

Автореф. канд.дис. - Минск, 1969. 12. Манченко З.Ф. Синтез и исследование свойств стекол и ситаллов в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$ . Автореф. канд.дис. - Минск, 1969. 13. Андреев Н.С., Аверьянов В.И. Структурные исследования натриевосиликатных стекол в области метастабильной ликвации. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 94-97. 14. Аверьянов В.И., Порай-Кошиц Е.А. Электронно-микроскопическое исследование расщепления стекол литиевосиликатной системы. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 76-100.

УДК 666.01

Л.Н.Мартынова, Е.М.Дятлова

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВАРКИ НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{R}_2\text{O}$

Тепловое "прошлое" стекла оказывает большое влияние на его структуру и физико-химические свойства [1-6]. Особое значение этот фактор имеет для легкоплавких стекол, обладающих низкой вязкостью и повышенной агрессивностью к огнеупору. Даже небольшое изменение температуры варки таких стекол способно вызвать значительные изменения их свойств. В литературе имеется чрезвычайно мало сведений о влиянии "теплого прошлого" на свойства бессиликатных и малосиликатных легкоплавких стекол. Поэтому этот вопрос является весьма актуальным.

Изучение влияния температуры варки на свойства легкоплавких стекол было проведено на оптимальных составах 14/7 с и 19/7 с, синтезированных в системе  $\text{SiO}_2$ - $\text{V}_2\text{O}_3$ - $\text{CuO}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{R}_2\text{O}$ .

Стекла были сварены в фарфоровых тиглях по трем режимам: 1 -  $1200^\circ\text{C}$ , 2 -  $1300$  и 3 -  $1400^\circ\text{C}$ . Выдержка в каждом случае составляла 0,5 ч.

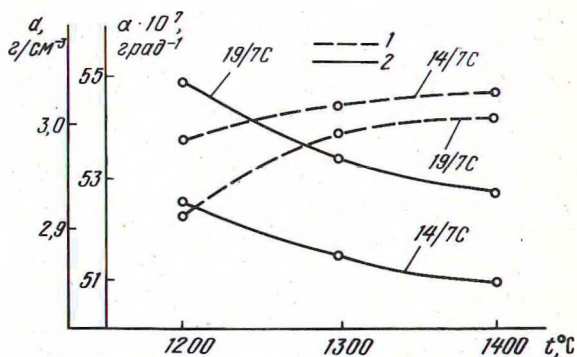
Синтезированные стекла отливались в форму и отжигались в муфельной печи. На изготовленных образцах были изучены следующие свойства, которые наиболее важны для гидроизоляционных термостойких легкоплавких стекол: кристаллизационная способность, температура начала размягчения, коэффициент термического расширения, микротвердость, химическая устойчивость к воде, плотность.

Опытные стекла, сваренные при выбранных режимах, не кристаллизуются в температурном интервале 450-1000°C. Температура растекаемости стекла на шамотной лодочке в значительной степени зависит от его "теплового прошлого". Температура "нулевого мениска" опытных стекол с увеличением температуры синтеза понижается в среднем на 150°C. Этот факт косвенно свидетельствует о снижении вязкости стекол. В связи с этим можно предположить, что если и происходит при варке улетучивание щелочных окислов, то весьма незначительно [3]. Понижение температуры "нулевого мениска" с повышением температуры синтеза можно объяснить не изменением химического состава стекла, а структурными изменениями, происходящими при этом: с повышением температуры расплава структурные элементы кристаллических решеток неразрушившихся исходных веществ шихты или образовавшихся в результате реакций в твердом состоянии соединений в большей степени деформируются или полностью разрушаются. Расплавы по своему строению становятся более однородными [3].

Полученные данные по изучению свойств стекол 14/7 и 19/7 с, синтезированных при различных температурах, представлены на рис. 1-3.

Рис. 1. Влияние температуры варки на плотность и коэффициент термического расширения стекол 14/7 с и 19/7 с:

1 — плотность; 2 — коэффициент термического расширения.



Как видно из рисунков, температура варки оказывает значительное влияние на свойства стекла. Причем это влияние неоднозначно и на разных свойствах проявляется по-разному. В частности, плотность и водостойчивость стекол с повышением температуры варки изменяются незначительно (на 0,054 - 0,095 г/см<sup>3</sup> и 0,125-0,23% соответственно). Наибольшее влияние температура варки оказывает на температуру начала размягчения и коэффициент термического расширения (см. рис. 1-2).

Количественные изменения свойств стекол с изменением температуры варки исходного расплава обусловлены существен-

ными качественными изменениями в характере формирования химических связей в стеклах в процессе их синтеза [1].

На основании электронно-микроскопического исследования изученных стекол, результаты которого представлены на рис. 3, можно проследить превращения, происходящие в стекле по мере увеличения температуры варки. Как видно из рисунка, структура стекол, сваренных при  $1200^{\circ}\text{C}$ , "рыхлая", состоящая из множества микронеоднородностей. С увеличением температуры варки до  $1300^{\circ}\text{C}$  происходит уменьшение "разрыхленности" структуры стекла и выделение четко очерченных выпуклых каплевидных образований, по своему составу, очевидно, являющихся более высококремнеземистыми и поэтому слабее растворяющихся в HF при травлении [5].

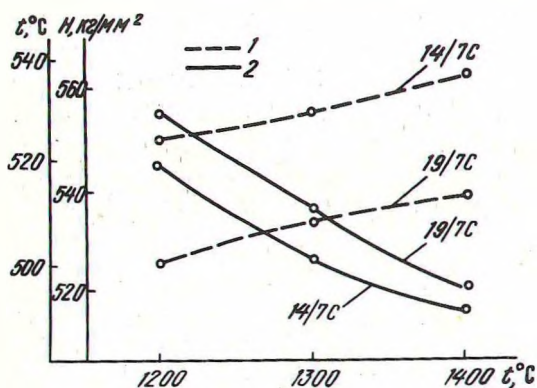


Рис. 2. Влияние температуры варки на микротвердость и температуру начала размягчения стекол 14/7 с и 19/7 с:

1 — микротвердость; 2 — температура начала размягчения.

Стекла, синтезированные при  $1400^{\circ}\text{C}$ , более однородны. Кроме того, размеры микронеоднородностей уменьшаются.

Следовательно, увеличение температуры варки способствует термической полимеризации структуры стекла и повышению ее однородности. Распределение связей с различной прочностью в высокотемпературных стеклах более равномерное, что обуславливает повышение характеристик микротвердости, плотности, водостойчивости и наличие невысоких значений коэффициента термического расширения.

Необходимо отметить, что с повышением температуры варки температура начала размягчения опытных стекол значительно снижается (см. рис. 2). По литературным данным [3, 5 - 6], с повышением температуры синтеза стекол температура начала их размягчения увеличивается. Однако это относят к натриево-силикатным стеклам, содержащим значительное количество  $\text{SiO}_2$ . Исследуемые стекла являются малокремнеземистыми (10- 20

мол.%  $\text{SiO}_2$ ) и содержат до 45 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Поэтому их структура значительно отличается от структуры обычных силикатных стекол. В связи с этим и с повышением температуры синтеза она претерпевает иные изменения, обуславливающие подобную зависимость свойств.

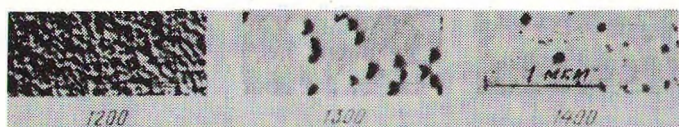


Рис. 3. Зависимость микроструктуры стекла 19/7 с от температуры варки.

Сопоставляя результаты проведенного исследования, можно сказать, что температура варки оказывает значительное влияние на свойства и структуру легкоплавких стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CuO} - \text{ZnO} - \text{R}_2\text{O}$ . С увеличением температуры варки наблюдается повышение термохимических характеристик стекол, что, вероятно, обусловлено изменениями в характере формирования химических связей при их синтезе.

#### Л и т е р а т у р а

1. Матвеев М.А., Агарков А.С. Влияние теплового прошлого на кинетику растворения щелочно-силикатных стекол. - ЖПХ, М., 1965, 38, вып. 2, с. 279-287. 2. Китайгородский И.И., Бобкова Н.М., Трунец И.А. Влияние режимов варки натрий-кальций-силикатных стекол на их кристаллизационную способность. - Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, с. 65-71. 3. Бобкова Н.М., Трунец И.А. Влияние режимов варки натриево- и кальциево-силикатных стекол на их механические свойства. - Стекло и керамика, 1966, 8, с. 13-16. 4. Бобкова Н.М., Рудаков В.В. Структурные превращения в силикатных стеклообразующих расплавах в процессе варки. - Стекло и керамика, 1967, 6, с. 11-16. 5. Бобкова Н.М., Трунец И.А. Влияние структурных неоднородностей на физические и химические свойства стекол. - В кн.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 36-38. 6. Бобкова Н.М., Тижовка Ж.С., Трунец А.А. Исследование структурных особенностей силикатных стекол при различных условиях их синтеза. - Стеклообразное состояние. Л., 1971, с. 114-117.