

Л и т е р а т у р а

1. А. с. 77061 (СССР). Легкоплавкое стекло / Н.Н.Ермоленко, З.Ф.Манченко, В.И.Шамкалович, В.Н.Самуйлова. - Оpubл. в Б.И., 1980, № 40. 2. Самуйлова В.Н., Манченко З.Ф. Синтез и исследование свойств висмутосодержащих легкоплавких стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, Минск, 1978, вып. 7, с. 39-45. 3. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3-9. 4. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5-12.

УДК 666.295

Н.М.Бобкова, докт.техн.наук, профессор,
В.Н.Самуйлова, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,
И.С.Качан, канд.техн.наук, доц. (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Ликвационные явления нашли в последнее время широкое практическое применение для регулирования химических, электрических и других свойств стекол, получения глушеных ("молочных") стекол, при синтезе стеклокристаллических материалов и т. д. Это явилось результатом проведения значительного количества научных исследований структуры и свойств стекол в связи с ликвацией.

Интерес к ликвационным явлениям в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ вызван прежде всего тем, что для синтеза стекол в данном случае может быть использовано наиболее дешевое и недефицитное минеральное сырье. Именно поэтому обеспечивается возможность применения стекол этой системы для строительных целей. Глушеные стекла широко используются для декоративной отделки зданий и интерьеров, изготовления облицовочных материалов, художественных изделий и для других целей.

Из наиболее важных работ в области исследования ликвационных явлений в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ следует отметить ставшие классическими работы Дж.Хаммела [1], построившего по экспериментальным данным объемную модель области метастабильной ликвации в пределах температур $600-1200^\circ\text{C}$, а

также Д.Барнета и Р.Дагласа [2], которые установили положение изотерм метастабильной ликвации на диаграмме состояния системы. Результаты обеих работ в общем согласуются между собой, однако, согласно данным Дж.Хаммела, область метастабильной ликвации несколько шире (в сторону увеличения Na_2O), чем это следует из работы [2].

Изучению купола ликвации в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ были посвящены и работы [3, 4], где отмечается, что скорость образования зародышей новой фазы в этой системе определяется уравнением Фольмера-Френкеля [5, 6]. Структура стекла, в которой осуществлялся такой фазовый переход, представляла хаотически распределенные и неодинаковые по величине капли выделившейся фазы. Предположений и выводов относительно состава фаз в работах не приводится.

Для дальнейшего исследования ликвационных явлений в стеклах на основе системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, определения качественного состава фаз и разработки практических составов глушенных стекол нами исследовались составы, лежащие в области ликвации и вблизи нее в изучаемой системе. Кроме того, изучались составы этой системы с добавками $\text{V}_2\text{O}_5 - 2,5$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2,5$ мол. %, вводимыми с целью улучшения технологических свойств опытных стекол.

Исследуемые составы стекол варились в корундизовых и кварцевых тиглях емкостью 100 см^3 в газовой печи при температуре 1500°C с выдержкой в течение 2 ч. Стекломасса выливалась на холодную металлическую плиту или в металлические формы для получения образцов с целью измерения свойств стекол (последние отжигались).

При резком охлаждении на воздухе часть стекол полностью глушилась или приобретала опалесценцию, обусловленную капельным разделением (согласно данным электронной микроскопии). На рис. 1, а представлены результаты изучения стеклообразования и положения границы опаловых стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ без добавок и при введении V_2O_5 и Al_2O_3 . Как видно из рисунка, в составах, содержащих менее 10 мол. % Na_2O , образуется обширная область опалесцирующих стекол. На электронно-микроскопических снимках (рис. 2) четко выявляются ликвационная структура глушенных и опалесцирующих стекол и постепенное уменьшение степени расслаивания с увеличением содержания Na_2O в стеклах.

