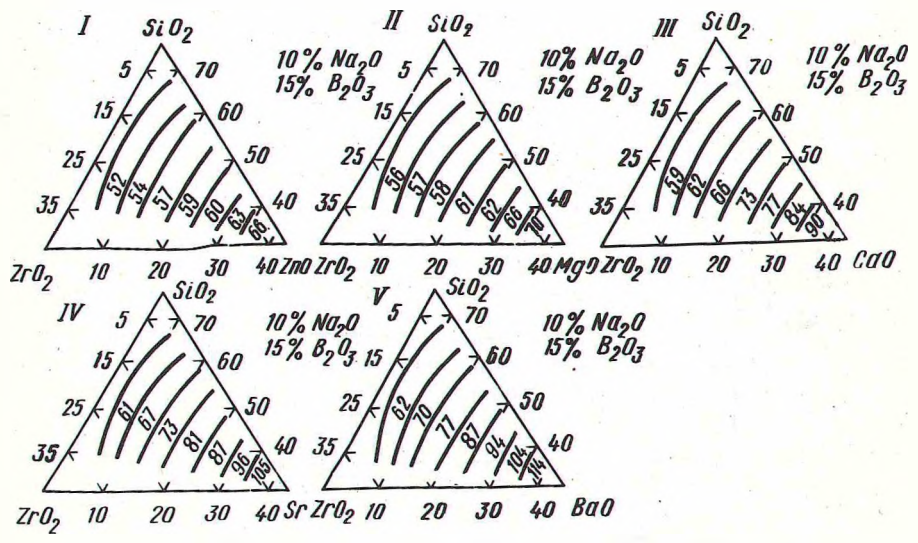


Рис. 4. Коэффициент термического расширения опытных стекол.

Своеобразное поведение ZnO четко устанавливается и при исследовании свойств опытных стекол. Так, микротвердость исследуемых стекол закономерно растет по мере увеличения ионного радиуса катиона, ZnO не подчиняется правилу аддитивности, что прослеживается на рис. 1. Экспериментально установлено, что микротвердость исследуемых стекол находится в пределах $370-680 \text{ кг/мм}^2$ и увеличивается с ростом содержания ZrO_2 и SiO_2 . Повышение содержания любого окисла RO ведет к снижению микротвердости, что, очевидно, связано с общим уменьшением степени поляризации опытных стекол, увеличением количества слабых связей $R-O$.

Плотность исследуемых стекол находится в пределах $2,4 - 3,65 \text{ г/см}^3$ и существенно зависит от состава стекла (см. рис. 2). Установлено, что увеличение содержания RO , ZrO_2 и уменьшение содержания SiO_2 приводят к закономерному возрастанию плотности; последняя увеличивается в ряду от ZnO к BaO . Это обуславливается природой этих окислов, их атомным весом и количеством.

Как показали экспериментальные данные, опытные стекла обладают достаточно низкой температурой начала размягчения (от 540 до 680°C) в зависимости от состава стекла. Установлено, что температура начала размягчения опытных стекол увеличивается в ряду: $ZnO - MgO - CaO - BaO - SrO$. Окислы, входящие в исследуемую систему, по-разному влияют на данное свойство: окислы RO и R_2O , а также B_2O_3 снижают температуру размягчения, тогда как увеличение содержания ZrO_2 и SiO_2 приводит к закономерному возрастанию ее (см. рис.3). Снижение температуры начала размягчения с введением RO и R_2O , вероятно, связано с общей тенденцией снижения степени полимеризации кремнекислородного каркаса стекла из тетраэдров $[SiO_4]$, что в свою очередь приводит к уменьшению стойкости стекла к действию температурного поля.

