

661  
A 86

С

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО  
ОБРАЗОВАНИЯ БЕЛОРУССКОЙ ССР

БЕЛОРУССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМЕНИ  
С.М.КИРОВА

На правах рукописи

УДК 666.1

ВАЛЕРИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ АРТЕЛЬНЫХ

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НА ВЯЗКОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ  
ОСОБЕННОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

5454ар

Специальность 05.17.11 - Технология  
глиняных и тугоплавких  
неметаллических материалов

А в т о р е ф е р а т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

М и н и с к 1 9 7 9

Работа выполнена на кафедре строительных материалов  
Челябинского политехнического института им. Ленинского  
комсомола.

Научный руководитель – кандидат технических наук,  
доцент Бухмастов В.И.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Жунина Л.А.  
кандидат технических наук  
Мельник М.Т.

Ведущее предприятие – Уральский научно-исследовательский  
и проектный институт строительных материалов,  
г. Челябинск

Защита состоится "16" ноября 1979 г. в "10" час.  
на заседании специализированного совета К.056.01.04 в  
Белорусском технологическом институте имени С.М.Кирова,  
220630, г. Минск-50, ул. Свердлова, 13а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ.

Автореферат разослан "8" октября 1979 г.

Ученый секретарь специализированного совета  
кандидат технических наук

ЛЯТЛОВА Е.М.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основной из важнейших задач десятой пятилетки является всестороннее и рациональное использование природных ресурсов, поиск путей и методов комплексной переработки сырья, применение более дешевых и эффективных материалов. Доменные шлаки и большинство горных пород, составы которых входят в систему  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , являются дешевым и недефицитным сырьем для стекольной промышленности. К настоящему времени разработана технология марблита из шлакового стекла, получены тарные стекла на основе шлака с различным светопропусканием, изготавливаются шлаковата и шлаковая пемза. На основе шлака и горных пород получают каменное литье, эмали для защиты металлов от коррозии при нагреве и т.д. Новый материал на основе металлургических шлаков - шлакоситалл впервые в мире получен в Советском Союзе.

5454ар.  
Для получения всех силикатных материалов необходимо знание одного из важнейших технологических параметров - вязкости. Вязкость стекла определяет условия его образования, варки, обработки, термической обработки. Имеющиеся в литературе сведения по вязкости расплавов, входящих в систему  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , носят несистематизированный, отрывочный, а иногда, и противоречивый характер. В литературе отсутствуют данные о полной вязкости стекол в интервале от  $10^{12}$  до  $0,1$  Па·сек, представляющем практический интерес для технологии стекла и материалов на его основе.

Несмотря на значительный интерес к стеклам системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в литературе отсутствуют сведения о структурных особенностях этих стекол; не вскрыта роль отдельных катионов в формировании структуры стекла. Теоретические положения, разрабатываемые советскими и зарубежными учеными с недостаточным основанием позволяют судить о структуре силикатных стекол по вязкости и энергетическим параметрам вязкого течения стекол.

Ц е л ь р а б о т ы. Изучение структурных особенностей и возможности прогнозирования свойств стекол системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  на основе структурно-чувствительного метода - вискозиметрии.

При этом поставлены следующие частные задачи:

- изучить влияние температуры на вязкость стекол в полном

интервале от  $10^{12}$  до  $0,1$  Па·сек (от твердого стеклообразного состояния до расплава);

- исследовать влияние химического состава стекла и его положения на диаграмме состояния на вязкость стекол;
- исследовать влияние условий синтеза стекол на их вязкость и кристаллизационную способность;
- установить возможность прогнозирования некоторых свойств стекол системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при проектировании составов стекол и материалов на их основе по результатам зависимости вязкости стекол от их состава и температуры;
- определить некоторые кристаллохимические особенности строения стекол системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , используя энергетические параметры вязкого течения стекол и структурные коэффициенты;
- разработать составы силикатных покрытий с учетом структурных особенностей стекол и вискозиметрических данных.

**Н а у ч н а я н о в и з н а р а б о т ы.** Впервые проведено систематическое исследование вязкости стекол системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в полном интервале от  $10^{12}$  до  $0,1$  Па·сек. Исследовано влияние компонентов стекла на его вязкость в интервале температур  $700-1500^\circ\text{C}$ . Показано, что с понижением температуры вязкость стекол все более определяется не содержанием компонентов в стекле, а их взаимодействием. Исследованы некоторые структурные особенности стекол. Показано, что алюмокремнекислородный каркас стекол формируется под действием крупных катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ; при содержании 8 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Al}^{3+}$  переходят из шестерной координации в четверную; при содержании 10 мол.%  $\text{MgO}$  и степени связности алюмокремнекислородного каркаса равной 0,33 ионы  $\text{Mg}^{2+}$  встраиваются в каркас в тетраэдрической координации.

**П р а к т и ч е с к а я ц е н н о с т ь.** Построена математическая модель "вязкость-состав-температура" и получены уравнения регрессии, позволяющие определять вязкость стекол по их химическому составу во всем исследуемом интервале температур. Разработан состав эмали с невысоким ( $74,5 \cdot 10^{-7}$  I/гр) коэффициентом линейного термического расширения, рекомендуемой для защиты металлов от коррозии при нагреве. Разработан состав тугоплавкой сырой глазури, которая может быть получена на основе природного недефицитного сырья. Изготовлена опытно-промышленная партия керамических радиодеталей с раз-

работанной глазурью.

**А п р о б а ц и я р а б о т н.** Материалы диссертации доложены на Всесоюзном совещании "Технология и оборудование производства камнелитых плиточных изделий" (Кондопога, 1976), II Всесоюзной встрече-конференции "Рациональное использование шлаков и продуктов шлакопереработки в строительстве" (Липецк, 1977), Всесоюзной школе-семинаре "Теория и практика планирования эксперимента" (Челябинск, 1978), Конференции молодых ученых (Челябинск, 1977), XXV—XXVI научно-технических конференциях Челябинского политехнического института им. Ленинского комсомола (Челябинск, 1975—1979). По результатам выполненной работы опубликовано пять статей, тезисы доклада. Получено положительное решение по заявке на авторское свидетельство.

**О б ъ е м р а б о т ы.** Диссертация состоит из следующих разделов: введение, обзор литературы, экспериментальная часть, общие выводы, список литературы, приложения. Содержание работы изложено на 166 страницах машинописного текста, включая 39 рисунков и 11 таблиц. В списке использованной литературы 218 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

#### ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.

Работами И.И.Китайгородского, Н.М.Павлушкина, Л.А.Жуниной, П.Н.Ермоленко, К.Т.Бондарева, Ф.И.Колесова, С.В.Петрова, Ю.Д.Кручинина, В.И.Бухмастова и др. показано, что на основе металлургических шлаков могут быть получены шлаковые стекла и шлакоситаллы с высокими показателями физико-механических свойств. Кроме того, из шлаков и горных пород получают такие материалы как вату, литье, пензу, технологические высокотемпературные смазки и другие. Доменные шлаки и изверженные горные породы, используемые в качестве сырья для получения этих материалов, по основным компонентам входят в систему  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ .

В литературе нет данных по систематическому исследованию вязкости стекол системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в полном интервале. Изучению вязкости силикатных расплавов этой системы посвящены работы Иаккефери, Н.В.Рудда, Г.Мачина, М.Д.Семкина, Н.Л.Жило, И.И.Гульятя, Л.И.Шелудякова и др. Сведения по вяз-

кости расплавов весьма разноречивы, что связано с разнообразием применяемых методик измерения вязкости, неодинаковыми условиями синтеза, использованием различных материалов для получения расплавов и т.д.

Вязкость не только важное технологическое свойство стекла, но и структурно-чувствительное свойство. В работах Л.Н. Шелудякова с сотрудниками показано, что вязкость расплавов зависит от анионной структуры расплава и определяется коэффициентом структуры анионов  $KCA = \frac{XO}{37+374A}$ . Вискозиметрия приобрела новые возможности с разработкой валентной теории вязкого течения стекол, выдвинутой Р.Л.Миллером и развитой в работах С.В.Немилова. Энергетические характеристики вязкого течения стекол позволяют делать качественные заключения о структурных особенностях стекол. Работами Н.В.Белова, О.К.Ботвинкина, О.А.Есина, А.А.Аппена, Е.А.Порай-Козица, Н.М.Бобковой и др. показана связь структур силикатов в расплаве, стеклообразном и кристаллическом состояниях.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### 1. Методика исследования.

Синтезировано более 100 составов стекол, расположенных в объемах кристаллизации волластонита, анортита, пироксена, мелилита, форстерита и шпинели системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Рассматривались пять плоских сечений диаграммы состояния указанной системы при постоянном содержании  $Al_2O_3$  10, 12,5, 15, 17,5, 20 мас.%. Содержание других компонентов изменялось в пределах (мас.%):  $SiO_2$  30-60,  $MgO$  0-20,  $CaO$  20-50. Стекла синтезировали на основе  $CaO$ ,  $MgO$ , безводной кремниевой кислоты марок "ИДА" и порошка глинозема марки "4" при температурах 1400-1500°C в корундовых тиглях в электрической печи сопротивления с силиковыми нагревателями. Стекла варили до полного осветления и гомогенизации. Время варки при максимальной температуре изменялось от 1 до 2 часов. Образцы отливали на металлическую плиту и отжигали при температурах 650-750°C.

Для определения вязкости стекол в полном интервале от  $10^{12}$  до 0,1 Па·сек использовались различные методы. Низкотемперату-

рная вязкость ( $10^{12}$ - $10^5$  Па·сек) определялась методом закручивания цилиндрического штабика на вискозиметре ОРГРЭС и методом вдавливания индентора в пластинку стекла на вискозиметре "Саратов-2М" (рис.1). Средняя скорость подъема температуры в этих методах составляла 3 гр/мин. Вязкость от  $10^6$  до  $10$  Па·с измерялась методом подъема шарика в расплаве на вискозиметре "Саратов-2М". Измерение вязкости проводилось при постоянных температурах, различающихся на  $25$ - $30^{\circ}$ . Средняя скорость охлаждения для некристаллизующихся в процессе измерения вязкости стекол составляла 6 гр/мин; для кристаллизующихся стекол применялось две скорости охлаждения - 6 и 15-16 гр/мин. Вязкость ниже  $10$  Па·сек измерялась вибрационным резонансным вискозиметром конструкции С.В.Штеингельмейера при постоянном понижении температуры со скоростью 15-20 гр/мин.

Проверка результатов измерения вязкости на воспроизводимость показала, что коэффициент изменчивости и ошибка эксперимента для методов вдавливания индентора, закручивания цилиндрического штабика, подъема шарика и вибрационного вискозиметра имеют соответственно следующие значения: 1. 1,01%,  $\pm 3,6^{\circ}$ ; 2. 1,48%,  $\pm 6,1^{\circ}$ ; 3. 0,98%,  $\pm 5,7^{\circ}$ ; 4. 5,32%,  $\pm 0,088$  Па·с.

Анализ результатов измерения вязкости стекол методом закручивания цилиндрического штабика и методом вдавливания индентора показал, что оба метода дают идентичные результаты (в пределах ошибки опыта) при вязкостях  $10^{12}$ - $10^8$  Па·сек (рис.2). При меньших значениях вязкости метод закручивания штабика дает завышенные результаты вследствие изменения геометрических размеров штабика (высота уменьшается, а диаметр увеличивается), учитываемых при расчете вязкости. Перерасчет вязкости с учетом деформации показал совпадение результатов.

Исследовано влияние условий синтеза на вязкость стекол. Стекла, сваренные в восстановительных условиях - в печи Таммана в графитовом тигле - обладают повышенной кристаллизационной способностью и пониженной вязкостью. В этом случае растворенные газы  $CO$  и  $CO_2$  в стеклах сосредотачиваются в разнородной зоне в виде ионов  $CO_3^{2-}$  и  $>C-O$ , являясь причиной каркаса стекла и уменьшая энергию и направленность молекулярного взаимодействия, вызывая этим кристаллизационную способность и уменьшая вязкость стекол.

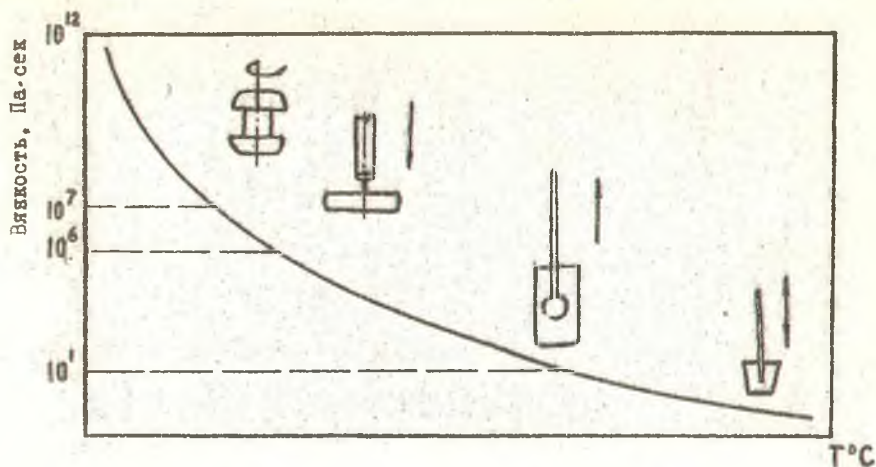


Рис.1. Методы измерения вязкости.