Область ликвирующих после резкого охлаждения на воздухе стекол в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, по нашим данным, ограничивается предельным содержанием Na_2O (7,5 мол. %) и CaO

(38 мол. %). Сопоставление положения установленной границы ликвации при резком охлаждении расплавов от 1500°C с изотермами метастабильной ликвации, по данным Д.Барнета и Р.Дугласа [2], показывает, что она совпадает с изотермой 1000°C. Это может быть обусловлено двумя причинами: 1) изотермы метастабильной ликвации несколько более сдвинуты в сторону увеличения Na_2O , чем это следует из работы [2]; 2) развитие процессов метастабильной ликвации при экспериментальных условиях охлаждения отливок весом 100–150 г от 1500°C отличается большей скоростью.

При введении 2,5 мол. % B_2O_3 процессы расслаивания в стеклах данной системы усиливаются (увеличивается размер капель). Однако заметного смещения границы опалесцирующих стекол не происходит (см. рис. 1, а), хотя можно было бы ожидать расширения области ликвации за счет натриевоборосиликатного расслаивания. Добавки же 2,5 мол. % Al_2O_3 как от-

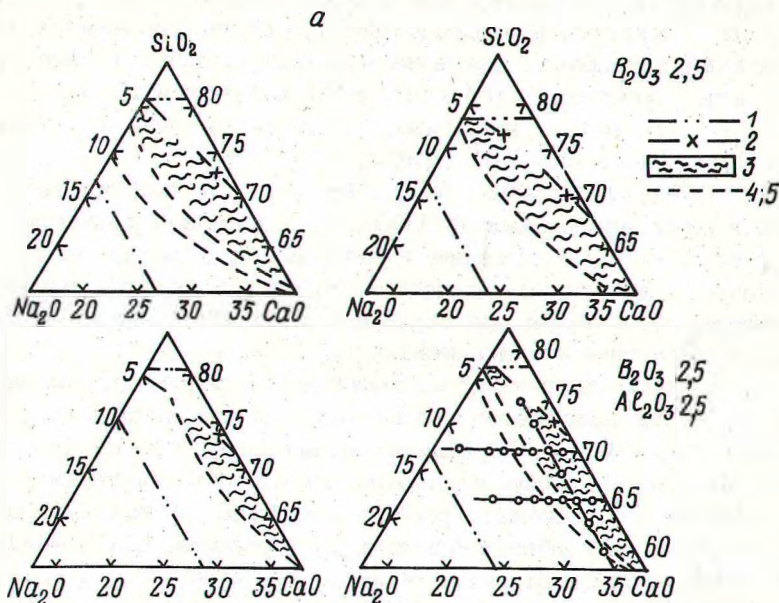
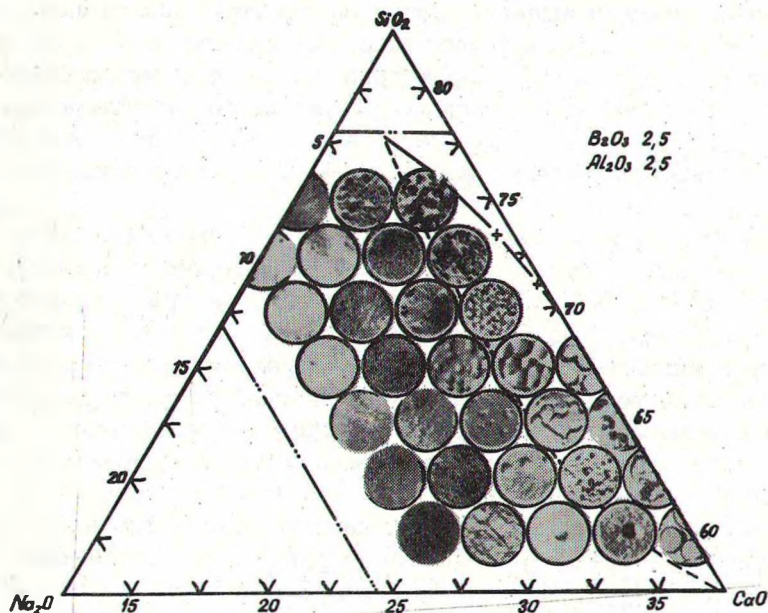


Рис. 1. Стеклообразование и ликвация стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:

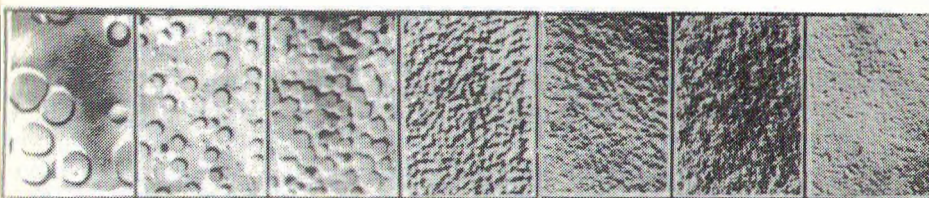
а – граница области изученных составов; изотерма стеклообразования (2); область опалесцирующих стекол (3); граница области ликвации после термообработки при 800°C в течение 2 ч (4); 900°C, 1 ч (5); б – электронномикроскопические снимки стекол сечения $x \text{ Na}_2\text{O}$ у CaO 2,5 Al_2O_3 x 2,5 B_2O_3 з SiO_2 .

дельно, так и совместно с 2,5 мол. % B_2O_3 приводят к ошутимому сокращению области ликвации (рис. 1, а). Следовательно, действие Al_2O_3 как гомогенизатора в присутствии Na_2O оказывается более активным.

Но несмотря на общее сужение области ликвирующих стекол при совместном введении Al_2O_3 и B_2O_3 , скорость расслаивания при охлаждении возрастает, и уже в процессе выработки



B_2O_3 2,5
 Al_2O_3 2,5



0 мол. %	1,25 мол. %	2,5 мол. %	3,75 мол. %	5 мол. %	6,25 мол. %	7,5 мол. %
Na_2O						

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки стекол системы $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$:
1 - сечение $x Na_2O \cdot y CaO \cdot 2,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 B_2O_3 \cdot z SiO_2$; 2 - сечение $x Na_2O \cdot y CaO \cdot 2,5 Al_2O_3 \cdot 2,5 B_2O_3 \cdot 65 SiO_2$. Остальные условные обозначения те же, что и на рис. 1.

формируется устойчивое интенсивное глушение. Это сочетается с улучшением технологических свойств стекол. Поэтому с точки зрения синтеза глушенных ("молочных") стекол разрез пятикомпонентной системы с 2,5 мол. % V_2O_5 и 2,5 мол. % Al_2O_3 представляет значительный интерес и изучался нами более детально.

Дополнительная термообработка опытных стекол приводит к незначительному смещению границ опалесцирующих стекол (см. рис. 1, а), однако размер ликвационных капель при этом возрастает (см. рис. 1, б). Характерно также, что термообработка при $900^\circ C$ в течение 1 ч способствует развитию "двухфазной" структуры в виде двух непрерывных фаз. При термообработке у некоторых стекол имеет место вторичная ликвация матрицы.

Структура в виде непрерывных фаз у опытных стекол наблюдается либо у стекол с высоким содержанием кремнезема (свыше 70 мол. %), либо у обработанных при сравнительно низких температурах (до $900^\circ C$). При более высоких температурах термообработки такая структура переходит в капельную. По-видимому, возникновение "двухфазной" структуры связано с высоковязким состоянием, при котором не завершаются процессы стабилизации структуры, приводящие к сокращению поверхности раздела фаз.

С целью установления качественного состава фаз нами изучены свойства трех серий стекол: серия 1 - с постоянным содержанием $SiO_2 = 65$ мол. %; серия 2 - с постоянным содержанием $SiO_2 = 70$ мол. % и серия 3 - с постоянным содержанием $Na_2O = 2,5$ мол. % (см. рис. 1, а). На рис. 3 показано изменение свойств стекол указанных серий при переходе от ликвирующих составов к неликвирующим (у серий 1 и 2) и вдоль области ликвации (серия 3).