Тепловое расширение исследуемых стекол в интервале $20 - 300^\circ\text{C}$ изменяется от 55 до $114 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ (см.рис.4), закономерно возрастая с увеличением ионного радиуса введенного s -элемента. Значение коэффициента термического расширения стекол зависит главным образом от состава, положения элемента (входящего в состав стекла) в периодической системе, от силы связи катион - кислород, валентности иона, величины ионного радиуса. С повышением валентности иона и уменьшением его ионного радиуса увеличивается прочность молекулярной структуры, что незамедлительно сказывается на уменьшении ко-

эфициента термического расширения. Таким образом, вполне объяснимо снижение теплового расширения опытных стекол с увеличением содержания в них ZrO_2 и B_2O_3 . Необходимо отметить положительное влияние B_2O_3 на это свойство. Как правило, окислы, снижающие расширение, увеличивают температуру начала размягчения стекол; составляет исключение B_2O_3 : снижая α , она одновременно снижает температуру начала размягчения. Это своеобразное поведение B_2O_3 , по всей вероятности, объясняется специфичностью строения борных стекол, способностью образовывать несимметричные треугольники $[BO_3]$ [5], слабо связанные между собой [6 - 8].

Исследование свойств опытных стекол проводилось на хорошо проварившихся прозрачных образцах, содержащих 5,0 и 10,0 мол.% ZrO_2 .

В прозрачных составах, очевидно, весь цирконий находится в виде стеклообразователя. Увеличение содержания ZrO_2 свыше предельно растворимых концентраций приводит к изменению его координационного состояния, накоплению групп $[ZrO_8]$. В составах таких стекол свойства не подчиняются аддитивной зависимости.

Анализируя полученные данные, необходимо отметить, что рассматриваемые в работе свойства опытных стекол, как правило, определяются характеристиками катионов, входящих в состав стекла, их валентностью, ионным радиусом, характером химических связей, реализованных в стекле. Ионы - модификаторы имеют более слабые связи с кислородом, уменьшают степень полимеризации тетраэдров $[SiO_4]$ и являются ответственными за снижение термических, механических и других свойств опытных стекол. Однако наличие их необходимо для получения стекол и глазурей на их основе с комплексом определенных заданных свойств.

Настоящая работа представляет также практический интерес. Ее результаты позволили установить, что на основе опытных стекол могут быть получены легкоплавкие глазури самого разнообразного вида и назначения: прозрачные - на основе Sr и Ba-содержащих систем; глушеные блестящие - Mg и Ca-содержащих систем; глушеные матовой фактуры (от шелковистой до каменной) - Zn-содержащей системы. Матовость поверхности покрытия объясняется формой и размерами (больше длины волны света) кристаллов. Грани кристаллов, выступающие над поверхностью глазури, создают диффузно-зеркальное отражение света, обуславливающее матовость поверхности.

В дальнейшем механизм глушения Zn-содержащих стекол будет подробно исследован.

Л и т е р а т у р а

1. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М., 1955.
2. Кийтайгородский И.И., Карпеченко А.А. - Стекло и керамика, 1962, № 11, с. 37.
3. Беляев Г.И. и др. - В сб.: Эмаль и эмалирование металлов. Л., 1964.
4. Weyl W.A. - Silicates Ind., 1958, № 11, с. 63.
5. Ермоленко Н.Н., Шамкалович В.И., Дятлова Е.М. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, вып. 5. Минск, 1976, 33-39.
6. Макмиллан П.У. - В сб.: Стекло и керамика. М., 1967, с. 52.
7. Тарасов В.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 23-31.

УДК 666.01

О.Г.Городецкая, С.А.Янковская

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

Важная народнохозяйственная задача - повышение качества продукции - диктует необходимость разработки новых составов глазурей повышенной белизны и термостойкости для облицовочной плитки.

В основу настоящего исследования с целью синтеза на ее основе как тугоплавких, так и легкоплавких составов глазурей с повышенной белизной взята пятикомпонентная система $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

Ранее был изучен ряд сечений 4-компонентной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ и получены на ее основе глазури повышенной термостойкости и белизны [1, 2].

Введение Al_2O_3 обусловлено способностью этого окисла улучшать качество поверхности, блеск, глушение при высоких температурах, увеличивать химстойкость покрытий, стабилизировать глазурный шликер.

* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М. Бобковой