

связей, нежели барий. В связи с этим в бариевых стеклах создается менее дифференцированная структура за счет большего количества промежуточных группировок. Более высокая микро-неоднородность стронциевых стекол по сравнению с бариевыми подтверждается данными электронной микроскопии.

Таким образом, четкость дифференциации структуры по типу комплексов постепенно уменьшается по мере перехода от стронциевых к бариевым стеклам. Это связано с тем, что введение катиона с большим ионным радиусом вызывает большее перераспределение связей в стекле и обуславливает более равномерное распределение ионов бария в стекле по сравнению с ионами стронция.

На степень полимеризации анионного каркаса оказывают влияние количества  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в опытных стеклах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967, с. 46.
2. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры закаленных в стеклообразное состояние алюмосиликатных расплавов. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 215.
3. Белов Н.В. Геохимические аккумуляторы. Тр. ин-та кристаллографии, вып. 7. М., 1952, с. 73.
4. Воронков М.Г. О межатомных расстояниях и природе связей Si - O в силикатах. - ДАН СССР, 138, 1, 1961, с. 106.
5. Паулинг Л. Природа химической связи. М.-Л., 1947, с.21.

УДК 666,19

В.Д.Мазуренко

### О ВЗАИМОСВЯЗИ СВОЙСТВ И НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ШЛАКОВЫХ СТЕКОЛ

При разработке составов для синтеза стеклокристаллических материалов желательно использовать минералы, способные к широкому изоморфным замещениям катионов. Необходимым условием при этом является получение мономинерального продукта, в котором отсутствуют напряжения на границах зерен и, следовательно, устраняется неизбежное ослабление структуры.

Согласно [1], состав стекол и расплавов может характеризоваться выраженным в г-ионах отношением  $\frac{O}{Si}$ , получившим в литературе название кислородного числа ( $f_{Si}$ ) и ис-

пользуемся при рассмотрении структур стеклообразных и кристаллических силикатов.

Л.Н.Шелудяковым [2] предложено оценивать структуру гомогенных силикатных и алюмосиликатных расплавов коэффициентом структуры анионов, представляющим отношение числа содержащихся в системе ионов кислорода к числу ионов - сеткообразователей, способных изоморфно замещать друг друга в структурах анионов.

На основании данных [3 - 6] по изучению вязкости гомогенных алюмосиликатных расплавов системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  установлено, что в них 3/4 ионов алюминия находится в тетраэдрической координации по кислороду и образует алюмоокислородные тетраэдры  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , изоморфно замещающие кремнекислородные тетраэдры  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  в кремнекислородных анионах с образованием кремнеалюмоокислородных анионов, а 1/4 ионов  $\text{Al}^{3+}$  имеет октаэдрическую координацию и вместе с другими ионами-модификаторами находится в промежутках между кремнеалюмоокислородными анионами, компенсируя положительными зарядами отрицательные [7]. Для алюмосиликатных расплавов предлагается [2] следующая зависимость, характеризующая коэффициент структуры анионов (КСА):

$$\text{КСА} = \frac{\sum \text{O}}{\text{Si} + 0,75 \text{Al}}$$

Нами изучалась взаимосвязь между КСА,  $f_{\text{Si}}$  и некоторыми свойствами, а также данными дифференциально-термического анализа стекол системы  $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , синтезированных на основе шлака комбината "Южуралникель". Содержание отдельных окислов в стеклах ограничено следующими пределами (мас.%):  $\text{SiO}_2$  41,78 - 47,90;  $\text{CaO}$  15,80 - 17,68;  $\text{MgO}$  12,00 - 15,53;  $\text{FeO}$  9,46 - 11,60;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  1,09 - 1,30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  7,00 - 10,58;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,65 - 0,79. В отдельные составы в качестве щелочных окислов вводились  $\text{K}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 1 - 2 мас.%. Стекла варились в газопламенной печи в корундовых тиглях при температуре  $1450^\circ\text{C}$ . Выработка производилась методом отливки на металлическую плитку. Полученные образцы не отжигались, а инерционно охлаждались на воздухе.