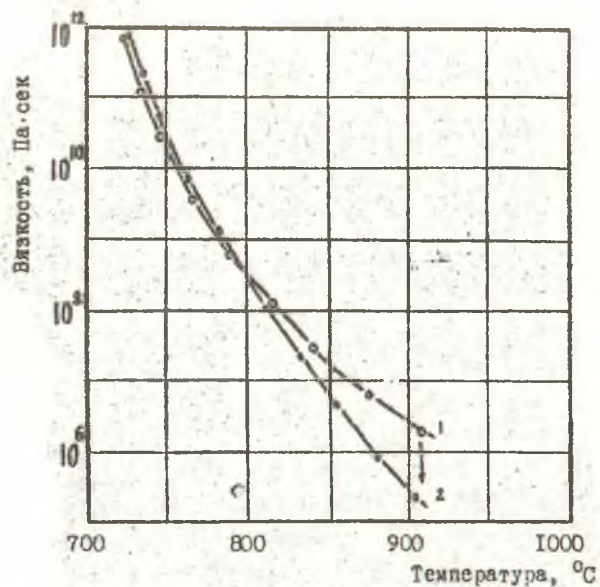


Рис.2. Вязкость стекла, измеренная методами  
 о — закручивания цилиндрика и • — вдавливания индентора.



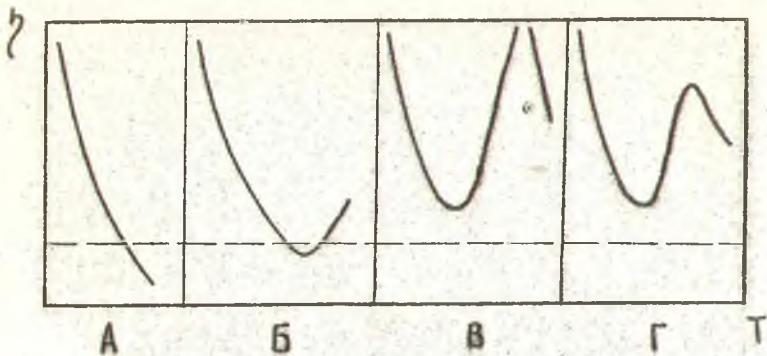


Рис.3. Низкотемпературные вискозиметрические кривые.

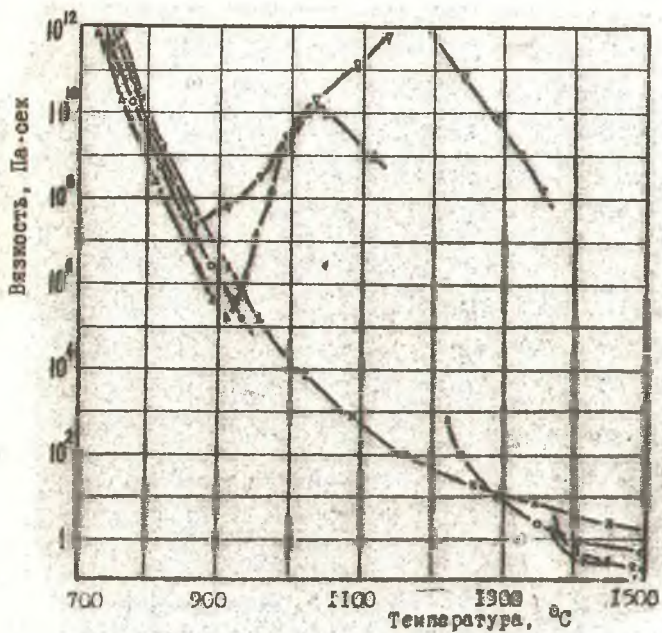


Рис.4. Вязкость некоторых стекол.

В результате исследования вязкости синтетических стекол выявлены различные типы температурных кривых вязкости. Методы определения низкотемпературной вязкости выявили четыре типа вискозиметрических кривых (рис.3). Кривые типа А характерны для стекол, не кристаллизующихся при измерении вязкости. Вязкость этих стекол непрерывно понижается с увеличением температуры. Стекла, имеющие вискозиметрические кривые типа Б кристаллизуются при вязкостях вблизи границы деформации. Измерение вязкости методом закручивания штабика вскоре заканчивалось, так как штабик сильно деформировался. В стеклах, имеющих кривые "вязкость-температура" типа В кристаллизация начинается выше границы деформации и настолько интенсивна, что вязкость становится более  $10^{12}$  Па.сек, в отличие от кривых типа Г, где вязкость закристаллизованного образца меньше пределов измерения вязкости данными вискозиметрами.

Измерение вязкости стекол методом подъема шарика в расплаве выявило три типа стекол в зависимости от их кристаллизационной способности. Вязкость не кристаллизующихся при измерении вязкости стекол совпала с вязкостью, измеренной методом вдавливания индентора. Часть стекол кристаллизовалась при скорости охлаждения 6 гр/мин и не кристаллизовалась при скорости охлаждения 15-16 гр/мин. Третья часть стекол всегда кристаллизовалась при измерении вязкости. Вискозиметрические кривые расплавов, вязкость которых измерялась вибрационным резонансным вискозиметром, характерны для "длинных" и "коротких" стекол.

Уравнения, связывающие вязкость стекол с их химическим составом, получены с использованием метода математического планирования эксперимента. В качестве факторов эксперимента взято процентное содержание компонентов стекол, а откликами являются либо температура при фиксированных значениях вязкости ( $10^{12}$ - $10^{10}$  Па.сек), либо вязкость при постоянных температурах (1300-1500°C). Планом эксперимента являются равномерно расположенные на диаграмме состояния составы исследуемых стекол. В качестве математической модели взят полином Шеффе для симплекс-центрированных планов. Уравнения регрессии получены с помощью ЭВМ "Наири" в кодированном и натуральном виде в зависимости от состава, выраженного в массовых и молярных процентах. Например, уравнения, связывающие вязкость (Па.сек) с составом, в кодированном виде для массового и молярного выражения составов и в натуральном

