

## ВЛИЯНИЕ ВЫДЕРЖКИ ПРИ ВАРКЕ СТЕКЛА НА ЕГО РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И ФАЗООБРАЗОВАНИЕ

П. Г. УСОВ, Ю. И. НЕСТЕРОВ

(Представлена научным семинаром кафедры технологии силикатов)

Стеатитовая масса, полученная в виде стекла, имеет более высокую реакционную способность. При обжиге в ней идут реакции с более низких температур, в результате чего удлиняется интервал спекания и спекшегося состояния. Эйтель и другие исследователи указывают [1—5], что структура стекол сильно зависит от предварительной термической обработки и способов их получения. Поэтому необходимо было выяснить влияние продолжительности варки стекла на его реакционную способность и фазообразование. Такие исследования были выполнены на стекле состава: тальк Онотский — 80, углекислый барий—15 и Часов-Ярская глина—5%; или в окислах:  $\text{SiO}_2$ —56,70%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ —2,06%;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ —0,24%;  $\text{MgO}$ —28,86%;  $\text{BaO}$ —11,95%;  $\text{K}_2\text{O}$ —0,18%, соответствующий составу стеатитовой массы П-5.

Таблица 1

Спекаемость и усадка изделий при обжиге, изготовленных из стекла с различной выдержкой при варке

Температура обжига, °С	Изменение водопоглощения изделий в % из стекла, сваренного с выдержкой в часах			Усадка изделий в % из стекла, сваренного с выдержкой в часах		
	0,5	1	4	0,5	1	4
960	6,5	10,9	10,9	6,6	3,6	3,6
1000	5,5	10,6	10,6	7,0	3,6	3,6
1100	4,86	10,3	10,3	8,2	4,0	3,6
1150	4,24	10,0	10,1	8,4	4,7	4,0
1200	4,17	9,6	9,8	9,1	6,0	4,4
1250	2,39	7,8	8,0	9,5	6,8	6,5
1300	0,02	5,0	5,9	11,5	7,6	7,6
1350	—	0,03	0,04	11,5	11,2	11,2
1380	—	—	0,03	—	—	11,2

Стекло варилось в криптоловой печи, в корундовых тиглях при температуре 1560—1580°C. Режим нагревания печи поддерживался по-

стоянным, с расходом времени на нагревание до конечной температуры в количестве 5 часов. Расплавленная и осветленная масса после различной выдержки при конечной температуре выливалась в воду. Так были сварены стекла с выдержкой при высокой температуре

в 0,5; 1,0 и 4 часа. Сухое стекло с добавкой поверхностно-активного вещества размалывалось до полного прохождения через сито № 100. Опытные образцы формовались прессованием на парафиновой связке. Обжиг изделий проведен на температуры 960, 1000, 1100, 1160, 1200, 1300, 1350 и 1380°C в силитовой печи по типовому режиму.

Исследования показывают, что реакционная способность стекол, сваренных с различной выдержкой в расплавленном состоянии, неодинакова, она уменьшается с увеличением выдержки. Последнее фиксируется повышением температуры кристаллизации стекол (рис. 1) и данными спекаемости (табл. 1). Температура полного спекания изделий из массы, приготовленной в виде стекла, повышается с удлинением времени выдержки при варке стекла.

Предположение, что в составе стекол существуют группировки, способствующие кристаллизации при более низких температурах, подтвер-

