

Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: Материалы Всесоюз. совещ.— М., 1971.— С. 331.

4. Кузнецов А. И. Исследование физико-химических свойств стекол в системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—RO}$ и разработка на их основе промышленных электровакуумных стекол: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1974.— 35 с.

5. Кузнецов А. И. Некоторые физико-химические свойства бесцелочных алюмоборосиликатных стекол // Стекло: Тр. ГИСа.— 1980.— Т. 3.— С. 76—81.

6. Харьюзов В. А., Мазурин О. В., Зубкова Н. М. Электропроводность стекол системы $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ // Стеклообразное состояние: Тр. III Всесоюз. совещ.— М.; Л., 1960.— С. 264—266.

УДК 666.01

Л. М. Смилич,* С. Е. Баранцева,*
О. Н. Бескараева, Т. Н. Реут

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$

Влияние добавок на свойства стекол и продуктов их кристаллизации в системе $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ изучалось с целью повышения эксплуатационных характеристик ситалловой нитепроводящей гарнитуры, в частности износостойкости и механической прочности.

В процессе производства стекла для ускорения процессов стеклообразования, снижения вязкости стекол, поверхностного натяжения расплавов и т. п. пользуются малыми добавками. Малые добавки имеют особенно большое значение при синтезе стеклокристаллических материалов. В качестве добавок использовались следующие оксиды: Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , ZnO , CdO , SrO , V_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , CeO_2 . Молярная доля вводимых оксидов составляла 1—5% сверх 100%. Синтез стекол осуществляли в газовой печи с выдержкой при максимальной температуре 1773 К 2 ч и температуре выработки 1653—1673 К.

Как показали результаты исследования, добавки оказывают различное влияние на технологические свойства стекла в зависимости от их количества и кристаллохимических и энергетических характеристик катиона, образующего оксид.

С увеличением ионного радиуса катиона в пределах одной группы периодической системы, т. е. Li—Na—K и

Mg—Sr, Zn—Cd, интенсифицируется процесс стекловарения, способствуя лучшей гомогенизации расплава. При использовании оксидов трехвалентных элементов (B_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3) наибольшее улучшение технологических свойств стекол достигается при введении оксида бора, являющегося активным стеклообразователем.

Визуальная оценка окраски стекол показала, что цвет титансодержащих стекол изменяется от коричневого до синего и черного. Согласно литературным данным [1, 2], подобное окрашивание — результат перехода группы примесного двухвалентного железа $[FeO_6]$ в группу $[FeO_4]$ вследствие большей поляризующей способности иона титана. В нашем случае потемнение исследуемых стекол было вызвано повышенным восстановительным потенциалом газовой среды в печи. Очевидно, в первую очередь происходит восстановление титана, окруженного шестью ионами кислорода, с образованием комплексов $[Ti^{3+}O_6]$ и только по мере увеличения молярной доли восстановителя в процесс вовлекаются ионы титана, выступающие в роли стеклообразователя группы $[Ti^{3+}O_4]$ [1]. Кроме того, в стеклах наблюдалась тенденция к просветлению при увеличении в составах молярного соотношения RO (или R_2O) и $(SiO_2 + Al_2O_3)$ за счет повышения степени основности стекол.

Введение в опытные стекла добавок CeO_2 также приводит к осветлению стекол и ускорению их провара. Наиболее эффективно воздействие 1,5—2,5% CeO_2 . При увеличении молярной доли CeO_2 происходит опалесценция стекол, т. е. повышается их склонность к кристаллизации. Изменение окраски цериевых стекол, по мнению исследователей, определяется молярной долей CeO_2 и степенью окисления церия в стекле. Желтая окраска церийсодержащих стекол обусловлена четырехвалентным церием. Восстановительные условия синтеза приводят к исчезновению окраски, стекла становятся белыми за счет восстановления ионов Ce^{4+} либо Ce^{3+} . Наличие Ce^{4+} либо Ce^{3+} или тех и других в исследуемых стеклах вызывает осветление темной окраски стекол до коричневого цвета.

Увеличение молярной доли добавок от 1 до 5% по-разному влияет на технологические свойства стекла: усиливает склонность стекол либо к стеклообразованию (Li_2O , Na_2O , K_2O , SrO , B_2O_3 , Sb_2O_3 , CeO_2), либо к расстекловыванию (Nb_2O_5) или не приводит к ощутимым

T, K	Исход- ный состав	Молярная доля добавки, % сверх 100%														
		Nb ₂ O ₅	CeO ₂	ZrO ₂	MgO	CdO	SrO	B ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Li ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O				
1473		1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	1 3 5	
1423																
1373																
1323																
1273																
1223																
1173																
1123																



Влияние добавок на кристаллизационную способность стекол:
 1—сплошная мелкая кристаллизация; 2—опалесценция; 3—начало деформации

изменениям технологических свойств стекол (ZnO , CdO , MgO). Наибольший эффект в улучшении варочных свойств достигается при введении 1—3% B_2O_3 или Sb_2O_3 .

Все синтезированные стекла характеризуются высокой склонностью к кристаллизации в процессе термообработки (см. рисунок). Наибольшей кристаллизационной способностью обладают стекла, содержащие Nb_2O_5 , ZrO_2 и CeO_2 , что связано прежде всего с их энергетическими и кристаллохимическими характеристиками.

Поскольку добавки оксидов щелочных металлов (Li_2O , Na_2O , K_2O), помимо сужения температурного интервала мелкодисперсной кристаллизации, вызывают уменьшение температуры начала деформации почти на 100 К, нецелесообразность их применения очевидна.

Дифрактограммы закристаллизованных образцов с различными добавками, выполненные на установке ДРОН-1,5, свидетельствуют, что во всех случаях в качестве основной кристаллической фазы формируется либо β -цельзиан (основные межплоскостные расстояния — 0,334; 0,346; 0,258; 0,328; 0,378 нм) и рутил (0,324; 0,169; 0,248 нм) либо α -цельзиан (0,397; 0,297; 0,265 нм) и рутил. При этом меняется лишь интенсивность дифракционных максимумов, которая находится в прямом соответствии с результатами градиентной кристаллизации.

В результате проведенного исследования можно сделать вывод, что наилучшей добавкой с точки зрения повышения технологичности исходного стекла и сохранения его высокой кристаллизационной способности, мелкодисперсного характера кристаллизации и высокой температуры начала деформации ситалла на его основе является CeO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ходаковская Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов.— М., 1978.— 284 с.
2. Кондратьев Ю. В., Подушко Е. В. Исследование катализированной кристаллизации по изменению поглощения // Стеклообраз. состояние. Катализир. кристаллизация стекла.— М.; Л., 1963.— Вып. 1.— С. 101—104.