

## Л и т е р а т у р а

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1961. 2. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е., Жур А.С. Исследование кристаллизационной способности стекол системы  $P_2O_5-Nb_2O_5-Ge_2O_3-TiO_2$  методом дифференциально-термического анализа. -- В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, 55--59. 3. Бобкова Н.М., Аксенович Л.А., Жур А.С. Термографическое изучение стекол системы  $BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ . В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, 1976, вып. 5, 50--57. 4. Gottardi V., Locardi B. Sull'impiego dell'analisi termica nello studio della velocita di devetrificazione in particolari tipi di vetro.-- "La chimica et'industria", 1961, 43, 12, 1379--1384. (Бюро переводов ВИНТИ, перевод №38012/4. М., 1964.

УДК 666.117.3

Н.Н. Ермоленко, докт.техн.наук,  
Е.Ф. Карпович, канд.техн.наук,  
А.М. Науменко, Л.Г. Ясинский

### СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $MgO-B_2O_3-Al_2O_3-$ $-Ga_2O_3-SiO_2$

Значительный интерес для синтеза термостойких стекол представляют борсодержащие системы, и особенно алюмоборо-силикатная, на основе которой разработан целый ряд практических составов стекол с низким коэффициентом теплового расширения и высокой температурой начала размягчения. Систему  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  изучали ряд исследователей [1, 2, 14]. Авторы отмечают низкий коэффициент теплового расширения и высокую температуру начала размягчения этих стекол [3--6, 14].

Интерес представляют результаты работ исследователей, изучавших влияние аналога окиси алюминия -- окиси галлия [7 -- 10]. Показано, что эта окись сложно воздействует на термическое расширение стекол в зависимости от состава. Заме-

шая окись кремния в малощелочных стеклах, окись галлия несколько способствует повышению их коэффициента теплового расширения. Однако ее присутствие, по мнению авторов, значительно облегчает варку термостойких стекол и частичная замена  $Al_2O_3$  на  $Ga_2O_3$  может дать очень хорошие результаты.

Целью данной работы явилось изучение стеклообразования и кристаллизационных свойств системы  $MgO--B_2O_3--Al_2O_3--Ga_2O_3--SiO_2$ . Эта система ранее не исследовалась.

Был применен метод построения диаграмм многокомпонентных систем [11], основанный на изображении сечений многомерных пространственных фигур, представляющих системы в многомерном пространстве, гиперплоскостями с заданным процентным содержанием одного или более компонентов.

Содержание окислов в опытных составах стекол системы менялось в следующих пределах:  $SiO_2$  -- от 65 до 75 мол.%;  $Al_2O_3$  -- от 2,5 до 30,  $MgO$  -- от 2,5 до 30;  $B_2O_3$  -- от 2,5 до 7,5;  $Ga_2O_3$  -- от 0 до 2,5 мол.%.

В качестве сырьевых материалов при синтезе новых стекол применялись обогащенный кварцевый песок Лоевского месторождения и чистые реактивы "ч.д.а" и "ч". Экспериментальные стекла варились в корундизовых тиглях емкостью 0,05 и 0,1 л в газовой пламенной печи при максимальной температуре  $1600^{\circ}C$ ; длительность выдержки 3 ч. Во время выработки стекломасса отливалась на холодную стальную плиту. Оценка варочных свойств производилась по следующим категориям: стекло, стекло с непроваром; стекло опаловое; остеклованная масса, спек. Кристаллизационная способность стекол исследовалась нами методом градиентной кристаллизации в интервале  $600--1400^{\circ}C$  при выдержке 2 ч.

В результате изучения варочных свойств опытных стекол на диаграмму системы нанесена изотерма стеклообразования  $1600^{\circ}C$  (рис. 1). Как видно из рисунка, во всех опытных сечениях с 2,5; 5,0 и 7,5 мол.%  $B_2O_3$  имеются области составов, которые при охлаждении дают прозрачные стекла. Область последних ограничена с одной стороны участком опаловых стекол, содержащих 5,0; 7,5 мол.%  $Al_2O_3$ , и с другой -- стеклами, которые при  $1600^{\circ}C$  не могут быть сварены с содержанием 17,5--20,0 мол.%  $Al_2O_3$ .

Увеличение концентрации окиси бора от 2,5 до 5,0 мол. % существенно не влияет на стеклообразование исследуемых стекол. Однако увеличение ее количества от 5,0 до 7,5 мол.% скалывается на некотором расширении области стеклообразования стекол в низкоглинеземистой части системы до 7,5 мол. %  $Al_2O_3$ , что согласуется с литературными данными [12,13].

Введение в четырехкомпонентную систему  $MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  2,5 мол.% окиси галлия расширяет область стеклообразования в высокоглинеземистой части системы до 20 мол.%  $Al_2O_3$ . При этом стекла с 2,5 мол.%  $Ga_2O_3$  намного технологичнее по сравнению со стеклами исходной системы. Они значительно легче выработываются, выливаются, из них хорошо тянутся палочки.

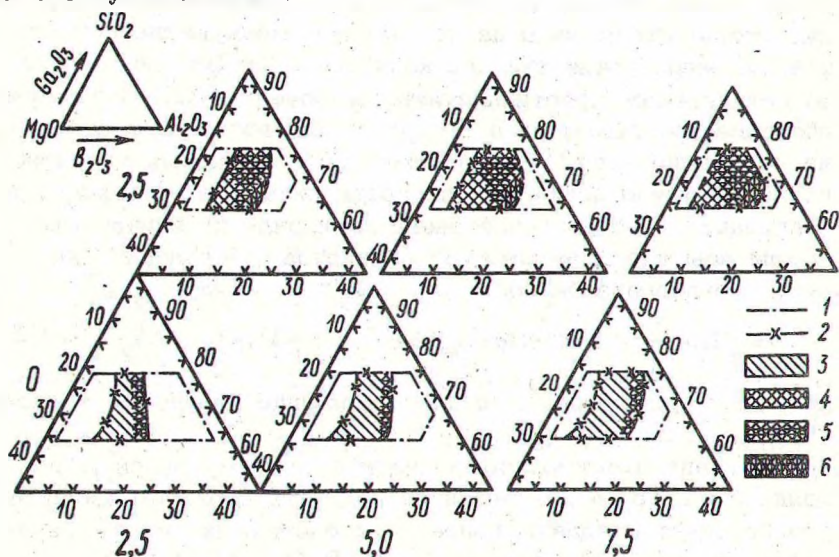


Рис. 1. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол системы  $MgO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ : 1 — граница области изученных стекол; 2 — изотерма стеклообразования  $1600^{\circ}C$ ; 3 — стекла, кристаллизующиеся с образованием кристаллической пленки; 4 — кристаллическая корка; 5 — объемная кристаллизация с деформацией образцов; 6 — объемная кристаллизация без деформации их.

Возможность относительно легкого получения галлиевых стекол по сравнению с алюминиевыми связана с большей электроотрицательностью галлия, так как уменьшение температуры плавления на 0,1 ед. электроотрицательности, по данным Рингвуда, составляет  $140-150^{\circ}C$  [8].

Результаты градиентной кристаллизации стекол системы  $MgO-B_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2$  приведены на рис. 1.