С повышением содержания Na_2O от 0 до 5 мол. % у стекол серий 1 и 2 (рис. 3, а) наблюдаются незначительное возрастание коэффициента термического расширения и снижение микротвердости. При дальнейшем увеличении Na_2O в области 5-75 мол. % на кривых наблюдается перегиб, связанный с более резким возрастанием КТР и обусловленный качественными изменениями в структуре стекол (граница опалесценции). Это означает, что коэффициент термического расширения ликвирующих стекол значительно ниже, чем неликвирующих, лежащих за пределами границы опалесценции. Подобный перегиб согласуется и с более резким падением микротвердости стекол. Значения коэффициента термического расширения опалесцирующих стекол,

расчитанные по методу Аппена, оказались выше экспериментальных. Появляется основание предположить, что у расплаивающихся стекол серий 1 и 2 матрица обогащена кремнеземом, а капительная фаза — CaO, что приводит к снижению термического расширения и повышению микротвердости расплаивающихся стекол.

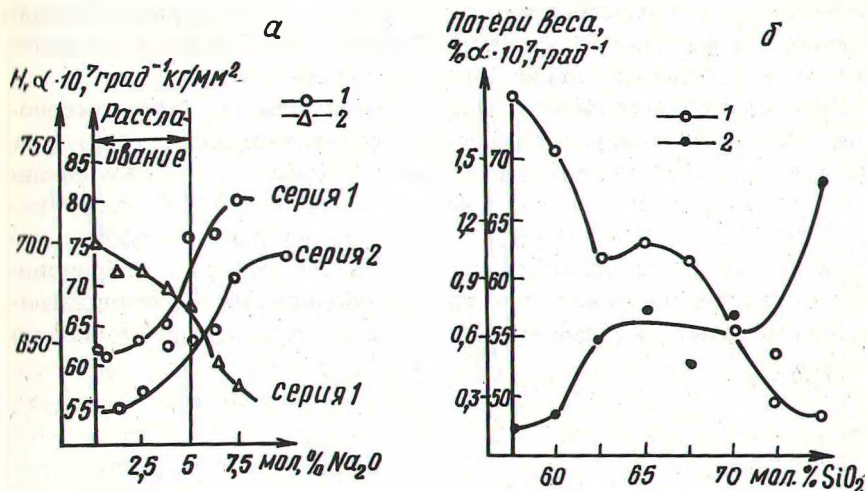


Рис. 3. Физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:

а — сечение $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{CaO} \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$ (серия 1) сечение $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{CaO} \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2$ (серия 2), мол.%; б — сечение $2,5\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{CaO} \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$ (серия 3); 1 — коэффициент теплового расширения; 2 — щелочестойчивость (потери веса 2HNaOH).

С увеличением содержания SiO_2 в стеклах (серия 3), (рис. 3, б) и снижением CaO наблюдается уменьшение КТР, но при 62,5–67,5 мол. % SiO_2 имеет место перегиб. Все стекла этой серии лежат в области ликвации, однако зависимость состав—свойства носит нелинейный характер. Полученную зависимость величины КТР и микротвердости от состава можно объяснить исходя из характера состава фаз в ликвирующих стеклах.

Коэффициент термического расширения двухфазного стекла определяется суммарным расширением обеих фаз, но фаза, находящаяся в замкнутых включениях, оказывает меньшее влияние на величину КТР, чем при образовании ею непрерывного каркаса.

В нашем случае значение КТР определяется в основном высококремнеземистой матрицей. CaO, находясь преимущественно

в каплях, оказывает меньшее влияние, поэтому ликвирующие стекла имеют значительно более низкий КТР, чем это следует из расчетных данных. Высококремнеземистая матрица обуславливает и повышение микротвердости по сравнению с неликвирующими стеклами.

Резкое повышение КТР при снижении содержания SiO_2 (менее 62,5 мол. %) можно объяснить, лишь сделав предположение об инверсии фаз, когда высококремнеземистая фаза становится капельной, а высококальциевая – матрицей.

