

ние стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979, вып. 9, с. 31–35.

УДК 666.01

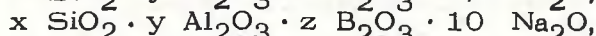
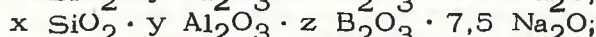
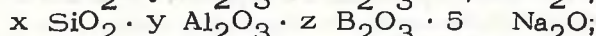
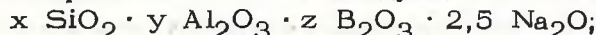
И.А.Левецкий, гл. спец. отд. стройматериалов (БКТИМП), В.И.Русак, канд.техн.наук, ст.науч. сотр. (БТИ), Р.Н.Милевская, ст.инж. (БКТИМП)\*

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$

В основу исследований настоящей работы положена система  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$ , стеклообразование и кристаллизационная способность стекол которой ранее подробно не изучалась. Д.Э.Стенворз и В.Э.С.Тернер [1] определили примерную область стеклообразования системы в разрезе с постоянным содержанием 10 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , Л.К.Ефимова и Т.М.Светличная [2] изучали стеклообразование в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  для получения данных, необходимых при синтезе новых и совершенствовании известных составов эмалей. В Рижском политехническом институте исследовалась система  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{R}_2\text{O}-\text{RO}$  [3] с целью устранения образования вторичных фаз в прозрачных глазурах на ее основе.

Детальное изучение данной системы представляет значительный интерес, так как на ее основе могут быть получены стекла разнообразного назначения, в том числе термически и химически устойчивые, прозрачные, кристаллизующиеся и не кристаллизующиеся в широком интервале. В связи с этим было предпринято систематическое изучение этой системы.

Установление областей стеклообразования исследуемой системы проводилось нами в следующих сечениях:



где  $x$  изменялся в пределах 5–70;  $y$  – 22,5–60;  $z$  – 10–97,5 мол. %.

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

Для синтеза стекол использовались реактивы марки ч.д.а. и обогащенный кварцевый песок. Стекла варились в фарфоровых тиглях емкостью 300 мл в газовой печи при температуре  $1400 \pm 20^\circ\text{C}$ . Расплавы резко охлаждались путем отливки их на холодную металлическую плиту.

При установлении областей стеклообразования исходили из составов, хорошо проваривающихся при  $1400 \pm 20^\circ\text{C}$  в течение 1 ч.

Результаты изучения варочных свойств стекол представлены на рис. 1.

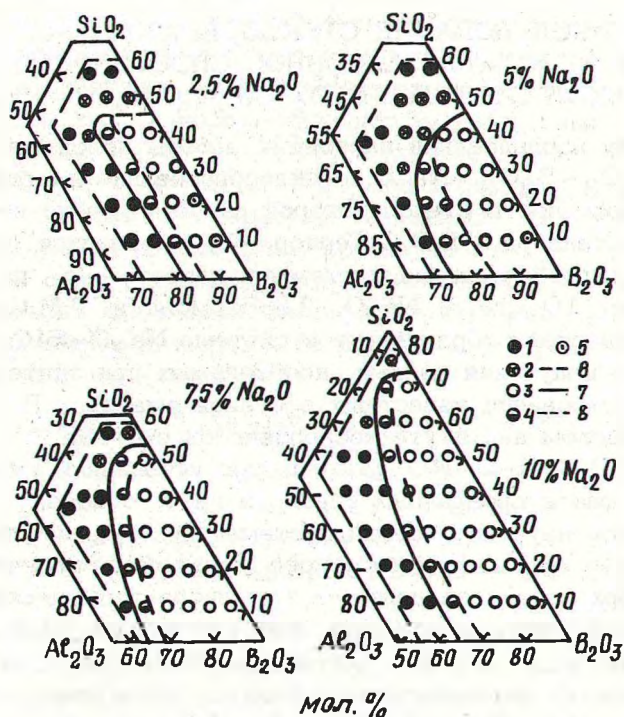


Рис. 1. Области стеклообразования в системе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ :

1 — непровар; 2 — стекло с кремнеземистой коркой; 3 — прозрачное стекло; 4 — стекло, кристаллизующееся при выработке; 5 — химически нестойкое стекло; 6 — область изученных составов; 7 — изотерма стеклообразования; 8 — область прозрачных стекол.

Как видно из рисунка, области стеклообразования располагаются на диаграмме вдоль бинарной линии  $\text{SiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ , закономерно расширяясь с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  от 2,5 до 10 мол. %. При этом наблюдается также увеличение количества

прозрачных стекол.  $\text{Na}_2\text{O}$  в исследуемых системах действует как плавень, понижающий температуру плавления. С увеличением содержания  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 80 до 97,5 мол. % количество прозрачных стекол увеличивается, однако они характеризуются низкой химической стойкостью и расслаиванием при варке. Эти стекла после непродолжительного пребывания на воздухе постепенно разрушаются.

По полученным экспериментальным данным определены области стеклообразования в тройных системах  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  (боковые грани тетраэдра). В пределах исследования составов эти области находятся в хорошем соответствии с данными других авторов [1, 2].

Для теоретической проверки границ стеклообразования в исследуемой системе был рассчитан коэффициент  $f_{\text{Si}}$ , служащий мерой связности кремнекислородного каркаса. Известно [4], что одним из условий получения обычных силикатных стекол является соблюдение соотношения  $f_{\text{Si}} > 0,33$ . Это имеет место при содержании  $\text{SiO}_2$ , превышающем 50 мол. %. Для рассмотренной системы даже при содержании  $\text{SiO}_2$ , превышающем 50 мол. %, этот коэффициент оказывается меньшим 0,33. Очевидно, при расчете коэффициента связности таких стекол следует учитывать не только ионы  $\text{Si}^{4+}$  но и  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , способные замещать кремний в стеклах [3], т. е. степень связности более правильно оценивать коэффициентом  $f_{\text{Si+Al+B}}$  [2, 5], что подтверждают выполненные расчеты.