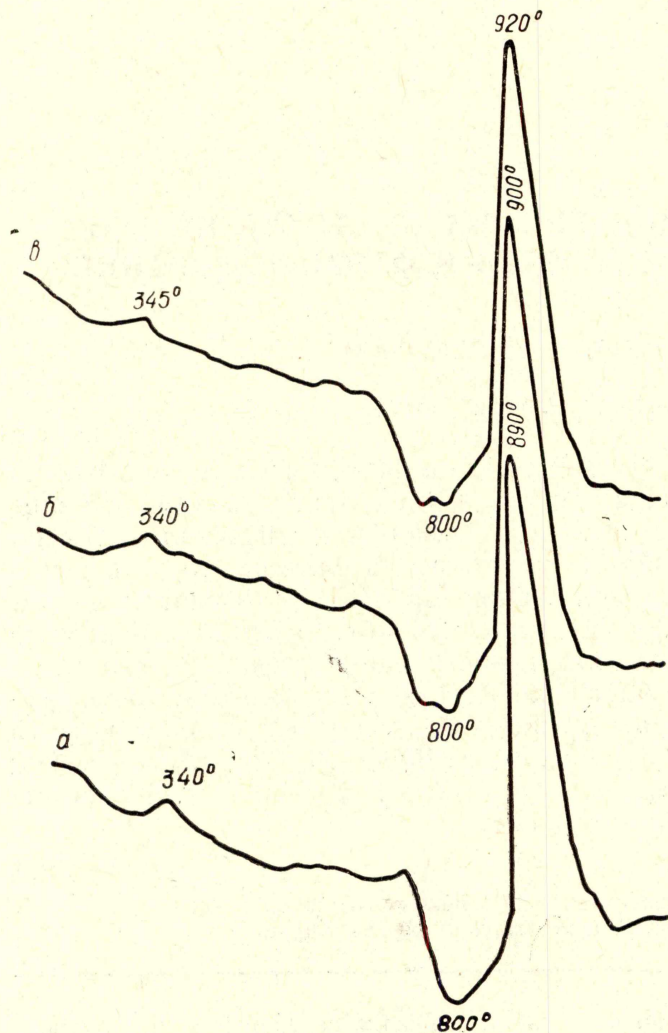


Рис. 1. Влияние длительности выдержки при температуре варки на кривые ДТА стекол: а — выдержка 30 мин., б — выдержка 1 час., в — выдержка 4 часа

ждаются и петрографическими исследованиями.

В стекле с 30-минутной выдержкой под микроскопом наблюдаются участки с едва заметной анизотропией с средним показателем преломления 1,612. Основная масса стекла изотропна с показателем преломления 1,566. Чем выше выдержка при температуре варки стекла, тем стекло становится более изотропным, участков с едва заметной кристаллизацией не наблюдается. Расплав становится более однородным по своему строению. Перестройка ионов при кристаллизации полного спекания требует больших затрат энергии, поэтому она и осуществляется труднее (6, 7).

По данным рентгенографического анализа, в продуктах кристаллизации стекла, сваренного с выдержкой 30 мин., преобладающей фазой является протоэнстатит. Сначала при температуре 960—1160°C фикси-

руются его главнейшие линии с  $d = 3,15$ ;  $1,99$  и  $1,53$ , а с температурой  $1200^\circ\text{C}$  четко появляются и другие отражения  $d = 3,47$  и  $2,31$ . В незначительных количествах

второй кристаллической фазой продуктов кристаллизации является кварц с  $d = 1,82$ — $1,84$  и  $1,53$ . Индекс  $1,53$  совпадает с индексом протоэнстатита. Это отражение на рентгенограмме является совместным. Основной кристаллической фазой продуктов кристаллизации стекла, сваренного с выдержкой в один час при всех температурах, является также протоэнстатит, но в области низких температур наряду с протоэнстатитом в составе кристаллической фазы устанавливается и клиноэнстатит с его индексами  $d = 3,28$ — $3,29$  и  $d = 2,99$ — $3,01$ . Клиноэнстатитовая фаза устанавливается при обжиге на температуры от  $960$  до  $1300^\circ\text{C}$ . При обжиге на  $1350^\circ\text{C}$  она исчезает полностью.

Третьей кристаллической фазой продуктов кристаллизации стекла является кварц с индексами  $d = 1,82$ — $1,84$  и  $d = 1,53$ . Кварц появляется при обжиге на температуру  $1000^\circ\text{C}$  и существует во всем исследованном диапазоне температур.