Наличие границы инверсии фаз подтверждается закономерностью изменения такого структурно-чувствительного свойства, как электропроводность стекол серии 1 (рис. 4). Изменение электропроводности при увеличении содержания Na_2O носит нелинейный характер и согласуется с данными по коэффициенту термического расширения и микротвердости. Именно образование высококремнеземистой матрицы, обедненной токопроводящими элементами – ионами щелочных и щелочно-земельных метал-

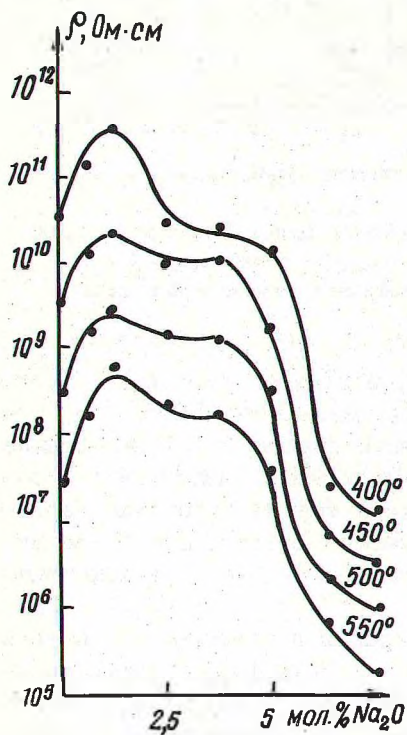


Рис. 4. Электрическое сопротивление стекол $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{CaO} \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 65\text{SiO}_2$, мол. %.

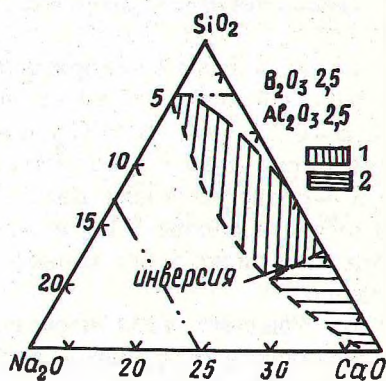


Рис. 5. Граница инверсии фаз в области ликвации стекол сечения $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{CaO} \cdot 2,5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$:
1 – матрица высококремнеземистая;
2 – высококальциевая.

лов - приводит к резкому повышению сопротивления ликвирующих стекол. При повышении содержания Na_2O (свыше 5 мол. %) объемное сопротивление стекол резко падает (переход через границу ликвации). Однако и в области ликвации зависимость электросопротивления от состава носит сложный характер. Ощутимое снижение сопротивления наблюдается при снижении содержания Na_2O от 1,25 мол. %. Это снижение мы связываем с пересечением границы инверсии фаз, т. е. граница инверсии лежит в области составов $c \sim 65$ мол. % SiO_2 и 1,25 мол. % Na_2O .

Вывод об инверсии фаз подтверждается также данными электронной микроскопии термообработанных стекол, показывающими резкое изменение внешнего вида капельной фазы. С учетом полученных данных в исследуемом сечении нами проведена примерная граница инверсии фаз (рис. 5). Выше этой линии матрица высококремнеземистая, а капли - высококальциевые, ниже - матрица высококальциевая, а капли - высококремнеземистые. Исследование химической устойчивости опытных стекол показало, что все стекла ниже линии инверсии фаз не кислотоустойчивы, а стекла, содержащие более 65% SiO_2 , - кислотоустойчивы. Щелочеустойчивость стекол характеризуется обратной зависимостью (см. рис. 3, 6).

Л и т е р а т у р а

1. Hammel J.J. Direct measurements of homogeneous nucleation rates in a glassforming system. - Chem. Phys., 1967, v. 46, N 6, p. 2234-2244.
2. Burnett D.G., Douglas R.W. Liquid-liquid phase separation in the soda-lime silica system. - Phys. Chem. Glasses, 1970, 11, N 5, p. 125-136.
3. Ohlberg S.M., Colob H., Hammel J., Lewchuk. Noncrystalline Microphase Separation in Soda-Lime-Silica Glass. - J. Amer. Ceram. Soc., 1965, 48, N 6, p. 331-336.
4. Ohlberg S.M., Hammel J. Formation and structure of phase separated soda-lime-silica glass. - VII Intern. Congr. on Glass, Bruxelles, 1965, N 32, p. 1-9.
5. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. - Leipzig, 1939.
6. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - М.-Л., 1945.