

Г.Е. Рачковская, канд.техн. наук  
Э.В. Хомиц

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $TiO_2-P_2O_5-V_2O_5-Nb_2O_5$ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА\*

Исследование стекол методом дифференциально-термического анализа позволяет получить значительную информацию о процессе кристаллизации стекол с целью выбора обоснованных режимов их ситаллизации [1--4].

В данной работе анализируются результаты дифференциального термического анализа (ДТА) стекол системы  $TiO_2-P_2O_5-V_2O_5-Nb_2O_5$  в сечении с содержанием  $Nb_2O_5$ , равным 15 мол.%, и серии стекол с возрастающим содержанием  $Nb_2O_5$  от 0 до 20 мол.% при постоянном соотношении окислов  $TiO_2 : P_2O_5 : V_2O_5 = 2 : 1 : 1$ .

Были определены площади под экзотермическими пиками и построены графики зависимости их величины от состава стекла. Площадь, ограниченная пиком кривой ДТА, соответствует тепловому эффекту и, согласно [4], характеризует кристаллизационную способность, в частности скорость кристаллизации стекла.

На всех термограммах, представленных на рис. 1, четко вырисовывается экзотермический пик, свидетельствующий о формировании в стекле кристаллической фазы, и один эндотермический, предшествующий образованию кристаллов.

Сравнение термограммы серии стекол с постоянным содержанием  $P_2O_5$  -- 25 мол.% (см. рис. 1) показало, что с увеличением содержания  $TiO_2$  за счет снижения количества  $V_2O_5$  экзотермические пики растут по высоте и преобразуются в более узкий контур. Следовательно, процесс кристаллизации стекла протекает с большей интенсивностью и скорость кристаллизации значительно возрастает. Эта зависимость не носит прямолинейного характера: до 15 мол.%  $TiO_2$  скорость кристалли-

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

мации практически не изменяется, а при 15--50 мол.% резко возрастает (рис. 2). Увеличение кристаллизационной способности с ростом содержания  $TiO_2$  в данных стеклах подтверждается увеличением площади экзотермического пика (рис. 3).

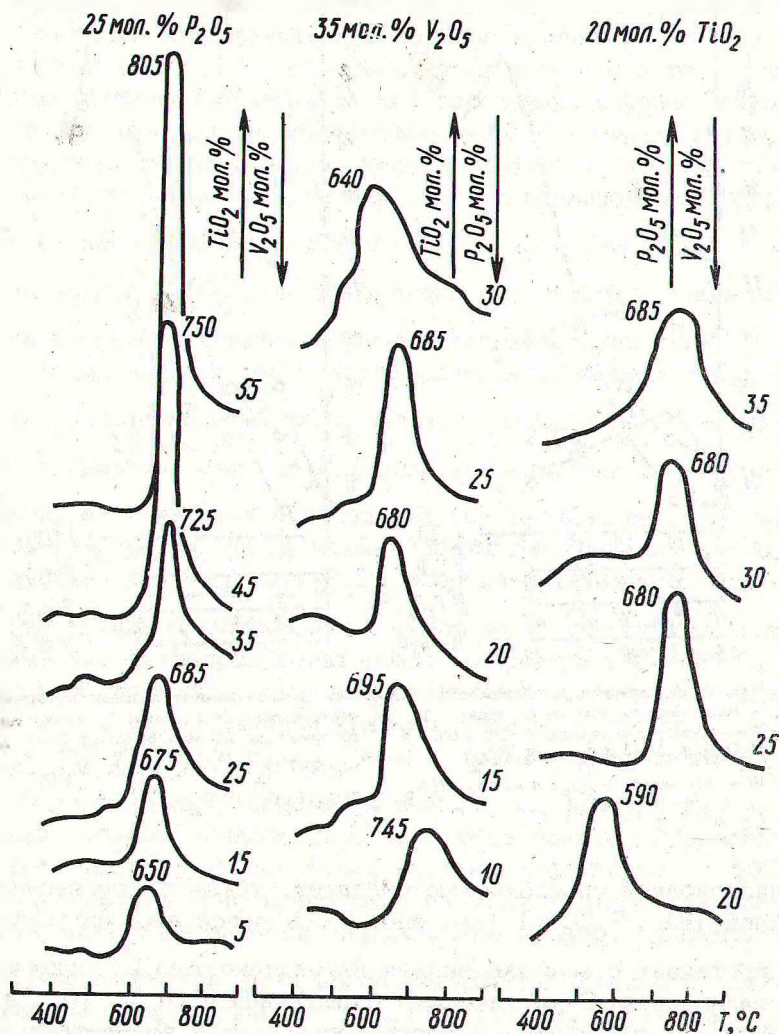


Рис. 1. Термограммы стекол с содержанием  $Nb_2O_5$  — 15 мол.%. —

Термограммы серии стекол с постоянным содержанием  $V_2O_5$  - 35 мол.% и увеличивающимся количеством  $TiO_2$  за счет снижения  $P_2O_5$  характеризуются более пологим очертанием пиков, судя по которым можно заключить, что наибольшей крис-

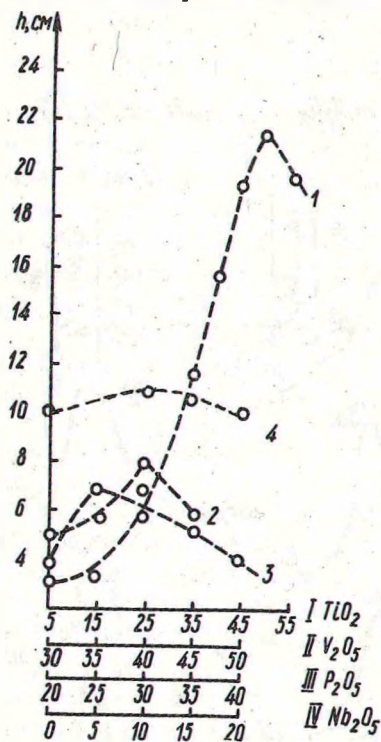


Рис. 2. Зависимость интенсивности экзотермического пика от состава: 1 — стекла с содержанием 25 мол. %  $P_2O_5$ ; 2 — 20 мол.%  $TiO_2$ ; 3 — 35 мол.%  $V_2O_5$ ; 4 —  $TiO_2$ ;  $P_2O_5$ :  $V_2O_5$  = 2:1:1.

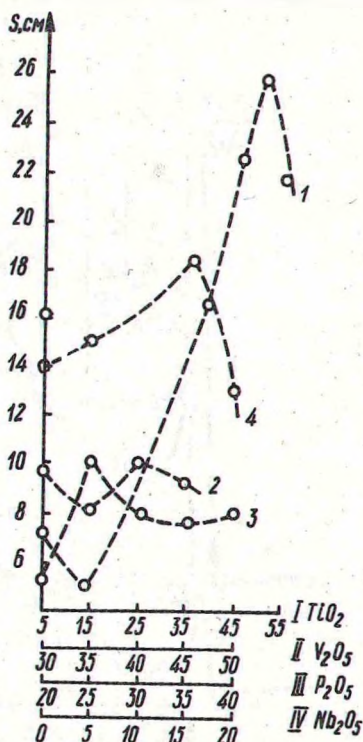


Рис. 3. Зависимость площади экзотермического пика от состава: 1 — стекла с содержанием 25 мол.%  $P_2O_5$ ; 2 — 20 мол.%  $TiO_2$ ; 3 — 35 мол.%  $V_2O_5$ ; 4 —  $TiO_2$ ;  $P_2O_5$ :  $V_2O_5$  = 2:1:1.

таллизационной способностью обладает стекло с соотношением окислов  $TiO_2$ :  $P_2O_5$  = 1 (см. рис. 1). Процесс его кристаллизации протекает с максимальными интенсивностью и скоростью кристаллизации. С увеличением содержания  $TiO_2$  от 10 до 25 мол.% кристаллизационная способность стекол возрастает: экзотермический пик растет по высоте, смещаясь в область более низких температур и увеличиваясь по площади (см. рис. 2,3). Па-

дние температуры формирования кристаллической фазы от 745 до 640°C свидетельствует о резком снижении энергии активации процесса кристаллизации опытных стекол.

Из сопоставления термограмм серий стекол с постоянным содержанием  $P_2O_5$  и  $V_2O_5$  следует, что на их кристаллизационную способность существенное влияние оказывает двуокись титана: с увеличением ее содержания повышается скорость кристаллизации и снижается энергия активации этого процесса за счет снижения энергетического барьера нуклеации.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что в опытных стеклах инициатором кристаллизации служит двуокись титана. Причем при ее содержании до 10—15 мол.%, когда, вероятно, ионы титана встраиваются в структурную сетку стекла в виде групп  $[TiO_4]$ , усиления кристаллизационной способности не наблюдается. С ростом содержания  $TiO_2$  идет накопление групп  $[TiO_6]$ , не встраивающихся в структурную сетку стекла и способствующих усилению его кристаллизации.