виде для массовых концентраций компонентов при температуре 1500°C выражаются соответственно следующим образом:

$$V_{1500} = 2,93x_1 - 0,92x_3 + 2,43x_4$$

$$U_{1500} = 2,97k_1 + 2,18k_4$$

$$\eta_{1500} = 3,62 + 0,08c_1 - 0,03c_3 + 0,07c_4$$

Связь температур ( $^{\circ}\text{C}$ ) с составом при вязкости  $10^6$  Па·сек:

$$T_{10^6} = 961,8x_1 + 950,0x_2 + 873,1x_3 + 1009,2x_4 -$$

$$-147,5x_1x_2 - 130,8x_1x_3 - 111,2x_2x_3$$

$$U_{10^6} = 970,1k_1 + 948,9k_2 + 871,9k_3 + 1130,3k_4 -$$

$$-184,9k_1k_2 - 102,2k_1k_3 - 93,6k_2k_3$$

$$T_{10^6} = -1872,1 + 29,9c_1 + 30,1c_2 + 29,9c_3 + 28,8c_4 -$$

$$-0,1c_1c_2 - 0,1c_1c_3 - 0,1c_2c_3$$

в уравнениях  $x_1, k_1, c_1$  - концентрации  $\text{SiO}_2$ ;  $x_2, k_2, c_2$  -  $\text{CaO}$ ;  $x_3, k_3, c_3$  -  $\text{MgO}$ ;  $x_4, k_4, c_4$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Все полученные уравнения адекватны при 5% уровне значимости. Анализ уравнений показал, что по мере охлаждения стекла связь вязкости с химическим составом становится более сложной. Кроме того, зависимость вязкости от молярного состава стекла несколько проще, чем от массового состава.

Изучение термических свойств стекол осуществлялось по общепринятым методикам. Определение кристаллизационной способности проводилось градиентным методом в интервале температур 700-1100°C и методом массовой кристаллизации. Дифференциально-термический анализ осуществлялся на пирометре Курнакова ФРУ-64; в качестве эталона использовался  $\alpha$ -глинозем. Рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра УРС-50ММ с медным анодом и никелевым фильтром. Коэффициент термического расширения стекла определялся на вертикальном кварцевом dilatометре ДКВ-4 конструкции ГИС.

## 2. Исследование влияния химического состава на вязкость стекол.

Влияние компонентов на вязкость исследуемых стекол зависит от их количества, соотношения других компонентов, температуры стекла. При высоких температурах (1300-1500°C) повышение содержания как  $\text{CaO}$ , так и  $\text{MgO}$  понижает вязкость расплавов, причем  $\text{MgO}$  обладает большим разжижающим действием, так как замена  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$  в равных массовых количествах понижает вязкость стекол. При этом следует отметить, что эквивалентная замена  $\text{CaO}$  на  $\text{MgO}$ , как показали анализы полученных уравнений, не влияет на

изменение вязкости. Повышение массового содержания  $Al_2O_3$  увеличивает вязкость расплавов. Повышение содержания  $Al_2O_3$  за счет равного молярного количества  $SiO_2$  уменьшает вязкость всех исследуемых стекол при температуре  $1500^{\circ}C$  и увеличивает ее при температуре  $1300^{\circ}C$ .

С уменьшением температуры усиливается действие сил кристаллообразования, и влияние компонентов стекла на вязкость усложняется. Наиболее просто влияет  $MgO$ : повышение содержания  $MgO$  уменьшает вязкость стекол. Влияние  $CaO$  на вязкость зависит от температуры стекла и концентрации  $SiO_2$ . При высоких температурах повышение содержания  $CaO$  понижает вязкость стекол; при температурах в интервале размягчения повышение содержания  $CaO$  уменьшает вязкость стекол с отношением  $\frac{CaO}{SiO_2} < 0,6$  и повышает, когда отношение  $\frac{CaO}{SiO_2} > 0,6$ . Повышение содержания  $Al_2O_3$  увеличивает вязкость стекол, но при этом наблюдается аномальное увеличение вязкости стекол, содержащих 8 мол.%  $Al_2O_3$  и менее 50%  $SiO_2$ .

Анализ связи вязкости стекол с их химическим составом проводился на основе современных представлений о влиянии структурных факторов на свойства стекол. При высоких температурах ( $1300-1500^{\circ}C$ ) разупорядоченность анионной структуры расплава, по-видимому, достигает такой степени, что вязкость определяется лишь величиной анионных комплексов, поэтому увеличение содержания  $CaO$  и  $MgO$ , уменьшающих анионные радикалы, понижает вязкость расплавов. Эквивалентная замена  $CaO$  на  $MgO$  не изменяет величину анионов и, следовательно, не влияет на вязкость расплавов. При повышении содержания  $Al_2O_3$  за счет  $SiO_2$  часть ионов алюминия в виде тетраэдров  $[AlO_4]$  замещает тетраэдры  $[SiO_4]$  в анионных комплексах, оставшаяся часть ионов располагается в межанионном пространстве в виде групп  $[AlO_6]$ . Соотношение образовавшихся групп  $[AlO_4]$  и  $[AlO_6]$  и определяет характер зависимости вязкости от замены  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$ . При температурах  $1500^{\circ}C$  и выше образуется такое количество октаэдров  $[AlO_6]$ , что вязкость понижается. При уменьшении температуры относительное количество тетраэдров  $[AlO_4]$  повышается, что вызывает увеличение вязкости, при этом возрастание вязкости при 8 мол.%  $Al_2O_3$  в области температур размягчения связано, вероятно, с дополнительным переходом ионов  $Al^{3+}$  из шестерной координации в четверную.

В интервале температур размягчения повышение содержания  $MgO$ , по-видимому, деполимеризует каркас стекла, уменьшая ко-

