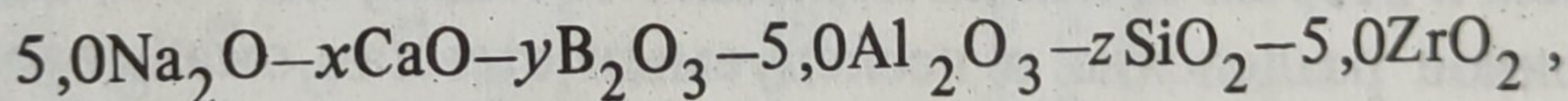


З.В.АПАНОВИЧ
С.А.ГАЙЛЕВИЧ, канд.техн.наук (БТИ)

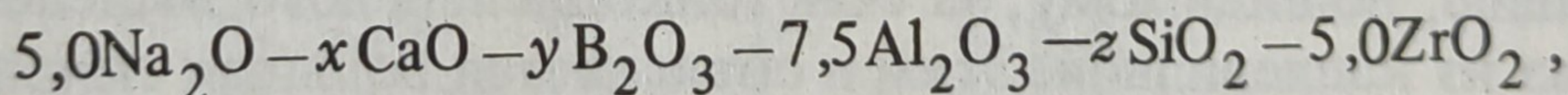
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ КАЛЬЦИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Синтез и исследование стекол кальциевоборосиликатной системы с введением незначительных количеств оксидов натрия, алюминия и циркония проводились с целью получения легкоплавких блестящих глушенных покрытий для строительной керамики.

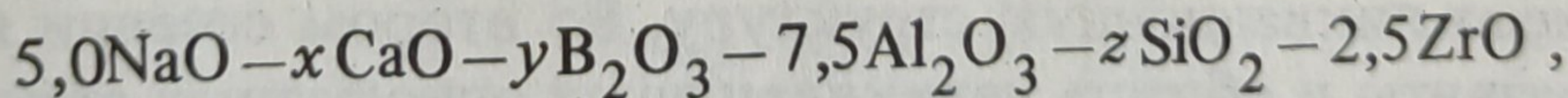
Определение областей стеклообразования и изучение кристаллизационных свойств стекол осуществлялось в следующих сечениях (в мол.дол. %):



где x изменялся от 15,0 до 27,5, y — от 20,0 до 30,0, z — от 37,5 до 50,0;



где x изменялся от 10,0 до 27,5, y — от 15,0 до 27,5, z — от 35,0 до 57,5 %.



где x изменялся от 15,0 до 25,0, y — от 15,0 до 25,0, z — от 40,0 до 50,0.

В результате изучения процесса стеклообразования установлено, что все стекла исследуемой системы обладают хорошими варочными и выработочными свойствами. В сечении с содержанием ZrO_2 2,5 мол.дол. % все стекла получены прозрачными, 5,0 мол.дол. % — на фоне прозрачной стеклофазы наблюдаются хлопьевидные включения, вызванные выделением соединений циркония из расплава при его охлаждении.

Изучение кристаллизационной способности стекол имеет первостепенное значение для успешной разработки на их основе глазурных покрытий. С этой целью стекла выбранных сечений системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$ подвергались термообработке в градиентной печи в интервале температур 600–1000 °С с экспозицией в течение 1 ч. В результате было установлено, что все стекла относятся к слабокристаллизующимся и некристаллизующимся при температурах 600–850 °С.

Сопоставление результатов градиентной термообработки стекол трех сечений позволило выявить, что более склонны к кристаллизации стекла первого и второго сечений. Стекла же третьего сечения не кристаллизуются, т.е. остаются прозрачными во всем интервале температур обработки, что объясняется в первую очередь пониженным содержанием в них ZrO_2 (2,5 мол.дол. %) Отсутствие кристаллизации в этих стеклах свидетельствует о достаточно прочном вхождении циркония в структурную сетку стекла в виде групп $[ZrO_6]$, что обуславливает высокую степень связности кремнекислородного каркаса. Они могут служить основой для разработки прозрачных глазурей.

Интервал глушения у стекол первого сечения колеблется от 700 до 1000, второго — от 800 до 1000 °С. Интервал сильного глушения стекол в первом сечении лежит в пределах 890–1000, во втором — 880–1000 °С.