как видно из рисунка, опытные стекла без добавления окиси галлия образуют два типа кристаллизующихся стекол: с кристаллической пленкой и объемно кристаллизующиеся с деформацией. Введение в эту систему окиси галлия коренным образом меняет картину кристаллизации. Почти все стекла кристаллизуются объемно с деформацией и без деформации образцов. В сечении с 2,5 мол.%  $Ga_2O_3$  и 2,5 мол.%  $B_2O_3$  имеется не большой участок стекол (ограниченный содержанием 7,5—12,5 мол.%  $Al_2O_3$ ), которые кристаллизуются с образованием корки. На участке системы, ограниченном содержанием  $Al_2O_3$  15 мол.%, образуются стекла, кристаллизующиеся объемно, без деформации образцов, остальные -- с деформацией. Увеличение концентрации окиси бора от 2,5 до 5,0 мол.% не оказывает существенного влияния на кристаллизационную способность стекол. По мере увеличения ее количества от 5,0 до 7,5 мол. % область стекол, кристаллизующихся объемно с деформацией образцов, уменьшается, а с образованием кристаллической пленки -- расширяется. Это объясняется способностью борного ангидрида обычно снижать склонность силикатных стекол к кристаллизации. Добавление борного ангидрида к силикатным системам понижает температуру ликвидуса и, следовательно, делает стеклообразное состояние более устойчивым [12].

**Выводы.** В системе  $MgO--B_2O_3--Al_2O_3--Ga_2O_3--SiO_2$  получены прозрачные стекла, обладающие хорошими технологическими свойствами.

Введение в четырехкомпонентную систему окиси галлия в количестве 2,5 мол.% расширяет область стеклообразования и способствует созданию более технологичных по сравнению со стеклами исходной системы  $MgO--B_2O_3--Al_2O_3--Ga_2O_3--SiO_2$

Окись галлия, введенная в четырехкомпонентную систему  $MgO--B_2O_3--Al_2O_3--SiO_2$ , увеличивает кристаллизационную способность стекол и способствует образованию стекол, объемно кристаллизующихся в интервале 1100—1350°C.

#### Л и т е р а т у р а

1. Ермоленко Н.Н., Манченко З.Ф., Дятлова Е.М. Некоторые общие зависимости свойств стекол системы  $SiO_2--TiO_2--B_2O_3--Al_2O_3--CaO$  и  $SiO_2--TiO_2--Al_2O_3--CaO--$

$\text{MgO}$  от их состава. Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследования стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 135. 2. Немкович И.К., Левченя А.А. Исследование стеклообразования и некоторых свойств стекол системы  $\text{SiO}_2$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{B}_2\text{O}_3$ . -- В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, 69--72. 3. Авт. свид. СССР № 313792, 1971. 4. Авт. свид. СССР № 343957, 1972. 5. Пат. США, № 3404015, 1968. 6. Франц. пат. № 2097400, 1972. 7. Дуброво С.К. О термостойкости и жаростойкости силикатных стекол. -- "Изв. АН СССР. Неорганич. хим.-лы", 1, 6, 1965, 973--978. 8. Данилова Н.П., Дуброво С.К. Стеклообразование и некоторые свойства стекол в системах  $\text{CaO}$ -- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -- $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{SiO}_2$ . ЖПХ, 1967, 40, 5, 992--998. 9. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. М., 1965. 10. Авт. свид. СССР № 267031, 1968. 11. Ермоленко Н. Н., Дамбин Л.Н. Построение диаграмм шести-, семи-, восьми- и девятикомпонентных систем. -- В сб.: Стекло и силикатные материалы. Минск, 1962, 186--188. 12. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1970. 13. Ермоленко Н.Н., Шамкалович В.И., Дятлова Е.М. Исследование стеклообразования и свойств стекол системы  $\text{TiO}_2$ -- $\text{B}_2\text{O}_3$ -- $\text{CaO}$ -- $\text{SrO}$ -- $\text{PbO}$ . -- В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, 33--40. 14. Hummel F. and Reid H. Thermal Expansion of Some Glasses in the System  $\text{MgO}$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{SiO}_2$ . -- Journal of the American Ceramic Society, 1951, 34, 319.

УДК 666.11.01:539.213.1

Ж.С. Тижовка,  
 В.В. Тижовка, канд. техн. наук

### ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЦИРКОНИЯ В СТРУКТУРЕ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Исследование структурной роли двуокиси циркония в процессах стеклообразования представляет значительный интерес. Если ион  $\text{Zr}^{4+}$  является стеклообразователем, то он находится в стекле в шестерной координации и связь его с кислородом