Более сложный фазовый состав получается при кристаллизации стекол, сваренных с выдержкой в 4 часа. И здесь основной кристаллической фазой тоже является протоэнстатит. Но наряду с протоэнстатитом во всем температурном диапазоне устанавливается клиноэнстатит с его индексом  $d = 3,24$ ;  $d = 2,99$ — $3,04$   $d = 2,08$ — $2,09$ . Устанавливается форстерит с индексами  $d = 2,15$ — $2,17$  и  $d = 2,23$ — $2,25$ . Кварц из этого стекла не кристаллизуется. Варка стекла с четырехчасовой выдержкой проводилась в тигле из двуокиси циркония.

Таблица 2

Кристаллизация изделий из стекла при обжиге с различной выдержкой при температуре варки. Температура обжига  $1300^\circ\text{C}$  (снято с диска)

№ п.п.	30 минут		1 час		4 часа	
	$d$	$I$	$d$	$I$	$d$	$I$
1	3,47	10,0	3,47	11,3	3,48	9,0
2	—	—	3,29	7	3,24	11,0
3	3,14	27,0	3,15	32,0	3,15	30,2
4	2,99	4,8	3,01	6,5	—	—
5	2,89	21,0	2,88	25,0	2,87	19,1
6	2,70	8,8	2,71	8,8	2,70	8,2
9	2,54	16,0	2,56	15,3	—	—
10	—	—	—	—	2,52	10,6
11	2,47	7,8	2,47	5,2	2,44	6,0
12	2,31	11,0	2,31	7,8	—	—
	—	—	—	—	2,28	10,1
13	2,24	5,2	2,24	6,0	—	—
14	2,20	4,3	2,20	8,2	2,20	6,0
15	—	—	—	—	2,17	6,0
16	—	—	—	—	2,09	4,5
17	—	—	—	—	2,04	5,5
18	1,99	12,6	2,00	13,5	—	—
19	—	—	1,93	4,4	1,95	13,4
20	—	—	—	—	1,87	5,0
21	1,84	6,5	1,84	6,0	—	—
22	—	—	—	—	1,79	6,0
23	1,74	6,5	1,74	6,5	—	—
24	1,71	—	—	—	1,71	13,1
25	1,68	10,0	1,67	8,8	—	—
26	—	—	—	—	1,63	9,0
27	—	—	—	—	1,57	2,2
28	1,53	13,1	1,53	12	—	—
29	1,50	6,5	1,50	6,0	—	—
30	—	—	—	—	1,48	11,0
31	—	—	—	—	1,45	6,0
32	—	—	—	—	1,36	5,8

$d$  — межплоскостное расстояние в кристаллах Å.  
 $I$  — абсолютная интенсивность линий.

В результате растворения последнего в стекле при варке в продуктах кристаллизации устанавливается  $ZrO_2$  с индексами  $d=1,94-1,97$  и цирконий с  $d=2,15-2,17$  и  $d=1,69-1,71$ .

Индексы рентгенограмм приведены в табл. 2.

### Выводы

1. Реакционная способность масс из стекол зависит от длительности выдержки при температуре варки стекол.

2. Наибольшей реакционной способностью обладают стекла с минимальной выдержкой при варке.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Эйтель. Физическая химия силикатов, стр. 114, ИИЛ, М., 1962.
  2. Г. В. Куколев. Химия кремния и физическая химия силикатов, 574—576, Промстройиздат, М., 1951.
  3. В. Н. Филлипович. О связи между структурами расплава стекла и ситилла, в кн.: «Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах», Изд. АН СССР, М.-Л., 1965.
  4. Г. Тамман. Стеклообразное состояние, ОНТИ, М.-Л., 1935.
  5. Н. М. Бобкова. Кинетика формирования структуры стекла в процессе варки. Сб. «Стеклообразное состояние», Изд. АН СССР, М.-Л., 1965.
  6. В. И. Данилов. Строение и кристаллизация жидкостей. Изд. АН УССР, Киев, 1966.
  7. Новые стекла и стекломатериалы, под ред. Н. М. Бобковой, Н. Н. Еременко, Л. А. Жуниной, Минск, 1965.
-