Как показали результаты электронно-микроскопического исследования и рентгеноструктурного анализа, причиной глушения стекол служат также ликвационные микронеоднородности. Данные РФА свидетельствуют о том, что слабая опалесценция стекол в интервале 600–850 °С не обусловлена кристаллическими фазами. Однако сильное глушение в объеме связано с кристаллизацией соединений циркония. Появившаяся кристаллическая фаза сохраняется у кристаллизующихся стекол при 1000 °С. В этой связи зависимость кристаллизационной способности стекол от состава рассмотрена при указанной температуре (рис. 1). Положение границ кристаллизующихся и некристаллизующихся стекол определяется соотношением оксидов CaO и BaO_3 . В сечении с 5,0 мол.дол. % ZrO_2 и 7,5 мол.дол. % Al_2O_3 граница кристаллизующихся стекол проходит по линии составов, в которых содержание борного ангидрида превышает содержание оксида кальция в 2 раза, а в сечении с 5,0 мол.дол. % ZrO_2 и 5,0 мол.дол. % Al_2O_3 — в 1,5 раза. В область некристаллизующихся стекол в первом и втором сечениях попадают составы, где $CaO/BaO_3 > 1$.

Ликвационное разделение в исследуемых стеклах оказывает существенное влияние на их кристаллизационную способность. Ликвация усиливает кристаллизацию, по-видимому, за счет тонкодисперсного выделения кристаллических фаз из каплевидной. Этим и объясняется большая склонность к кристаллизации стекол в первом сечении, в котором, согласно ЭМ-исследованию, все стекла имеют ликвационную структуру. Во втором сечении явления ликвации менее развиты и область неликвирующих однофазных стекол совпадает с областью некристаллизующихся.

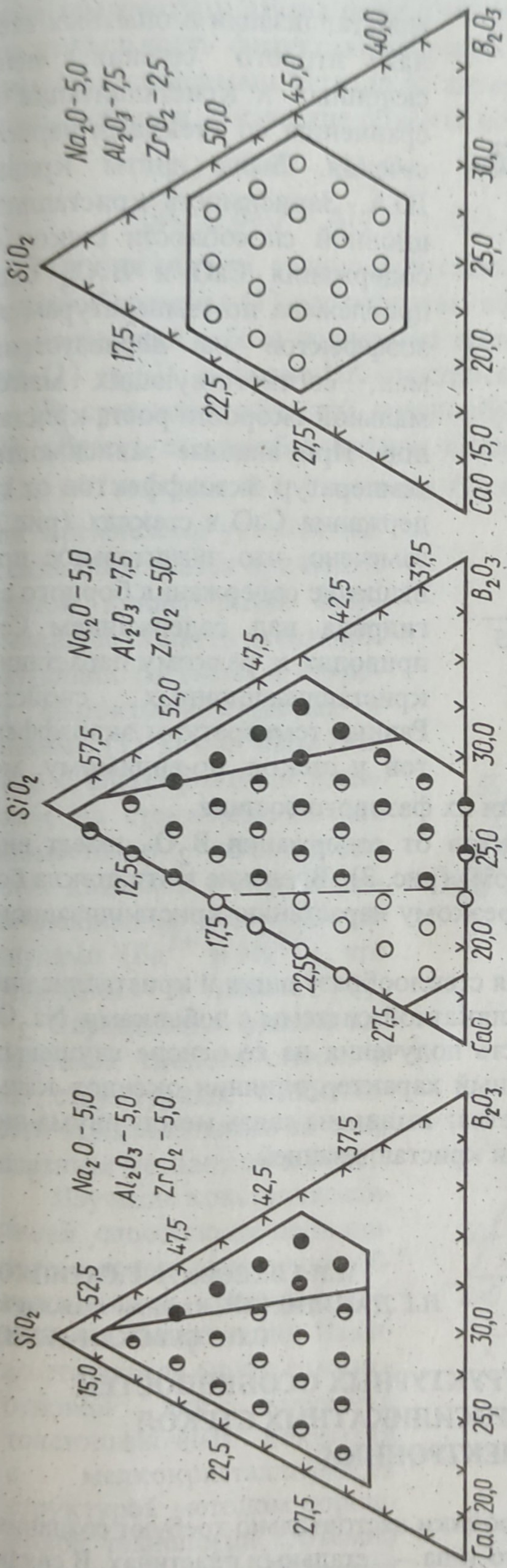


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ при 1000°C :
 — граница области сильно опалесcentных стекол; - - - граница области прозрачных стекол; • — сильное опалесcentие; o — слабая опалесcentия; o — прозрачное стекло.