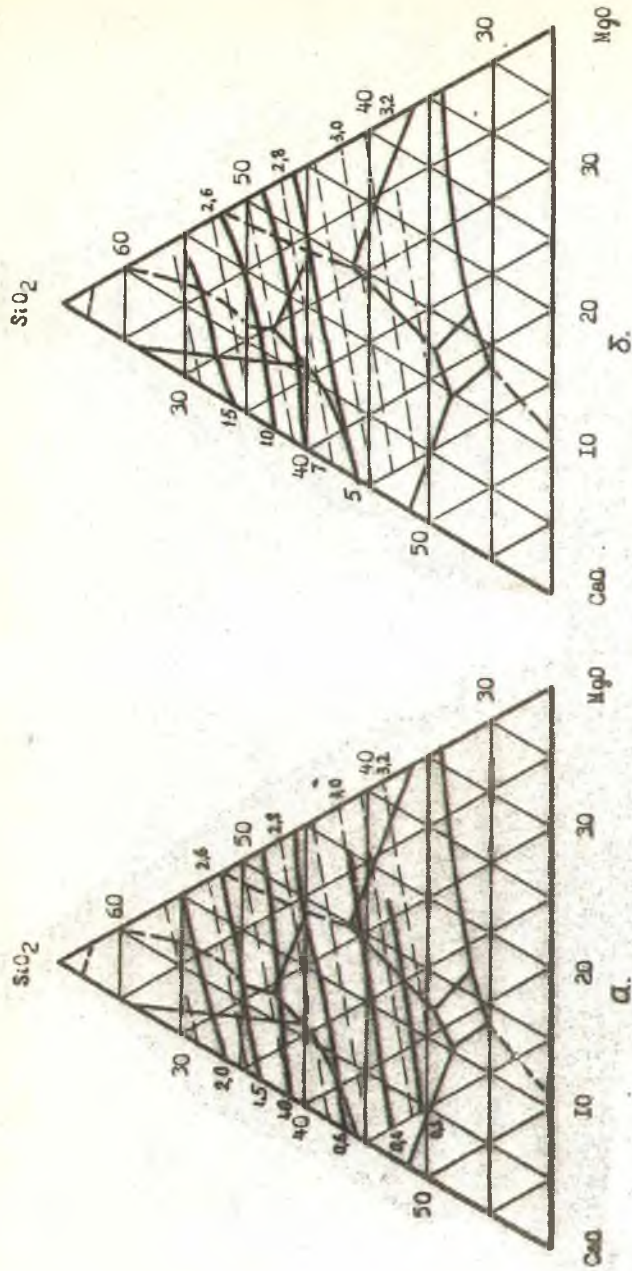


Рис. 5. Изомоны (Па·сек.) в системе  $\text{CaO-MgO-15\%Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  при температурах а) 1500 и б) 1300°C  
 Пунктир — линии равного ВСА.

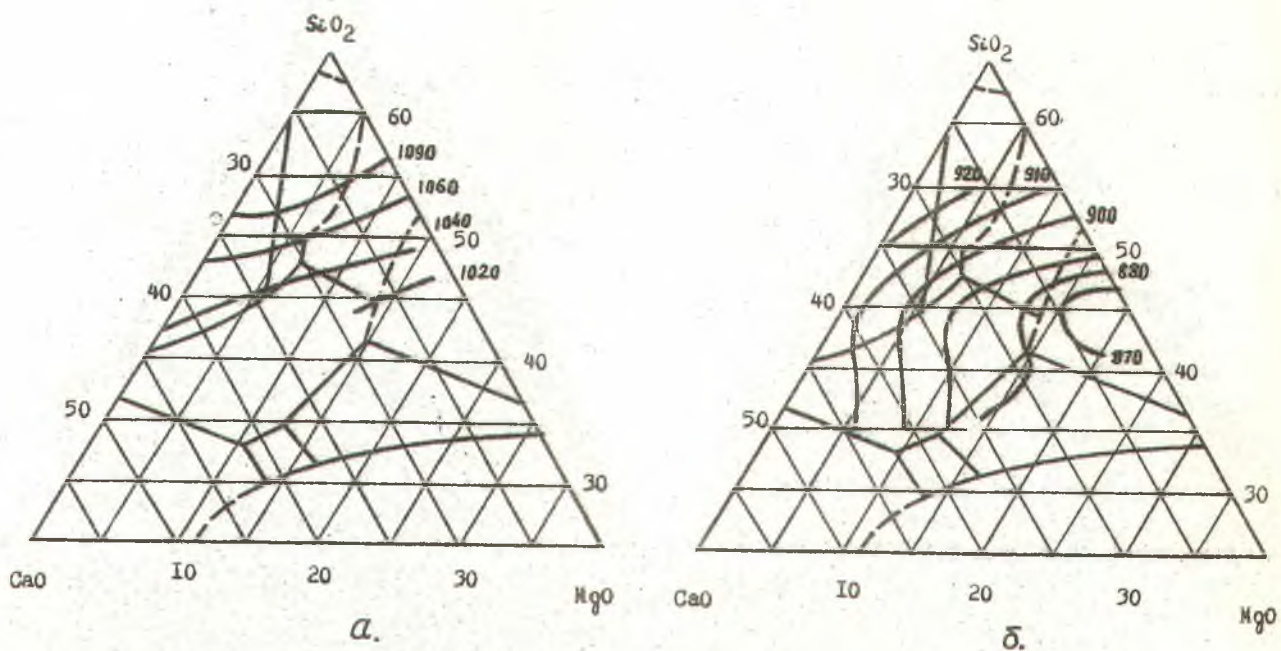


Рис. 6. Изотермы вязкости а)  $10^3$  и б)  $10^6$  Па·сек в системе  $\text{CaO-MgO-15\%Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

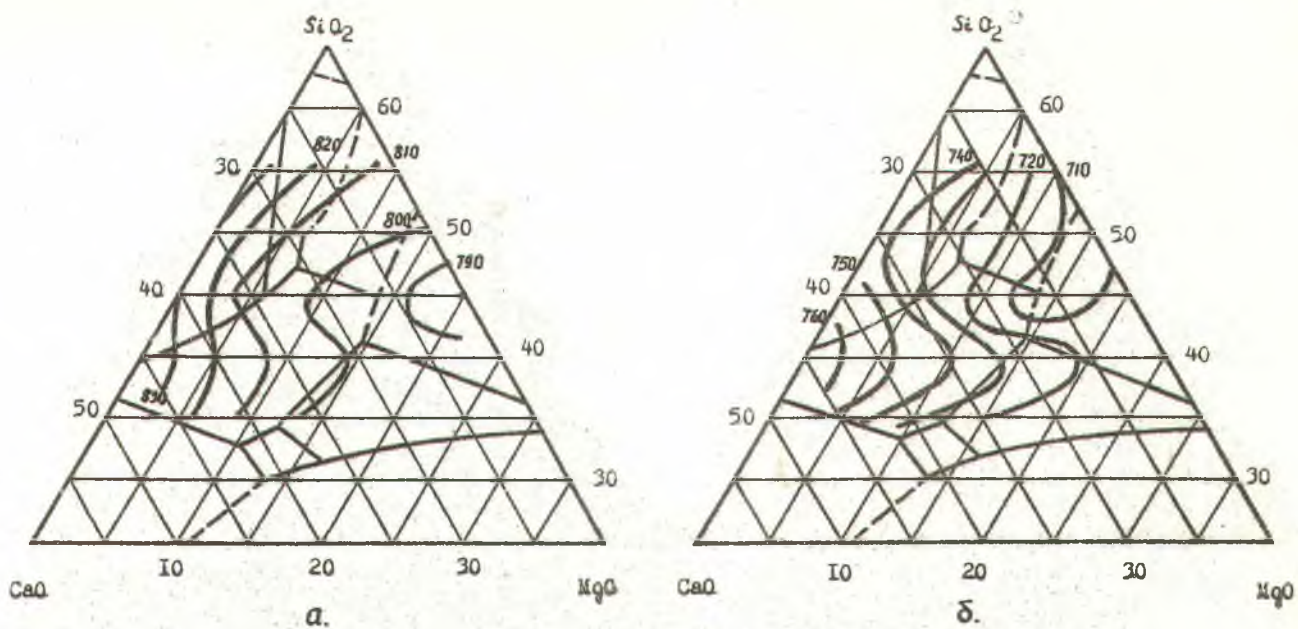


Рис. 7. Изотермы вязкости а)  $10^9$  и б)  $10^{12}$  Па·сек в системе  $\text{CaO-MgO-15\%Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

