

М. Т. Мельник, Л. К. Ушакова, Л. Г. Ходский

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ
СИСТЕМЫ $Me_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$

К высоколетучим и токсичным материалам, традиционно присутствующим в большинстве эмалей, относятся фтористые соединения. Поэтому актуальны исследования, направленные на выявление возможности получения бесфтористых стекол и эмалей.

В настоящей работе изложены результаты изучения стеклообразования и зависимости некоторых физико-химических свойств от состава стекол системы $Me_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Изучены следующие составы (молярная доля):

- а) $x B_2O_3 \cdot y TiO_2 \cdot z SiO_2 \cdot 10,5 Na_2O \cdot 6,5 K_2O \cdot 2 Li_2O$;
б) $x Na_2O \cdot y K_2O \cdot z B_2O_3 \cdot 2,5 Li_2O \cdot 15 TiO_2 \cdot 50 SiO_2$.

Стекла варили в электрической печи с силитовыми нагревателями при температуре 1623 К с выдержкой 15 мин. Использовали реактивы квалификации «хч». Определяя область стеклообразования, учитывали составы, хорошо проварившиеся при указанной температуре и не закристаллизовавшиеся при естественном охлаждении.

Установлено, что прозрачные стекла образуются при следующей молярной доле компонентов: а) 10—35% B_2O_3 , 5—25% TiO_2 , 35—60% SiO_2 ; б) 5—15% Na_2O , 5—15% K_2O , 10,0—22,5% B_2O_3 . Составы с высокой молярной долей TiO_2 (x_{TiO_2} более 20%) имеют темную окраску. В составе а) склонность к кристаллизации стекол понижается с увеличением $n = Me_2O/TiO_2$. Если $n = 1$, стекла кристаллизуются уже при выработке; если $n = 1,2$, они теряют прозрачность только после термообработки. Стекла устойчивы к кристаллизации при $n \approx 2$. При частичном замещении Na_2O на K_2O (состав б)) склонность стекол к кристаллизации зависит от молярной доли B_2O_3 $x_{B_2O_3}$. Составы, содержащие менее 15% B_2O_3 , начинают кристаллизоваться при выработке, только если молярная доля K_2O достигает 15%. Когда система содержит более 15% B_2O_3 , кристаллизация при выработке наблюдается в системе, включающей 7% K_2O . По-

видимому, B_2O_3 и K_2O , снижая вязкость исследуемых стекол, способствуют росту кристаллов. Следовательно, в базовые составы стекол, на основе которых предполагается получить эмали, вводить более 7% K_2O нецелесообразно.

Исследование зависимости физико-химических свойств данных стекол от состава показало, что их температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) изменяется от $60 \cdot 10^{-7}$ до $109 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, температура начала размягчения $T_{\text{н.р}}$ — от 758 до 853 К, химическая устойчивость к действию 4%-ной CH_3COOH характеризуется потерями массы от 0,1 до 5,0%. Изменение ТКЛР в зависимости от состава отражено на рис. 1.

В стеклах с постоянной молярной долей $\text{Me}_2\text{O} = 19,0\%$ (состав а) при увеличении $x_{\text{B}_2\text{O}_3}$ до 25% наблюдается снижение ТКЛР, с дальнейшим ее повышением — рост ТКЛР. Вероятно, склонность высокоборных стекол к ликвации и кристаллизации способствует увеличению ТКЛР. Влияние TiO_2 на ТКЛР исследуемых

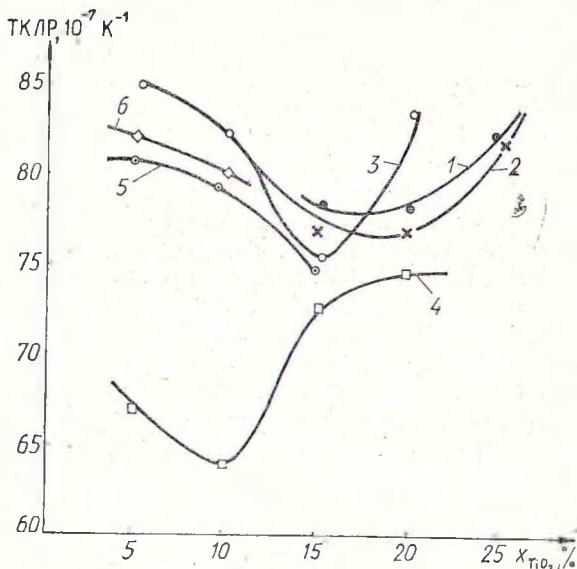


Рис. 1. Изменение ТКЛР стекол системы $\text{Me}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ (10,5% Na_2O , 6,5% K_2O , 2,0% Li_2O) в зависимости от x_{TiO_2} и $x_{\text{B}_2\text{O}_3}$: $x_{\text{B}_2\text{O}_3}$: 1—10%; 2—15%; 3—20%; 4—25%; 5—30%; 6—35%

стекло находится в сложной зависимости от его молярной доли. С ростом молярной доли TiO_2 , вводимого вместо SiO_2 , значения ТКЛР вначале уменьшаются, а затем резко возрастают. Видимо, это обусловлено изменением роли титана в структуре стекла. Имея малый ионный радиус, высокую валентность и большую электроотрицательность, часть ионов титана, используя слабополяризованный катион кислорода, поставляемый оксидами щелочных металлов [1, 2], может принимать участие в формировании смешанного титаносиликатного каркаса, укрепляя его и снижая ТКЛР. Однако при $\text{Me}_2\text{O}/\text{TiO}_2 \leq 1$ растворимость титана в стекле ограничивается вследствие недостатка кислорода, поставляемого оксидами щелочных металлов. Это способствует переходу титана из анионной части структуры в катионную, развитию ликвации и кристаллизации, что может повысить ТКЛР [1]. Следует отметить, что x_{TiO_2} , при которой на графике наблюдаются перегибы ТКЛР, зависит от $x_{\text{V}_2\text{O}_5}$ в стекле. Вероятно, в процессе конкурирующей деятельности Ti^{4+} и V^{3+} по использованию ионов-модификаторов ионы титана имеют некоторое преимущество, способствуя тем самым переходу значительной части атомов бора из четверной координации в тройную, что еще в большей степени повышает склонность данных стекол к кристаллизации. При $x_{\text{V}_2\text{O}_5} > 25\%$ на кривых ТКЛР прослеживается нарушение указанных закономерностей (см. рис. 1, кривые 5, 6): резко повышается ТКЛР и на кривых отсутствуют перегибы. Такие изменения в свойствах можно объяснить наличием ликвации и кристаллизации данных стекол. Их ИК спектры подтверждают эти предположения, фиксируя наличие тригонально-координированного бора (полосы поглощения в области $1350\text{—}1400\text{ см}^{-1}$). Причем молярная доля тригонально-координированного бора возрастает с увеличением $x_{\text{V}_2\text{O}_5}$ (рис. 2). Повышение интенсивности поглощения при 690 см^{-1} , по данным [2—4], свидетельствует о кристаллизации TiO_2 в матричной фазе, что подтверждается и данными электронной микроскопии. Температура начала размягчения и химическая устойчивость данных стекол имеют тенденцию к снижению с ростом $x_{\text{V}_2\text{O}_5}$, а влияние титана на эти свойства сказывается в меньшей степени.

В составе с постоянной молярной долей SiO_2 , равной 45% (состав б)), ТКЛР уменьшается с ростом $x_{\text{V}_2\text{O}_5}$ и x_{TiO_2} . Причем на кривых «состав — свойство» не наблю-

дается изломов. Однако если $x_{\text{B}_2\text{O}_3} > 30\%$, ТКЛР начинает уменьшаться особенно резко и при 45% B_2O_3 достигает значения менее $50 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$. Температура начала размягчения исследуемых стекол возрастает с ростом x_{TiO_2} до 25%, с дальнейшим повышением x_{TiO_2} $T_{\text{н.р}}$ снижается. При увеличении x_{TiO_2} до 20% повышается также химическая устой-

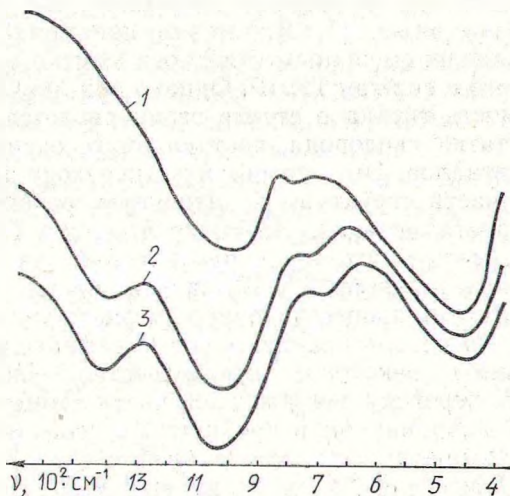


Рис. 2. ИК спектры поглощения стекол различного состава (молярная доля, %):

1— Me_2O —19, B_2O_3 —10, TiO_2 —15, SiO_2 —56; 2— Me_2O —19, B_2O_3 —30, TiO_2 —10, SiO_2 —41; 3— Me_2O —19, B_2O_3 —35, TiO_2 —10, SiO_2 —36

чивость. Если $x_{\text{TiO}_2} > 20\%$, процесс замедляется и потери массы при обработке стекол в 4%-ной CH_3COOH не изменяются. По-видимому, при этом происходят структурные изменения в стеклах, что прослеживается на кривых ТКЛР.

Проведенное исследование позволило выявить базовые составы стекол, на основе которых путем различных добавок и преобразований можно получить бесфтористые эмали с пониженной температурой оплавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ходаковская Р. Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов.— М., 1978.— С. 285.
2. Аппен А. А. Химия стекла.— М., 1970.— С. 351.

3. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов.— М., 1967.— С. 189.

4. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов.— М., 1976.— С. 189.

УДК 666.175

Л. Г. Ходский, Г. В. Бычко, А. Д. Исиченко

**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ**

СИСТЕМ $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$

И $ZnO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

Данная работа посвящена исследованию стеклообразования, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), температуры начала размягчения $T_{н.р.}$, плотности d и химической устойчивости стекол систем $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$ и $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$, сведения о которых в литературе [1—4] отсутствуют.

Синтез стекол осуществляли в фарфоровых и корундовых тиглях в электрической силитовой печи при температуре 1373 К. Время выдержки при максимальной температуре до полного провара составляло 30 мин. В качестве реактивов использовали кварцевый песок,

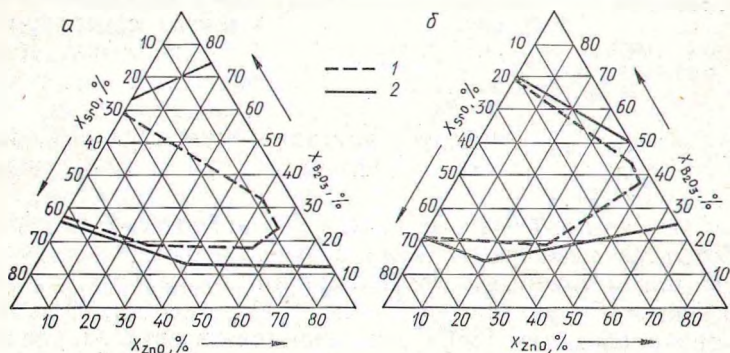


Рис. 1. Стеклообразование стекол в системах $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$ при $x_{SiO_2} = 10\%$ (а) и $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ при $x_{Al_2O_3} = 5\%$, $x_{SiO_2} = 5\%$ (б):

1—граница области прозрачных стекол; 2—граница области изученных составов