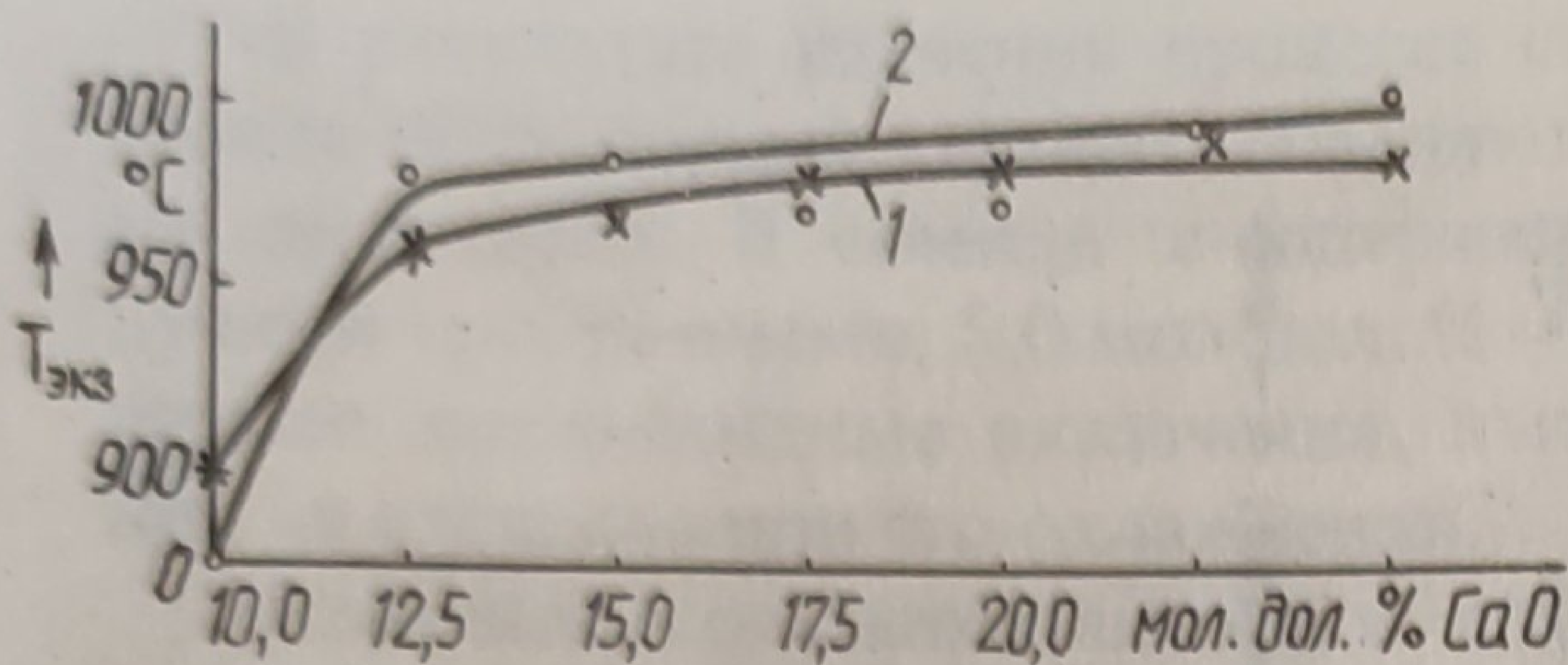


Рис. 2. Температуры экзоэффектов стекол с постоянным содержанием B_2O_3 (1 – 15,0 ; 2 – 20,0 мол.дол.%) в зависимости от содержания CaO.

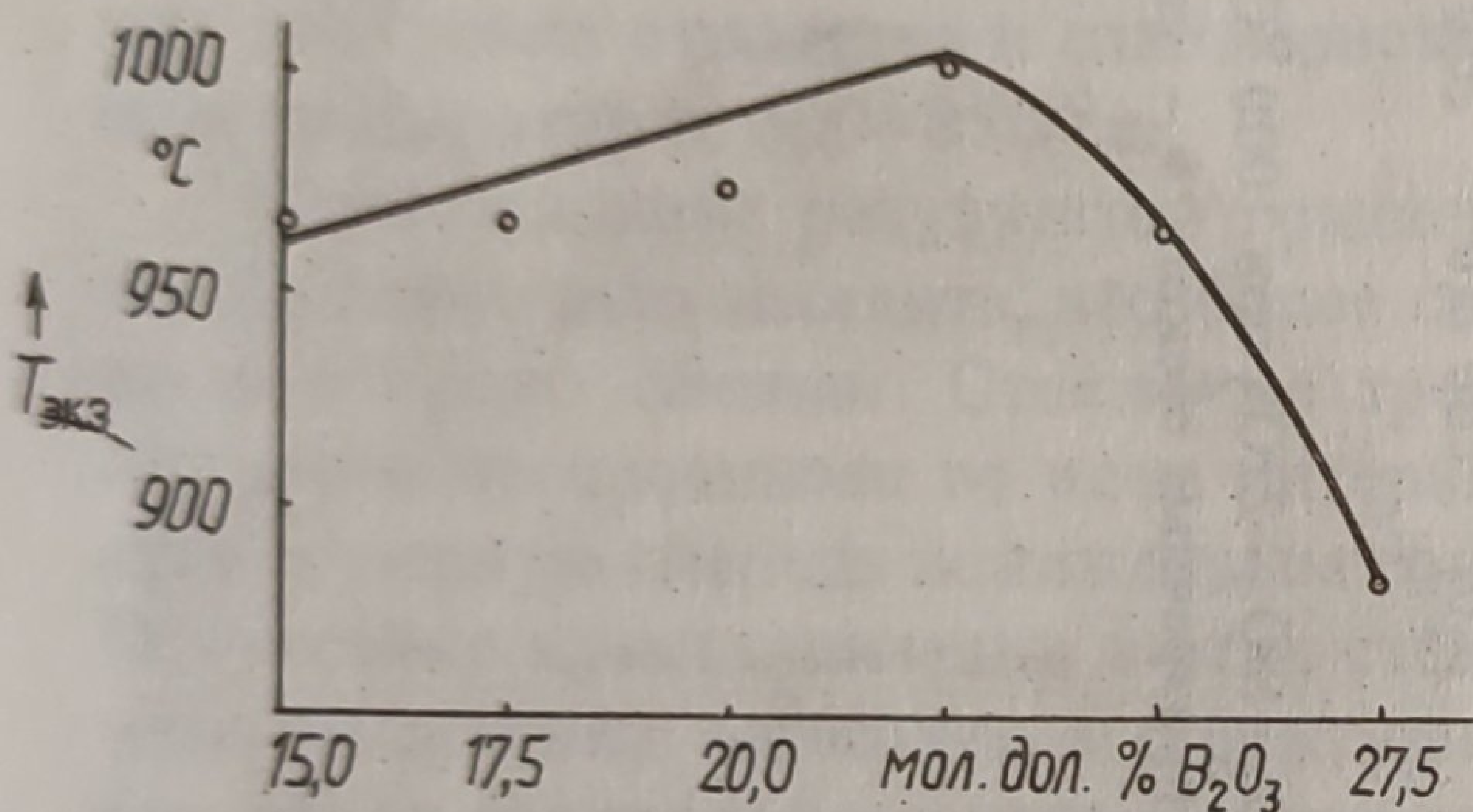


Рис. 3. Температуры экзоэффектов стекол с содержанием CaO 15,0 мол. дол. % в зависимости от содержания B_2O_3 .

С целью получения более полной информации о процессах кристаллизации в опытных стеклах второго сечения, менее склонных к кристаллизации по сравнению со стеклами первого сечения, были сняты кривые ДТА. Зависимость кристаллизационной способности стекол от содержания CaO и B_2O_3 была прослежена по температурам экзоэффектов на дериватограммах, соответствующих максимальной скорости роста кристаллов. При анализе зависимостей температур экзоэффектов от содержания CaO в стеклах (рис.2) замечено, что значительное превышение содержания борного ангидрида над содержанием CaO приводит к резкому нарастанию кристаллизационных свойств. Равные температуры экзоэффектов у стекол, по-видимому, могут служить свидетельством однотипности их фазового состава.

Зависимость температур экзоэффектов от содержания B_2O_3 имеет вид кривой со слабо выраженным максимумом (рис. 3). Введение в эти стекла более 22,5 мол.дол. % B_2O_3 приводит к резкому нарастанию кристаллизационных свойств.

Таким образом, результаты изучения стеклообразующих и кристаллизационных свойств стекол кальциевоборосиликатной системы с добавками Na_2O , Al_2O_3 и ZrO_2 подтвердили возможность получения на ее основе глушенных блестящих покрытий. Установлен сложный характер влияния оксидов кальция и бора на кристаллизационные свойства; выявлена связь между двумя видами фазового разделения – ликвацией и кристаллизацией.