личество прочных связей  $S_i - 0$ , что снижает вязкость стекол. Казалось бы, что замена  $CaO$  на  $MgO$  должна приводить к повышению вязкости, так как сила связи  $Mg - O$ , равная 37 ккал/моль, больше, чем  $Ca - O$ , равная 32 ккал/моль. Однако, согласно Н.В. Белову, крупные катионы кальция являются ведущей строительной единицей структуры стекла, объединяющие тетраэдры  $[SiO_4]$  в диортогруппы  $[Si_2O_7]$ . В исследуемых стеклах кальциево-кислородные октаэдры, имеющие меньшие размеры ребра (3,7Å), чем кремнекислородные диортогруппы (4,1Å), сжимают их, упрочняя. Поэтому же, вероятно, кальциевые силикаты более тугоплавки, чем магниевые. Именно образованием в стекле группировок по типу тугоплавких кальциевых силикатов, по всей видимости, можно объяснить повышение вязкости стекол при увеличении содержания  $CaO$ , когда отношение  $\frac{CaO}{SiO_2} > 0,6$ .

### 3. Исследование связи вязкости со структурой стекол.

Анализ результатов определения вязкости расплавов исследуемых стекол показал связь вязкость с коэффициентом структуры анионов  $KCA = \frac{10}{37+374K}$ , предложенным Л.Н. Шелудяковым. Вязкость некристаллизующихся расплавов сохраняет зависимость от  $KCA$  до  $10^{2-2,5}$  Па·сек (рис.5). В кристаллизующихся стеклах зависимость вязкости расплавов от  $KCA$  сохраняется до начала кристаллизации.

Кристаллизационная способность стекол также связана с  $KCA$ . С повышением  $KCA$  склонность к кристаллизации стекол увеличивается, но при этом зависит от положения состава стекла на диаграмме состояния: например, в области форстерита стекла кристаллизуются при  $KCA=2,7$ , в области волластонита - 2,9; в "эвтектиках" стекла кристаллизуются при более высоких значениях  $KCA$ , чем в окружающих полях кристаллизации. Кроме того, кристаллизационная способность стекол зависит от содержания  $Al_2O_3$  в стекле. Предельное значение  $KCA$ , выше которого происходит кристаллизация из расплава, изменяется следующим образом:

сод. $Al_2O_3$	10	12,5	15	17,5	20
$KCA$	2,75	2,90	2,91	2,91	2,91

По мере отклонения стекол с  $KCA=2,7$ , составы которых расплавлены в полях кристаллизации волластонита, анортита и пирофосфата, изотермы вязкости отклоняются от изометрий  $KCA$ , причем

тем больше, чем больше в составе стекла СаО. По-видимому, под влиянием крупных катионов кальция здесь происходит формирование алюмокремнекислородного каркаса стекла, но без значительных анионных изменений (рис. 6, 7). В областях мелидита, форстерита и шпинели изотермы вязкости значительно отклоняются от изолиний КСА и искривляются, когда суммарное содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклах достигает 55-60 мас.%, и тем более значительно, чем больше в стекле  $\text{MgO}$ .

Для исследуемых стекол определены энергетические параметры вязкого течения. Свободная энергия активации вязкого течения изменяется от 78 до 85 ккал/моль и зависит от состава так же, как вязкость. Энтропия активации вязкого течения изменяется от 80 до 170 кал/моль·гр, то есть для стекла характерна ленточная или сеточная структура, причем в стекле появляются цепочно соединенные структурные единицы.

При изучении метастабильных фаз, тесно связанных со структурой стекла, проводились термическая обработка эвтектических стекол при температурах, соответствующих первым экзопикам на термограммах ДТА, и рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации. В области с сильным искривлением изоком первой фазой образовался геленит в стеклах с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10 и 12,5%, кроме стекла, содержащего 5%  $\text{MgO}$  и 12,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в котором выделился окерманит; в стеклах с 15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  первым образовался ранкинит, а лишь затем выделился геленит. Образование первым геленита вместо менее вязкого окерманита может быть связано с тем, что ионы  $\text{Mg}^{2+}$  входят в каркас стекла в тетраэдрической координации. Кристаллизация ранкинита свидетельствует о том, что в стеклах с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15 мас.% и более значительное количество ионов  $\text{Al}^{3+}$  перешло в четверную координацию.

Таким образом, анализ связи температурной зависимости вязкости стекол с их химическим составом и положением состава стекла на диаграмме состояния, а также такими характеристиками структуры стекол как КСА и энергетические параметры вязкого течения дал возможность сделать предположения о некоторых структурных особенностях исследуемых стекол. В расплавах три четверти ионов алюминия играют роль стеклообразователей наряду с ионами кремния, а четверть - роль модификаторов. Остальные катионы находятся в межанионном пространстве. Структура расплава по мере



охлаждения приобретает все большую четкость: решающее влияние на формирование структуры имеют крупные катионы  $\text{Ca}^{2+}$ . В стеклах, составы которых расположены в полях кристаллизации анортита, воластонита и пироксена, значительных анионных структурных изменений в твердом стекле в сравнении с расплавом не происходит, то есть каркас стекла состоит из алюмосиликатных анионов, причем число ионов-стеклообразователей алюминия остается на уровне трех четвертей от всего количества алюминия.

В стеклах, составы которых расположены в областях кристаллизации мелилита, форстерита и шпинели, при концентрации 8 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ионы  $\text{Al}^{3+}$  дополнительно встраиваются в сетку стекла в четверной координации, причем тем больше, чем меньше стеклообразующих ионов в стекле. В стеклах, содержащих менее 50 мол.% стеклообразователей, при концентрации  $\text{MgO}$  10 мол.% происходит встраивание ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в сетку стекла в тетраэдрической координации. Содержание в стекле 50% стеклообразователя, или степень связности каркаса равная 0,33, согласно А.А.Аппену, соответствует цепочечной структуре. Встраивание в каркас исследуемых стекол ионов  $\text{Mg}^{2+}$  способствует сохранению полимеризованной ленточно-цепочечной структуры, на что указывает и значения энтропии активации вязкого течения стекол.

#### 4. Разработка областей технологичных составов стекол с оптимальной вязкостью для получения различных видов силикатных материалов.