Исследование кристаллизационной способности стекол проводилось на прозрачных и кристаллизующихся при выработке стеклах, которые подвергались принудительной кристаллизации в интервале температур 650–1150°C в течение 1 ч (рис. 2).

Как видно из рисунка 2, опытные составы стекол существенно различаются по характеру кристаллизации. Имеются стекла не кристаллизующиеся вообще, а также стекла, дающие частичную и полную кристаллизацию.

При термообработке стекол поверхностная кристаллизация их наблюдается в интервале 780–880°C, объемная – в интервале 850–1150°C. Деформация некристаллизующихся стекол происходит в области 700–750°C, растекание – 780–840°C.

В сечениях с содержанием 2,5 и 5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  кристаллизации стекол предшествует опалесценция при 715–850°C, нижний предел кристаллизации их составляет 780–870°C. В указанных сечениях объемно кристаллизующиеся в процессе термообработки стекла с мелкозернистой структурой и деформацией образцов располагаются вдоль изотермы области прозрачных

стекло. При дальнейшем повышении содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  от 5 до 10 мол. % структура кристаллизующихся стекол становится более крупнозернистой. Количество стекол с деформацией образцов уменьшается. Кристаллизация начинается с опалесценции стекол при  $720-890^\circ\text{C}$ , нижний предел кристаллизации находится в интервале  $790-880^\circ\text{C}$  при значительном сокращении области кристаллизующихся стекол.

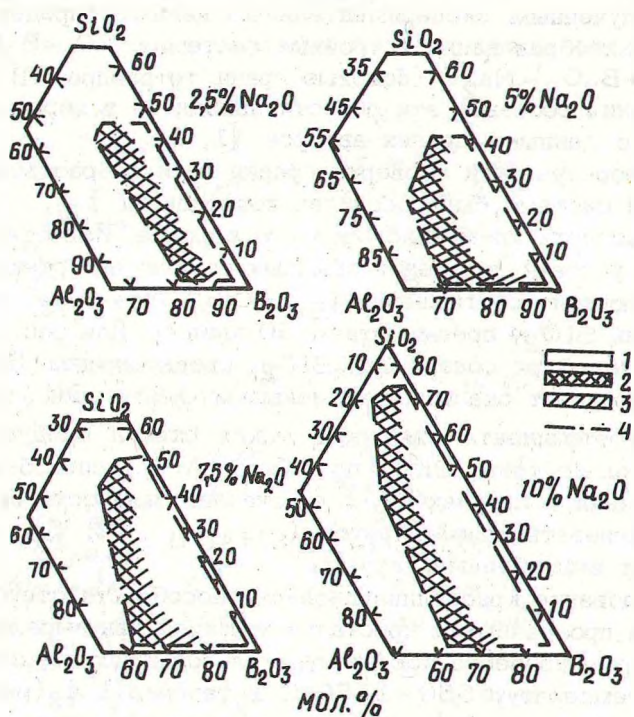


Рис. 2. Кристаллизационные свойства стекол системы  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$  при температуре  $1150^\circ\text{C}$ :  
 1 – стекло без признаков кристаллизации; 2 – объемная кристаллизация без оплавления образцов; 3 – объемная кристаллизация с оплавлением; 4 – область изученных составов.

Для всех синтезированных в данной системе стекол характерна высокая температура верхнего предела кристаллизации (выше  $1100^\circ\text{C}$ ). Установлено, что с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  в составах исследуемых стекол кристаллизационная способность их закономерно снижается. Согласно литературным данным, при кристаллизации в изученных стеклах с высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  (т. е. свыше 50 мол. %) следует ожидать образования  $\beta$ -кристобалита [3].

Таким образом, в системе  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  наибольшая область стеклообразования соответствует сечению с содержанием 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ . Этому же сечению отвечают стекла, наиболее устойчивые к кристаллизации.

### Л и т е р а т у р а

1. Диаграммы стеклообразных систем / Под ред. М.А.Безбородова. - Минск, 1959, с. 312. 2. Ефимова Л.К., Светличная Т.М. Стеклообразование в системе  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . - В сб.: Стеклоэмаль и эмалирование металлов. Новочеркасск, 1973, вып. 1, с. 49-53. 3. Устранение образования вторичных фаз в прозрачных алюмоборосиликатных глазурях / А.П.Раман, У.Я.Седмалис, Ю.Я.Эйдук, Д.А.Краге. - В сб.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1974, вып. 1, с. 131-140. 4. Аппен А.А. Химия стекла. - Л., 1970. 5. Стевельс Д. Электрические свойства стекла. - М., 1961, с. 112.

УДК 666.113

В.В.Тижовка, канд.техн.наук, доц.,  
Ж.С.Тижовка, канд. техн. наук,  
Л.В.Хартанович, ассист. (БПИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O-ZnO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$

В основу настоящего исследования положена семикомпонентная система  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$  с целью синтеза на ее основе легкоплавких кристаллизационных глазурей. В качестве глушителей выбраны  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$ .

Ранее нами данная система уже изучалась [1, 2]. В качестве глушителя применялась двуокись циркония. Было установлено, что хорошими физико-химическими и технологическими свойствами обладают составы, которые содержат 2,5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15 мол. %  $\text{CaO}$  и 7,5 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Определение областей стеклообразования исследуемой системы проводилось в двух сечениях:

