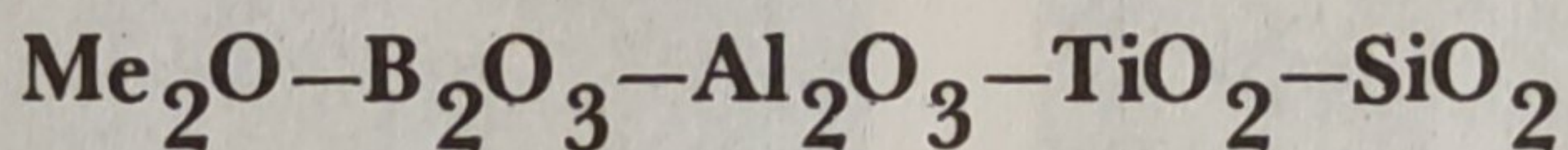


УДК 666.295

М.Т.МЕЛЬНИК, канд.техн.наук,
Л.К.УШАКОВА, Л.Г.ХОДСКИЙ, д-р техн.наук,
С.П.РОДЦЕВИЧ (ИОНХ АН БССР)

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Большинство из разработанных в настоящее время легкоплавких эмалей, в частности [1], содержат фториды, которые ускоряют варку и способствуют их глушению. Однако фтор — легколетучий и токсичный компонент, загрязняющий окружающую среду. Кроме того, экспериментально установлено, что фтор повышает образование в покрытиях пор, уколов, прогаров, способствует появлению порока "рыбья чешуя" [2]. Поэтому исключение фтора из состава стеклоэмалей является актуальной проблемой.

Исследование стекол системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ показало, что для нахождения оптимального соотношения компонентов перспективными являются использование полищелочного эффекта, введение оксида алюминия и т.п. Для подтверждения этого выполнена работа по изучению стекол в системе $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. Установлено, что в сечении с 18 % Me_2O и 2 % Al_2O_3 область стеклообразования при 1300 °С ограничена следующим содержанием компонентов (мас.дол.%): B_2O_3 15–25; TiO_2 10–30; SiO_2 30–50. Составы с высоким содержанием TiO_2 (25–30 %) имеют темную окраску, которая, по данным [4], связана с интенсивным обменом электронами между двумя d -ионами в хромофорных парах $\text{Ti}^{3+}-\text{Ti}^{4+}$. Составы, содержащие более 30 % TiO_2 и 25 % B_2O_3 , кристаллизуются при выра-

ботке. По сравнению с аналогичными фторсодержащими системами область стеклообразования изученной бесфтористой системы сдвигается в направлении меньшего содержания SiO_2 . Физико-химические свойства изучаемых стекол изменяются в следующих пределах: ТКЛР $(64-87) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$; температура начала размягчения $470-550 \text{ }^\circ\text{C}$; химическая устойчивость (к 4 %-ной CH_3COOH) 0,3-12 %.

Изменения физико-химических свойств данных стекол в зависимости от состава подчиняются сложным закономерностям, которые, по-видимому, определяются не только кристаллохимическими характеристиками катионов, но и структурными особенностями самих стекол. Так, на кривых ТКЛР и химической устойчивости при определенной зависимости от содержания в стеклах TiO_2 , введенного взамен SiO_2 , наблюдаются перегибы, положение которых определяется также концентрацией V_2O_5 в стеклах (рис. 1, 2). Вначале введение TiO_2 приводит к повышению ТКЛР и росту потерь массы при обработке стекол 4 %-ной CH_3COOH . Затем, по достижении максимума при 12-20 %, в зависимости от содержания V_2O_5 происходит резкое снижение ТКЛР и повышение химической устойчивости. При этом чем больше V_2O_5 в составе стекла, тем при меньшей концентрации TiO_2 наблюдается перегиб на кривых свойств. Поскольку изучаемые стекла расположены в низкокремнеземной части диаграммы, можно предположить, что при внедрении TiO_2 в сетку стекла нарушается непрерывность трехмерного кремнекислородного каркаса. Это приводит к ослаблению структуры стекла, проявляющемуся в увеличении α и снижении химической устойчивости. В пользу этого положения говорят дан-