Анализ результатов исследования вязкости стекол системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  показал, что наиболее пригодными для получения строительных стекол являются стекла, содержащие  $\text{SiO}_2$  50-60 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-18,  $\text{CaO}$  20-35,  $\text{MgO}$  0-15, индекс КСА = 2,5-2,7. Составы стекол лежат в полях кристаллизации воластонита, анортита и пироксена. Предложенные стекла провариваются при температурах 1350-1450°C: вязкость стекол при варке колеблется в пределах от 1,0 до 10 Па.сек; интервал формования составляет 230-170°C; верхняя температура отжига - 740-800°C; температура спекания - 830-870°C. Идеальное оборудование для литья могут быть получены на основе стекол, индекс КСА = 2,6-3,1. Сохранение компонентов в них изменяется в пределах (мас.%):  $\text{SiO}_2$  35-55,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-20,  $\text{CaO}$  20-45,  $\text{MgO}$  0-20 и суммарное содержание  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  равно 50-65. Для получения минеральной ваты пригодны стекла с КСА = 2,95-3,3, содержащие  $\text{SiO}_2$  35-45 мас.%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-20,  $\text{CaO}$  25 -

45, MgO 0-20 и  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  50-55.

Анализ результатов показывает возможность использования стекол системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в качестве технологических смазок. В области длинных, наиболее легкоплавких стекол определена область составов с наименьшими кристаллизационной способностью и коэффициентом термического расширения. На основе рядового доменного шлака Челябинского металлургического завода путем корректировки его состава до оптимальной области синтезировано стекло, приготовлен эмалевый фликер по обычной технологии и нанесен на стальные пластинки. После обжига при температурах 1140-1250°C в течение 10-15 мин пластинки имели ровное, блестящее эмалевое покрытие, которое при остывании полностью отслаивалось, обнажая чистую поверхность металла. КЛТР шлакового стекла  $74,5 \cdot 10^{-7}$  I/гр; интервал вязкости, при котором стекло образует эмаль, составляет 30-200 Па·сек, что, согласно литературным данным, обеспечивает наилучшее качество пленки на металле. Разработанная эмаль рекомендуется для защиты от коррозии при высокотемпературной термической обработке.

Высокий КЛТР разработанной эмали и значения вязкости в интервале температур обжига указывают на возможность получения в системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  тугоплавких глазурей. Для понижения кристаллизационной способности и повышения температур обжига в состав стекол дополнительно введено 10-15%  $\text{SiO}_2$ . Таким образом, в области кристаллизации тридимита исследована область составов стекол системы  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  с целью получения тугоплавких глазурей. Синтез глазурей проводился на основе природных материалов: песка, каолина, доломита, известняка. Качественное глазурное покрытие на изделиях из высокоглиноземистой керамики получено при температурах 1320-1450°C с общей длительностью обжига 4 и 8 часов; при этом качество глазури повышается с увеличением скорости охлаждения изделий. КЛТР глазури  $39,3 \cdot 10^{-7}$  I/гр; стойкость к кислоте - 98,2%; вязкость при температурах обжига изменяется в интервале  $2,5 \cdot 10^2 - 3 \cdot 10^2$  Па·сек.

##### 5. Опытное-промышленное апробирование глазури.

На Пино-Уральском заводе радиокерамики выпущена опытная партия керамических радиодеталей на основе высокоглиноземистой массы, заглазурированных сырой глазурью состава (мас.%):

43,5 обожженный каолин; 47,2 кварцевый песок; 18,8 доломит; 1,6 известняк. Обжиг проводился по скоростному 4-х часовому режиму с максимальной температурой обжига 1360°C. Глазурь имеет хороший блеск, ровную поверхность. Испытания, проведенные по техническим условиям для изделий, применяемых в высоковольтных, высокочастотных приборах в качестве изоляторов и элементов вакуумных оболочек, дали вполне удовлетворительные результаты.

Ожидаемый экономический эффект производства глазурованных керамических радиодеталей вместо неглазурованных составит 21,3 тыс. рублей.

### ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. В системе  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  в области составов, лежащих в полях кристаллизации волластонита, анортита, пироксена, мелилита, форстерита и шпинели и содержащих (мас. %):  $\text{SiO}_2$  30-60,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  10-20,  $\text{MgO}$  0-20,  $\text{CaO}$  20-50, впервые проведено систематическое исследование вязкости в полном интервале от  $10^{12}$  до 0,1 Па·сек (от твердого стеклообразного состояния до расплава), что соответствует температурному интервалу 700-1500°C.

2. Методом математического планирования эксперимента на основе полинома вида  $\hat{y} = \sum_{i=1}^k a_i x_i + \sum_{i=1}^k b_i x_i^2 + \sum_{i=1}^k c_i x_i^3 + \sum_{i=1}^k d_i x_i^4 + \sum_{i=1}^k e_i x_i^5 + \sum_{i=1}^k f_i x_i^6 + \sum_{i=1}^k g_i x_i^7 + \sum_{i=1}^k h_i x_i^8 + \sum_{i=1}^k j_i x_i^9 + \sum_{i=1}^k k_i x_i^{10}$  для всех исследуемых стекол получены уравнения регрессии, позволяющие рассчитывать в зависимости от состава вязкость при данной температуре или температуру при заданной вязкости; причем составы стекол могут быть выражены либо в массовых, либо в молярных процентах. Характер уравнений упрощается при переходе от низких температур к высоким для расплавов и от высоких вязкостей к низким для размягченных стекол. Например, для расплавов

$$\tau_{1300} = -42,55 + 0,67c_1 - 0,05c_2 - 0,32c_3 + 0,91c_4$$

$$\tau_{1500} = -3,62 + 0,08c_1 - 0,03c_3 + 0,07c_4$$

для размягченных стекол

$$\tau_{10^{11}} = -1597,9 + 26,2c_1 + 29,2c_2 + 27,6c_3 + 27,8c_4 - 0,2c_1c_2 - 0,1c_1c_3 - 0,2c_1c_4 - 0,1c_2c_3 - 0,2c_2c_4 + 0,01c_1c_2c_4$$

$$\tau_{10^6} = -1872,1 + 29,9c_1 + 30,8c_2 + 30,0c_3 + 28,3c_4 - 0,1c_1c_2 - 0,1c_1c_3 - 0,1c_2c_3$$

Полученные уравнения позволяют определять зависимость вязкости

от температуры для заданного состава стекла и назначать технологические параметры получения стеклоизделий.

3. Исследовано влияние химического состава стекол изучаемой области системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  на их вязкость. Установлено, что влияние компонентов на вязкость исследуемых стекол зависит от их количества, соотношения других компонентов, температуры стекла. Увеличение концентрации  $\text{CaO}$  при высоких температурах понижает вязкость расплавов. Для изучаемых стекол впервые показано, что при температурах, соответствующих вязкости более  $10^6$  Па·сек, в стеклах с отношением  $\text{CaO/SiO}_2 > 0,6$  увеличение концентрации  $\text{CaO}$  за счет  $\text{SiO}_2$  повышает вязкость стекол.