Термограммы стекол с постоянным содержанием  $TiO_2$  — 20 мол.% и увеличивающимся количеством  $P_2O_5$  за счет снижения  $V_2O_5$  в пределах рассматриваемых концентраций позволили установить влияние этих окислов на кристаллизацию опытных стекол (см. рис. 1). Полученные результаты показали, что с увеличением концентрации  $P_2O_5$  энергия активации процесса кристаллизации практически не изменяется, формирование кристаллической фазы происходит при температуре 680—685°C, однако скорость кристаллизации увеличивается. Всплеск кривой зависимости интенсивности кристаллизации от состава наблюдается при 25 мол.%  $P_2O_5$ . Рост в стеклах содержания  $V_2O_5$  от 40 до 45 мол.% приводит к резкому снижению энергии активации процесса кристаллизации, и образование кристаллической фазы происходит при более низкой температуре — 590°C. Однако скорость кристаллизации при этом заметно снижается.

Для выявления влияния  $Nb_2O_5$  на процесс кристаллизации опытных стекол нами исследована серия стекол с постоянным соотношением окислов  $TiO_2:P_2O_5:V_2O_5=2:1:1$  и возрастающим содержанием  $Nb_2O_5$  от 0 до 20 мол.%. Термограммы этих стекол характеризуются узкими высокими пиками (рис. 4).

Первые добавки  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в количестве 5 мол.% повышают температуру выделения кристаллической фазы (см. рис. 4) и способствуют интенсивному протеканию кристаллизации: пик растет по высоте и увеличивается по площади (см. рис. 2, 3),

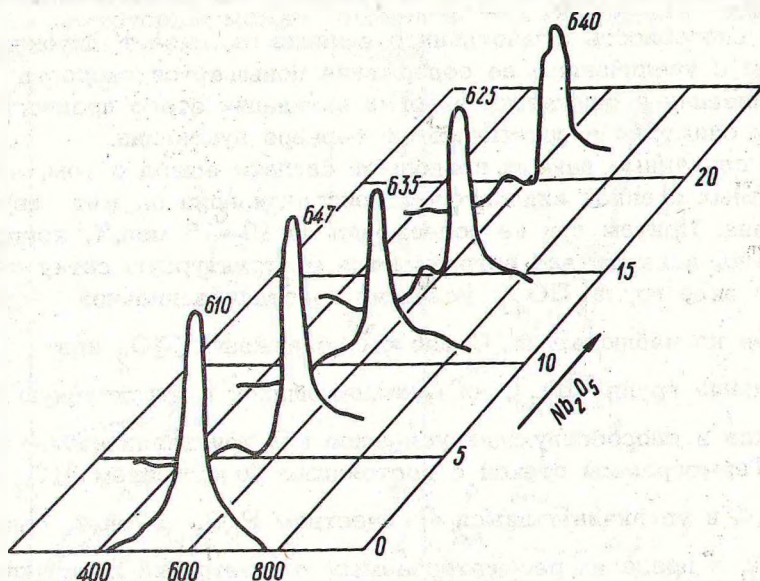


Рис. 4. Термограммы стекол с соотношением окислов  $\text{PO}_2:\text{P}_2\text{O}_5:\text{V}_2\text{O}_5=2:1:1$ .

Дальнейшее повышение количества  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  от 10 до 15 мол.% снижает энергию активации процесса кристаллизации и, следовательно, температуру выделения кристаллической фазы, не изменяя скорости кристаллизации. Введение 20 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  приводит к появлению на термограмме нового экзотермического пика, по которому можно судить о выделении второй, вероятно, ниобийсодержащей фазы.

Выводы. Итак, в соответствии с данными ДТА, наибольшее влияние на процесс кристаллизации опытных стекол, рост ее скорости и интенсивность формирования кристаллической фазы оказывает двуокись титана. Значительной кристаллизационной способностью обладают стекла, содержащие 25 мол.%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 10—15 мол.%  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и от 15 до 50 мол.%  $\text{TiO}_2$ . В стеклах этой области составов в основном следует ожидать образования титан- и фосфорсодержащих кристаллических фаз.

## 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  $P_2O_5-Nb_2O_5-Fe_2O_3-TiO_2$  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-