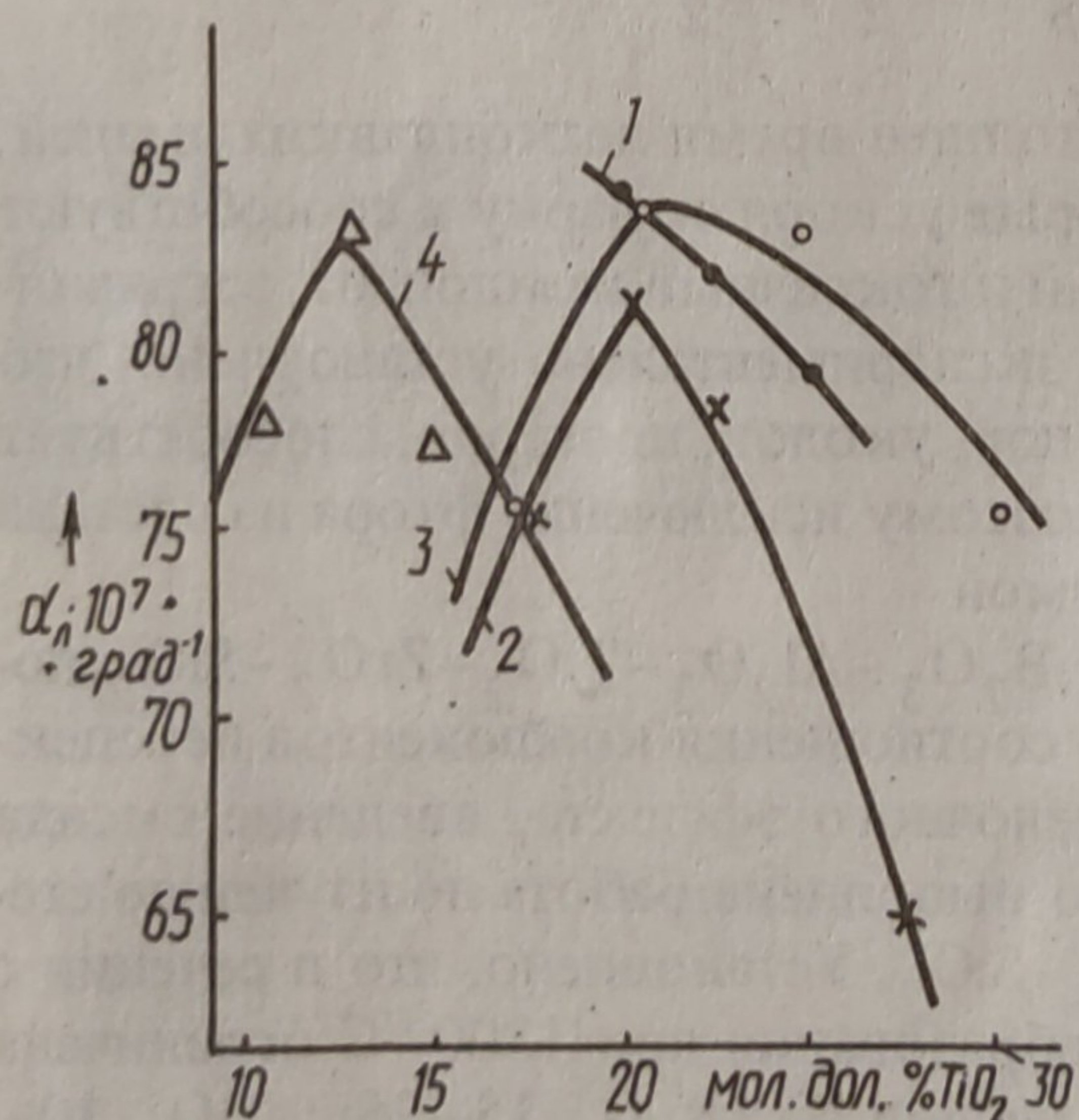


Рис. 1. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения стекол от состава при замене SiO_2 на TiO_2 и содержании $\text{Me}_2\text{O} - 18, \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0$ мас. дол. %.

