

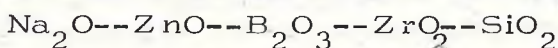
Л и т е р а т у р а

1. Ермоленко Н.Н., Калечиц А.К., Скрипко Г.Г. Синтез стекол на основе нефелина для производства темно-зеленых бутылок. — В сб.: Новое в производстве сортовой посуды и тарного стекла. М., 1968, 8—14. 2. Ермоленко Н.Н., Калечиц А.К. Исследование системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--CaO--Na}_2\text{O}$. Мат-лы к Всесоюз. симпоз. "Исследование стеклообразных систем и синтез стекол на их основе". Минск, 1967, 34—35. 3. Калечиц А.К. Синтез нефелинсодержащих стекол для темно-зеленых бутылок. Тр. 6-го совещ. молод. спец. стекольн. пром., М., 1967. 4. Ермоленко Н.Н., Тижовка В.В. Синтез глиноземистых малощелочных стекол для производства тарных изделий. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, вып. 1, 60—65. 5. Калечиц А.К., Тижовка В.В., Шамколович В.И. — В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Владимир, 1971, вып. 2, 13—14. 6. Фаргер Н.Э. Синтез и исследование стекол с пониженным содержанием щелочей. Тез. докл. к Всесоюз. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 232—234. 7. Минаков А.Г., Резенко Г.В. Исследование некоторых малощелочных высококальциевых стекол в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO--Na}_2\text{O}$. Тез. докл. к Всесоюз. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 201 — 203. 8. Ермоленко Н.Н. и др. Разработка составов стекла с пониженным содержанием щелочей для производства стеклотары. Отчет по НИР. Минск, 1968.

УДК 666.295

О.Г. Городецкая, канд.техн.наук,
С.А. Гайлевич

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Положенная в основу настоящего исследования Zn -- содержащая система перспективна с точки зрения получения на ее основе легкоплавких глухих глазурей с шелковисто-матовой

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

поверхностью. Кроме того, наличие в составе трех стеклообразующих окислов, своеобразное поведение атомов бора и циркония в опытных стеклах делает их интересными и с научной точки зрения.

Исследование областей стеклообразования проводилось следующих сечениях:

x · SiO ₂	y · ZrO ₂	z · ZnO	7,5	B ₂ O ₃	10Na ₂ O;
x · SiO ₂	y · ZrO ₂	z · ZnO	10	B ₂ O ₃	10Na ₂ O;
x · SiO ₂	y · ZrO ₂	z · ZnO	12,5	B ₂ O ₃	10Na ₂ O;
x · SiO ₂	y · ZrO ₂	z · ZnO	15	B ₂ O ₃	10Na ₂ O;
x · SiO ₂	y · ZrO ₂	z · ZnO	17,5	B ₂ O ₃	10Na ₂ O;
x · SiO ₂	y · ZrO ₂	z · ZnO	20	B ₂ O ₃	10Na ₂ O,

где x изменялся от 35 до 70, y -- от 5 до 25, z от 5 до 40 мол. %.

Стекла варили 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. Как показали экспериментальные данные, в исследуемой системе стекла легко получаются в широком интервале составов.

На рис. 1 представлена диаграмма стеклообразования исследуемой системы. На диаграмму нанесена изотерма стеклообразования, отмечена область прозрачных, гомогенных, не кристаллизующихся при охлаждении после варки стекол, а также область глухих стекол, кристаллизующихся при выработке.

Как видно из рисунка, область прозрачных стекол располагается вдоль бинарной линии SiO₂--ZnO. Увеличение содержания B₂O₃ от 12,5 до 20 мол. % способствует усилению ликвационных явлений, характерных для натриевоборосиликатной системы. В ряде составов опытных стекол с повышенным содержанием SiO₂ и B₂O₃ наблюдается опалесценция, по-видимому, связанная с тем, что они располагаются в ликвационном поле системы Na₂O--ZnO--B₂O₃--ZrO₂--SiO₂ или вблизи него.

Согласно [1], благоприятное действие бора на кристаллизацию циркониевых соединений объясняется его минерализующим действием. Циркониевые соединения кристаллизуются из силикатных расплавов в виде мелких зерен, и атомы бора предохраняют растущие кристаллы от повторного растворения. Положительное влияние B_2O_3 на кристаллизацию объясняется также тем, что ионы B_3^+ "захватывают" для своей координации в первую очередь кислород, вносимый в стекло щелочами, а это снижает устойчивость групп $[ZrO_6]$ в структурной сетке стекла [2].