Установлена общая закономерность снижения вязкости изучаемых стекол при увеличении концентрации  $\text{MgO}$ . Для расплавов при температурах  $1300\text{-}1500^\circ\text{C}$  впервые показано, что увеличение концентрации  $\text{MgO}$  за счет равного молярного количества  $\text{CaO}$  не вызывает изменения вязкости. Отмечена общая тенденция повышения вязкости исследуемых стекол при увеличении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако при увеличении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет  $\text{SiO}_2$  наблюдается определенный температурный уровень, выше которого вязкость расплавов при увеличении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  понижается.

Анализ полученных температурных зависимостей влияния химического состава на вязкость стекла показал, что с понижением температуры вязкость стекол определяется не только абсолютным содержанием компонентов, но и, в большей степени, их относительным содержанием, что связано, очевидно, с образованием в стекле структурных группировок, аналогичных минералам, соответствующим диаграмме состояния.

4. Комплексное исследование связи вязкости с составом стекла с учетом подожения состава стекла на диаграмме состояния и коэффициента структуры анионов, предложенного Л.Н.Шедудяковым, расчет энергетических параметров вязкого течения стекол и изучение продуктов низкотемпературной кристаллизации позволили сделать предположения относительно структурных особенностей стекол системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Анионная структура изучаемых расплавов образована ионами  $\text{Si}^{4+}$  и  $3/4$  всех ионов  $\text{Al}^{3+}$ . При охлаждении расплавов решающее влияние на формирование структуры стекла в изученной области составов оказывают крупные катионы  $\text{Ca}^{2+}$ , которые однако в анион-

ный каркас стекла не входят, в стеклах, составы которых лежат в полях кристаллизации апортит, волластонита и пироксена, значительных анионных структурных изменений в твердом стекле по сравнению с расплавом не происходит. В стеклах, расположенных в изученной области поля кристаллизации мелилита, форстерита и шпинели, при охлаждении расплава происходит дополнительный переход в анионный каркас стекла катионов  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$  в четверной координации. Координационный переход ионов  $Al^{3+}$  осуществляется при содержании 8 мол. %  $Al_2O_3$ , причем тетраэдров  $[AlO_4]$  тем больше, чем меньше в стекле  $SiO_2$ . Координационный переход ионов  $Mg^{2+}$  происходит в стеклах со степенью связности алюмокремнекислородного каркаса 0,33 при содержании 10 мол. %  $MgO$ . Для анионного каркаса исследуемых стекол характерна ленточно-цепочечная структура.

5. Изучено влияние среды синтеза исследуемых стекол системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  на их вязкость и кристаллизационную способность. Установлено, что при варке в восстановительной среде вязкость стекол уменьшается, а кристаллизационная способность увеличивается в сравнении со стеклами, синтезированными в окислительной среде, что может быть объяснено растворимостью в стеклах газов среды ( $CO$ ,  $CO_2$ ), вносящих разрывы в анионный каркас стекла.

6. В исследуемой области системы  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  установлена область составов, наиболее пригодная для получения стекол (мас. %):  $SiO_2$  50-60,  $Al_2O_3$  10-18,  $MgO$  0-15,  $CaO$  20-35. Определены основные параметр. технологии стеклоизделий: температура варки 1350-1450°C, интервал формования 230-170°, верхняя температура отжига 740-800°C.

7. С учетом вискозиметрических данных выбрана область составов в системе  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  и разработана эмаль с невысоким коэффициентом термического расширения, которую можно получить на основе доменных шлаков путем незначительной корректировки их составов. Разработанная эмаль рекомендуется для защиты металлов от высокотемпературной газовой коррозии.

8. В исследуемой системе  $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$  на основе полученных закономерностей зависимости свойств, в том числе вязкости, от состава стекла впервые разработан состав сырья бесцветной глазури. Применение глазури для глазурования вы-

сокоглиноземистой радиокерамики позволяет повысить качество и увеличить срок эксплуатации изделий. Разработанный состав глазури прошел заводские опытные испытания.

Годовой экономический эффект производства глазурованных керамических радиодеталей взамен неглазурованных составит 21,3 тыс. рублей.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Бухмастов В.И., Калинина В.Н., Артельных В.Г. Вязкость магнийкальцийалюмосиликатных расплавов в интервале температур 1300–1500°C. – В кн. "Технология и оборудование производства камнелитых плиточных изделий" Тезисы докладов. Киев-Конпопога, 1976, с.75.

2. Яшукова Т.И., Бухмастов В.И., Артельных В.Г. Выбор технологических параметров термообработки шлаковых стекол по кривым низкотемпературной вязкости. – В кн. "Сборник научных трудов Челябинского политехнического института № 193". Челябинск, 1977, с. 169–173.

3. Бухмастов В.И., Яшукова Т.И., Артельных В.Г. Определение температур структурных превращений в стеклах различными методами. – Там же, с. 173–176.

4. Бухмастов В.И., Яшукова Т.И., Артельных В.Г. Шлакоситаллы, полученные на основе магнезиальных шлаков ЧМЗ. – Там же, с.180–182.

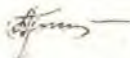
5. Положительное решение Госкомитета по делам изобретений и открытий о выдаче авторского свидетельства "Глазурь" по заявке № 2554426/22-33 от 13 декабря 1977г. Авторы: Бухмастов В.И., Артельных В.Г.

6. Бухмастов В.И., Артельных В.Г. Изучение вязкости стекол мелилитовой области системы  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . – В кн. "Технология строительных материалов и изделий". Пермь, 1978, с.105–109.

7. Бухмастов В.И., Артельных В.Г., Яшукова Т.И. Зависимость вязкости стекол от некоторых структурных параметров. – Там же, с. 101–104.

8. Положительное решение Госкомитета по делам изобретений и открытий о выдаче авторского свидетельства "Эмаль" по заявке № 2558337/33 от 20 декабря 1977г. Авторы: Бухмастов В.И., Артельных В.Г.

Соискатель



Валерий Григорьевич Архельных  
Исследование влияния состава на вязкость и структурные  
особенности стекол системы  $\text{CaO}-\text{CrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Подписано в печать 01.10.79. АТ 02438 . Формат 60x84/16  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 1,02. Уч.-изд. л. 1,1.  
Тираж 100 экз. Заказ 580 . Бесплатно.

Отпечатано на роталитре БТИ им. С.М.Кирова.  
220630. Минск, Свердлова 13.