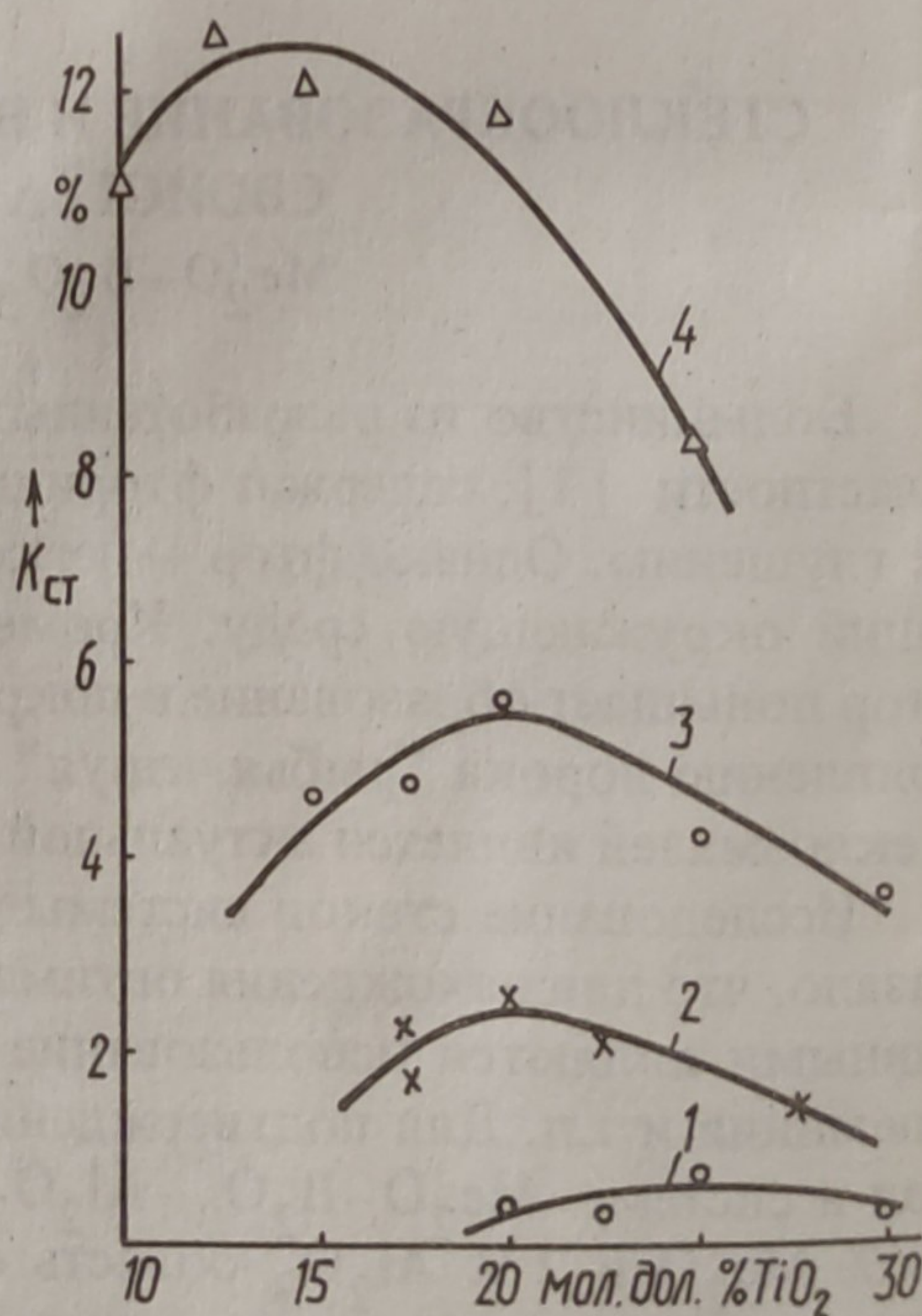


Рис. 2. Зависимость химической устойчивости стекол к 4 %-ной CH_3COOH ($K_{\text{ст}}$) от состава при замене SiO_2 на TiO_2 и содержании $\text{Me}_2\text{O} - 18, \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,0$ мас. дол. %.