Для десяти синтезированных составов произведен расчет КСА и  $f_{\text{Si}}$ . Численные значения КСА для них лежат в пределах 3,00 - 3,81;  $f_{\text{Si}}$  колеблется от 0,554 до 0,757. При этом наблюдается закономерность изменения этих структурных

показателей в зависимости от химического состава синтезированных стекол.

Взаимосвязь между составом КСА и  $f_{Si}$  наблюдается при рассмотрении данных дифференциального термического анализа стекол, результаты которого для образцов № 2-4 показаны на рис. 1. Из рисунка видно, что с увеличением значения КСА и уменьшением  $f_{Si}$  температуры максимумов экзотермических эффектов понижаются. Это, по-видимому, связано с изменением состояния структуры кремнеалюмоокислородного каркаса. Наблюдается также закономерность при изучении взаимосвязи между структурными показателями и свойствами образцов, прошедших тепловую обработку (табл. 1).

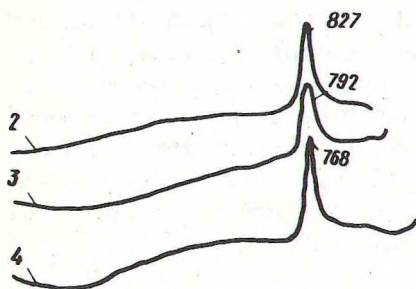


Рис. 1. Термограммы шлаковых стекол.

Таблица 1. Некоторые свойства и структурные показатели термообработанных образцов

Номер образцов	Свойства			КСА	$f_{Si}$
	плотность, г/см <sup>3</sup>	микротвердость, кгс/мм <sup>2</sup>	температура размягчения, °С		
1	3,3356	818,90	1100	3,06	0,757
2	3,3240	800,00	1084	3,17	0,657
3	3,1650	780,00	1064	3,21	0,625
4	3,1355	768,27	1040	3,22	0,567
5	3,1200	755,14	1020	3,39	0,565
6	3,1175	746,81	1005	3,47	0,563
7	3,1104	711,16	960	3,57	0,560
8	3,1080	700,13	950	3,61	0,558
9	3,1062	684,71	935	3,69	0,556
10	3,1040	675,25	910	3,81	0,554

Таким образом, КСА и  $f_{Si}$  могут служить в качестве критериев оценки взаимосвязи между структурой и свойствами силикатных материалов.

### Л и т е р а т у р а

1. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974. 2. Шелудяков Л.Н. Автореф. докт. дис. М., 1973. 3. Machin I.S., Tin Boo Ges and Hanna D.D. Viscosuty studies of System  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ; III, 35,45 and 50  $SiO_2$ . - J. of the Amer. Cer. Soc., 1952, 35 №12, 322-325. 4. Machin I.S., and Tin Boo Ges. Viscosity studies of System  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ; IV, 60 and 65  $SiO_2$ . - J. of the Amer. Cer. Soc., 1954, 37, №4, 177-186. 5. Гультияй И.И. - Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо, 1962, № 5. 6. Шелудяков Л.Н. Вестн. АН Каз. ССР. Сер. хим. наук, 1966, № 8, с. 9-12. 7. Бетехтин А.Г. Курс минералогии. М., 1961.

УДК 666.117.3

Н.Н.Ермоленко, А.М.Науменко, Е.Ф.Карпович

### ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ

Стекло с низким коэффициентом теплового расширения и высокой температурой начала размягчения является в ряде случаев незаменимым материалом в производстве прозрачных термостойких изделий для химической промышленности, транспорта, авиации и других отраслей народного хозяйства.

С целью синтеза таких стекол нами исследовалась система  $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ . В литературе имеются сведения, относящиеся к некоторым частным системам. Так, система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  изучалась рядом исследователей [1, 2, 7, 8]. В ней получены стекла с коэффициентом термического расширения в пределах  $(24 \div 60) \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> и температурой начала размягчения от 750 до 890°С.

При варке опытных стекол для приготовления шихты использовались химически чистые материалы и кварцевый песок Лоевского месторождения. Варка стекол проводилась в газовой печи при температуре 1600°С. В процессе исследования определялись температура начала размягчения и коэффициент термического расширения.