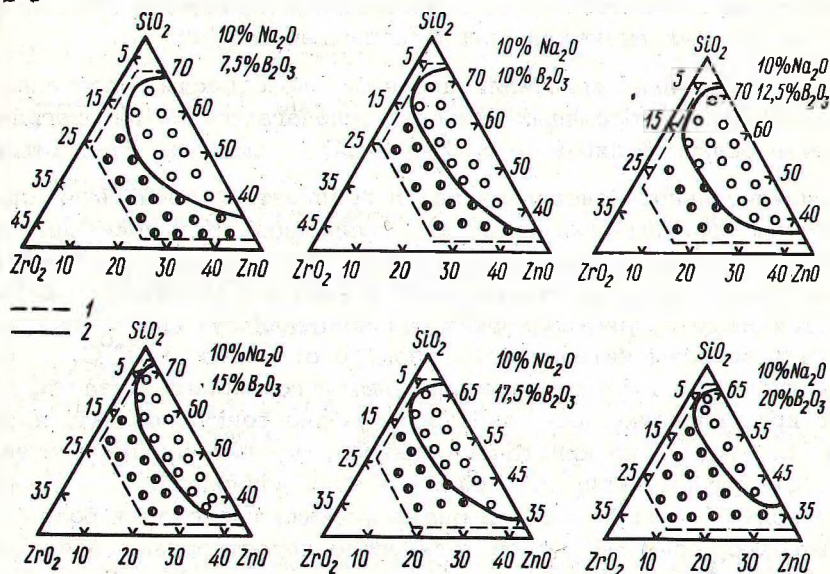


Рис. 1. Диаграмма стеклообразования системы $Na_2O-ZnO-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$: 1 - область изученных составов; 2 - прозрачных стекол.

Стремление бора к координационным изменениям зависит от состава стекла, особенно от содержания Na_2O и ZnO . При соотношении $B_2O_3 : Na_2O \leq 1$, по-видимому, весь бор встраивается в кремнекислородный каркас стекла. По мере увеличения содержания B_2O_3 , с ростом соотношения $B_2O_3 : Na_2O$ (содержание Na_2O в исследуемых составах постоянное -- 10 мол.%) происходит уменьшение координации бора и выход его из кремнекислородного каркаса, т.е. при соотношении $B_2O_3 : Na_2O > 1$ характерна тригональная координация атомов

бора. Образуются области боратного и кремнеземного стекла. Дифференциация этих областей усиливается с увеличением содержания B_2O_3 . Полученные экспериментальные данные убеждают в том, что увеличение поверхности раздела фаз вызывает в свою очередь более быстрое глушение или кристаллизацию опытных образцов.

Как установлено, процесс стеклообразования в исследуемой системе в значительной степени зависит от количества введенной ZrO_2 , увеличение содержания которой способствует кристаллизации стекол при выработке и появлению в них хлопьевидных включений нерастворившейся ZrO_2 .

Исследование кристаллизационной способности проводилось на составах прозрачных стекол, располагающихся на диаграмме вдоль бинарной линии $SiO_2 - ZnO$ (см. рис. 1). Методом принудительной кристаллизации в градиентной печи были определены границы и характер кристаллизации. Как показали экспериментальные данные, опытные стекла обладают разнообразным характером кристаллизации: в системе имеются стекла, устойчивые к кристаллизации, не кристаллизующиеся на лодочке во всем интервале температур от 700 до 1100°C, опалесцирующие в результате принудительной кристаллизации, слабо кристаллизующиеся, либо образующие тонкую пленку, а также стекла, легко кристаллизующиеся, дающие полное глушение.

Составы стекол, устойчивых к кристаллизации, содержат не более 5 мол.% ZrO_2 . Кристаллизация происходит более интенсивно, если небольшое количество нерастворившегося глушителя образует центры кристаллизации.

Кристаллизационная способность опытных стекол также зависит от содержания ZnO , увеличение количества которой способствует усилению кристаллизации.

Для установления возможности получения матовой поверхности составы опытных стекол растирались с добавкой 10% глины и наносились в виде шликера на полоски длиной 150 мм; образцы выдерживались в течение 1 ч в градиентной печи в интервале температур 700—1100°C.

Результаты такого исследования позволяют определить поведение глазурного покрытия в указанном интервале: начало оплавления, характер растекания, наличие или отсутствие цика, температурную область появления микротрещин, характер глазурного покрытия (блестящее или матовое), интервал матовости, белизну.

Установлено, что на основе исследуемой Zn -содержащей системы возможно получение шелковисто-матовых глазурных покрытий с относительно широким температурным интервалом матовости.

Экспериментальные данные позволили определить четкое влияние ZnO на характер матовой поверхности: при относительно небольшом содержании имеет место шелковистая поверхность; увеличение содержания его усиливает процесс кристаллизации и приводит к появлению каменной поверхности. Содержание ZnO в составах с шелковисто-матовой поверхностью составляет от 5 до 15 мол.%. .

В ы в о д ы. Установлено, что в системе $Na_2O - ZnO - B_2O_3 - ZrO_2 - SiO_2$ образуется обширная область стекол, которые могут служить основой для получения матовых глазурных покрытий.

Максимальная растворимость ZrO_2 для исследуемых стекол составляет 15 мол.%, но, как правило, не превышает 10 мол.%. С увеличением содержания B_2O_3 растворимость ZrO_2 сначала увеличивается (до отношения $B_2O_3 : Na_2O \cong 1$), а затем снижается.

Установлено, что в пределах содержаний от 5 до 40 мол. % ZnO возможно получение матовых глазурей с разнообразным характером матовости -- от шелковистой до каменной.

Л и т е р а т у р а

1. Белов Н.В. Кристаллохимия минералов. -- ДАН СССР, XXI, № 1, 1950, 61--64.
2. Варгин В.В., Хейфец В.С. Процессы кристаллизации в циркониевых стеклах и эмалях. -- "Стекло и керамика", 1965, № 2, 26--28.