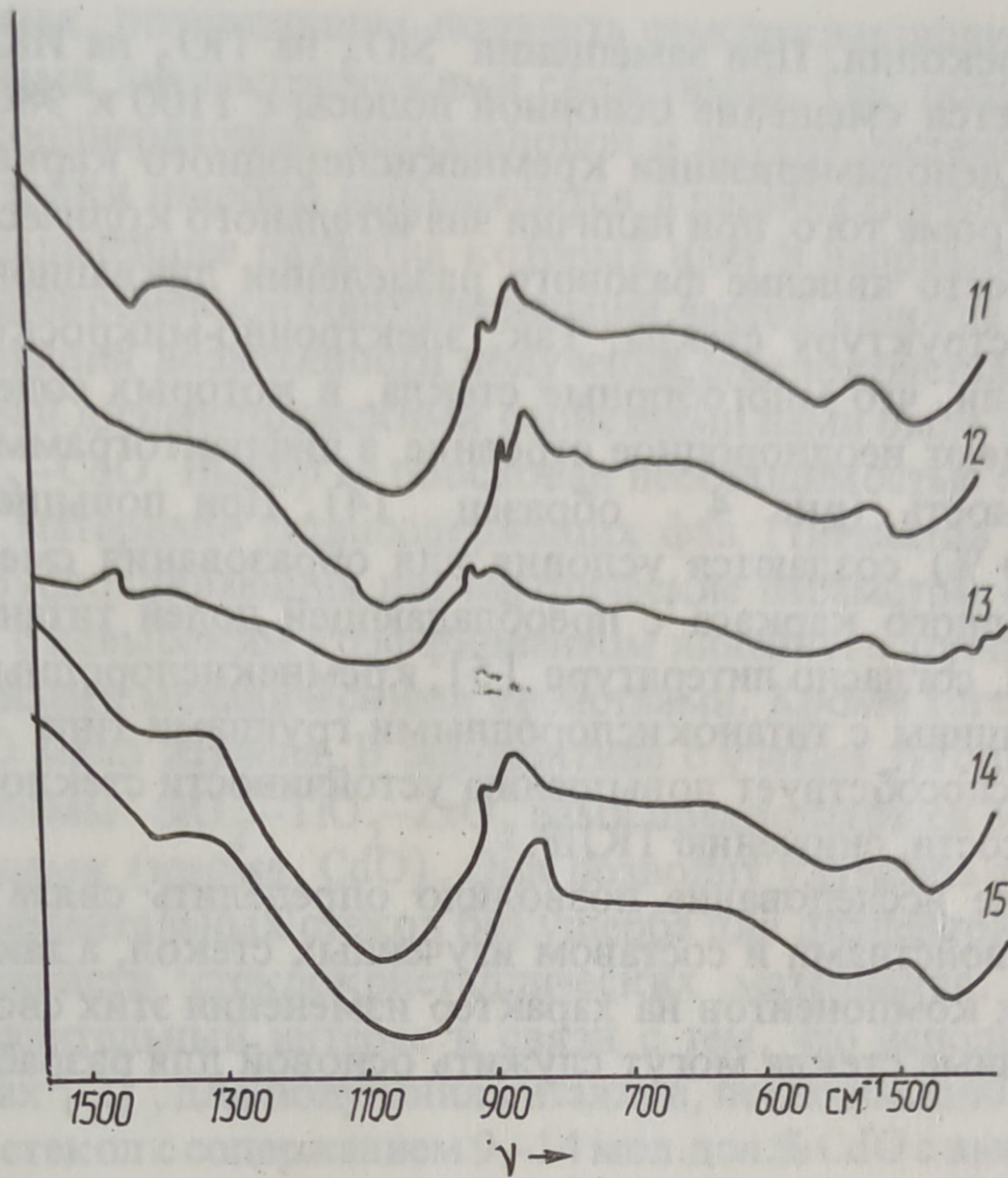


Рис. 3. ИК-спектры поглощения стекол системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$.

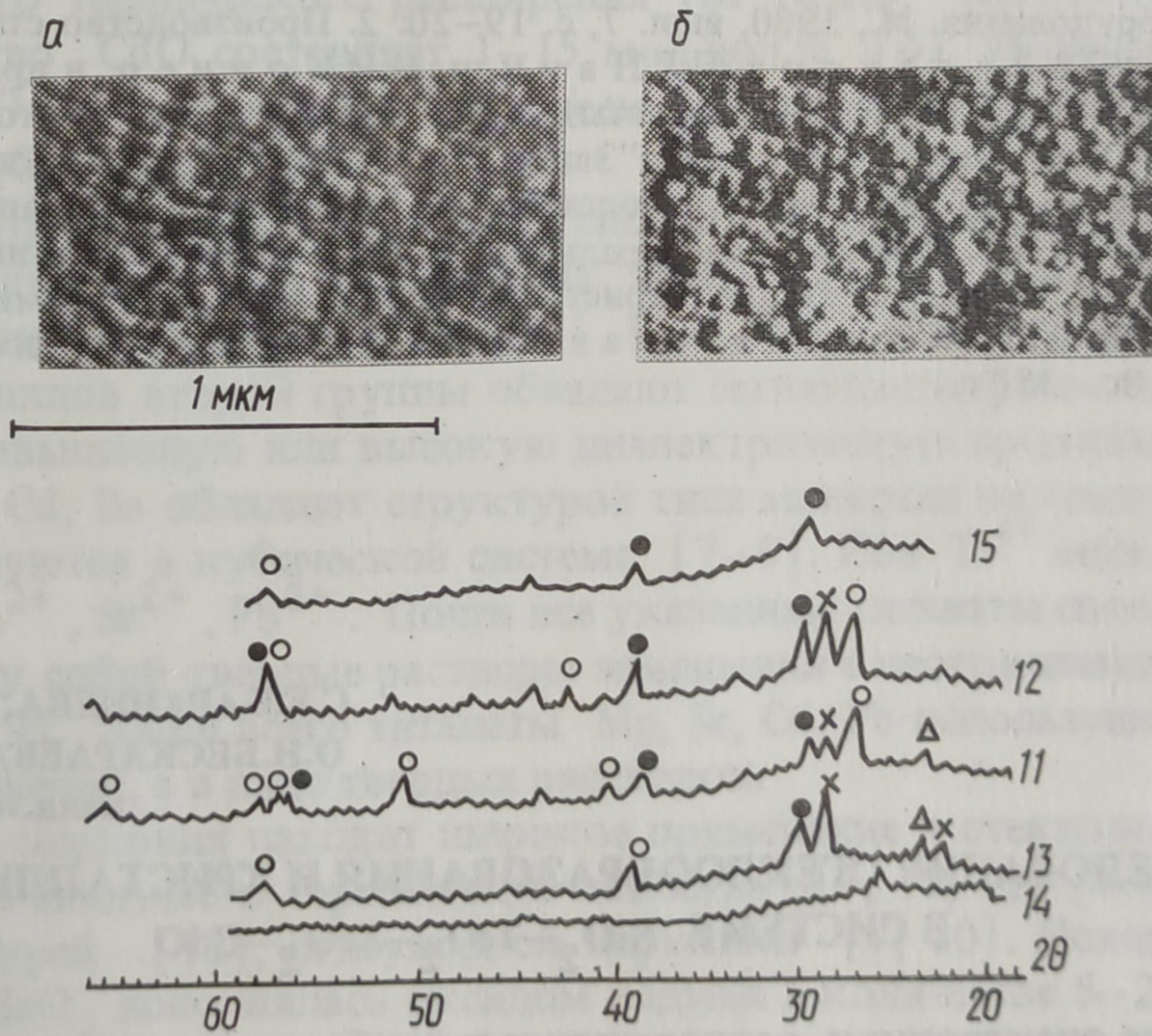


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки и дифрактограммы стекол системы $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. Содержание TiO_2 :
a — 17,5; *б* — 25 мас.дол. %; о — рутил, • — анатаз, х — кристаболит.

ные ИК-спектроскопии. При замещении SiO_2 на TiO_2 на ИК-спектрах поглощения наблюдается смещение основной полосы с 1100 к 980 см^{-1} , что свидетельствует о деполимеризации кремнекислородного каркаса (рис. 3, кривые 14 и 15). Кроме того, при наличии значительного количества V_2O_5 (25 %) может иметь место явление фазового разделения ликвационного характера, ослабляющего структуру стекла. Так, электронно-микроскопические исследования показали, что многоборные стекла, в которых содержится не более 20 % TiO_2 , имеют неоднородное строение, а дифрактограммы фиксируют их рентгеноаморфность (рис. 4, образец 14). При повышении содержания TiO_2 (более 20 %) создаются условия для образования смешанного титано-кремнекислородного каркаса с преобладающей долей титановой составляющей, в которой, согласно литературе [5], кремнекислородные тетраэдры связаны через вершины с титанокислородными группами типа $[\text{TiO}_{6/2}]^{2-}$. Такая структура способствует повышению устойчивости стеклообразного состояния, химстойкости, снижению ТКЛР.

Проведенное исследование позволило определить связь между физико-химическими свойствами и составом изученных стекол, а также выявить влияние отдельных компонентов на характер изменения этих свойств. Установлено, что полученные стекла могут служить основой для разработки легкоплавких эмалей.

ЛИТЕРАТУРА

1. М е л ь н и к М.Т., У ш а к о в а Л.К., Х о д с к и й Л.Г. Покровные силикатные эмали с пониженной температурой оплавления. — В кн.: Промышленность санитарно-технического оборудования. М., 1980, вып. 7, с. 19–20.
2. Производство стальной эмалированной посуды/С.В.Р у д а к о в а, П.Г.П а у к ш, М.И.К о в н е р и др. — Свердловск, 1978, т. 33, с. 42–47.
3. Синтез бесфтористых низкотемпературных грунтовых эмалей: Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Защита металлов антикоррозионными покрытиями"/Л.К.Ушакова, М.Т.Мельник, Л.Г.Ходский, С.П.Родцевич. — Днепропетровск, 1980. — 21 с.
4. В а р ш а л Б.Т. Изменение спектральных свойств алюмосиликатных стекол с двуокисью титана на начальных стадиях кристаллизации. — Физика и химия стекла, 1981, т. 7, № 2, с. 215–221.
5. Х о д а к о в с к а я Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. — М., 1978. — 350 с.