

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.

В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

Скурятинна Елена Юрьевна

**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И
СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСНОГО БОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

ДОКЛАД

по диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 05.17.11
Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

***Научный руководитель:
к.т.н., доцент Онищук В.И.***

Актуальность работы:

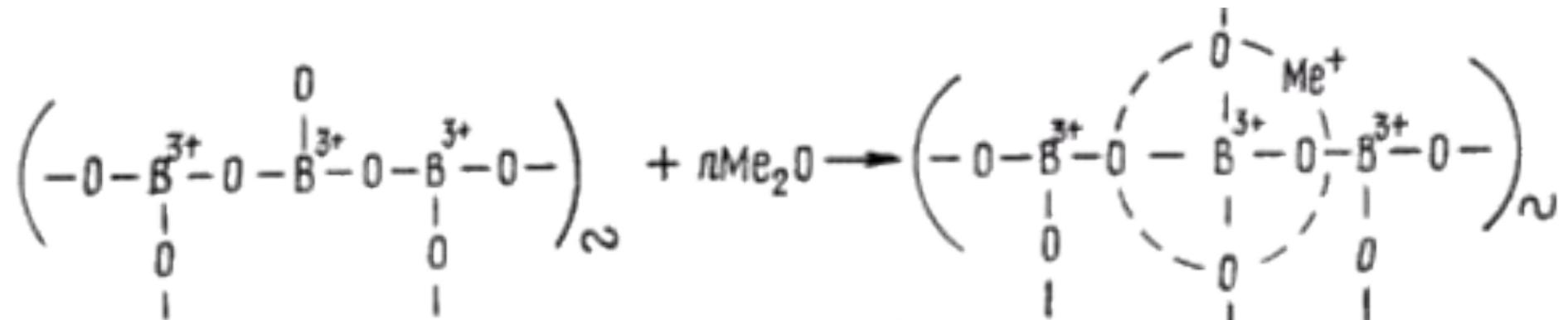
Натриево-боросиликатные стекла (НБС) различных составов имеют широкий спектр применения: лабораторная посуда, архитектура, автомобильная промышленность, авиация, бытовая техника, медико-биологические науки, оптика и солнечная энергетика.

Поэтому работы, направленные на модернизацию составов борсодержащих стекол, исследование новых видов комплексного сырья с целью расширения сырьевой базы и повышения эксплуатационных характеристик, а также изучение процессов стеклообразования, структуры и свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, являются интересными и перспективными для мировой стекольной промышленности. Для многих из перечисленных направлений сведения о наличии фазового разделения в этих стеклах и об их ликвационной структуре являются принципиально важными. Однако, ввиду отсутствия в литературе информации о диаграмме метастабильной и стабильной ликвации четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, научно-обоснованное управление структурой и свойствами материалов данных стекол крайне затруднительно без длительных и энергозатратных поисковых исследований.

Структура боросиликатных стекол



○ Структура боратного стекла



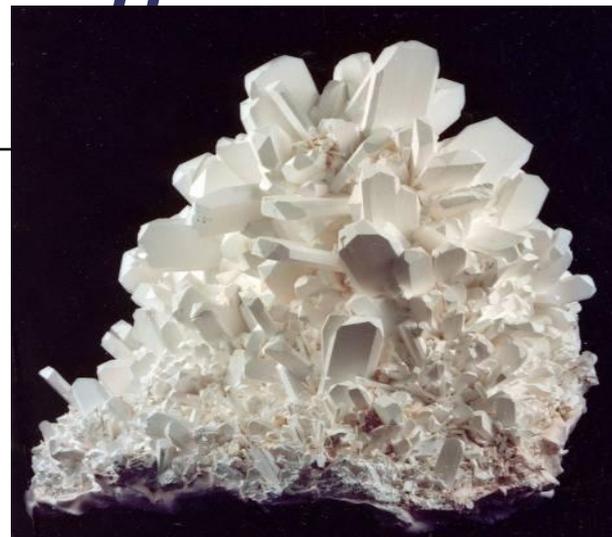
○ Структура щелочеборатных стекол

Борсодержащие сырьевые материалы, используемые в производстве

Борная
кислота



Бур
а



Колемани
т



Улекси
т



Цель работы:

- *Исследование процессов стеклообразования и фазового разделения в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, при получении борных стекол с использованием комплексного борсодержащего сырья колеманита и изучение физико-химических свойства натрийборосиликатных стекол, легированных оксидом кальция в количестве от 3 до 17 мас. %.*

Основные задачи работы

- собрать представительную базу химических составов борсодержащих стекол и стеклопокрытий для определения оптимальных пределов варьирования оксидов: Na_2O , B_2O_3 , SiO_2 , CaO ;
- установить границы и эффективность использования колеманита, определить преимущества колеманитовых шихт;
- синтезировать стекла системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;
- определить области стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и очертить их на трёхкомпонентных оксидных диаграммах состояния: $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, разграничив их по температурам, а также обозначить стекла с явлениями фазового разделения;
- рассчитать политермы вязкости и исследовать кристаллизационную способность синтезированных стекол;
- выявить влияние колеманита и тепловой обработки стекол на их физико-химические свойства;
- установить типы ликвационной структуры, а также кристаллические фазы, формирующиеся в синтезированных стеклах.

Научная новизна работы

- Впервые определены области устойчивого стеклообразования и области ликвации стекол, полученных в системе материалов «кварцевый песок – сода – колеманит», на диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O}(\text{CaO}) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, для применения в различных направлениях производства боросиликатных стекол. Выявлены два типа продуктов термообработки стекол, синтезированных в системе материалов «колеманит – сода – песок»: 1) составы с высокой стеклообразующей способностью, устойчивые фазовому разделению как в виде ликвации, так и кристаллизации; 2) составы стекол, склонные к метастабильной ликвации; определены области их существования в исследуемой системе материалов. Рычагами управления процессами ликвации являются состав стекла и режим дополнительной термической обработки стекол.
- Впервые проведено систематическое исследование структуры и свойств стекол системы $\text{Na}_2\text{O}(\text{CaO}) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, полученных на основе комплексного борсодержащего сырья – колеманита. Результаты выполненных исследований, представлены графически в виде области стеклообразования в трехкомпонентной системе « $\text{SiO}_2 - (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) - \text{Na}_2\text{O}$ ».

Основные положения выносимые на защиту

- закономерности, прогнозирующие области устойчивого стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;
- закономерности, прогнозирующие, области фазового разделения в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$;
- влияние содержания количества B_2O_3 и CaO , на процессы стеклообразования фазового разделения в виде ликвации;
- области устойчивого стеклообразования и области ликвации на диаграмме состояния системы $\text{Na}_2\text{O} - (\text{CaO} + \text{B}_2\text{O}_3) - \text{SiO}_2$;
- области существования составов стекол с высокой стеклообразующей способностью, устойчивые фазовому разделению как в виде ликвации, так и кристаллизации в исследуемой системе материалов «колеманит – сода – песок»;
- области существования составов стекол склонных к метастабильной ликвации в исследуемой системе материалов «колеманит – сода – песок»;
- введение колеманита как способ ускорения стадии стеклообразования.

Химические составы различных типов боросиликатных стекол

Тип стекла	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Прочие	Fe ₂ O ₃
Химико-лабораторное									
Для посуды №23	68,6	2,5	3,8	0,8	8,4	9,7	6,15		0,05
№846	74,0	3,0	3,0	4,0	6,0	10			0,2
Типа <u>дирекс</u>	80,0	12,1	1,9	0,2	0,4	3,7	1,7		
Ампульное	67,8	8,0	11,6	-	5,2	5,2			
Термометрическое									
360, ГОСТ 1224-71	67,5	2,0	2,5	-	7,0	14,0	-	ZnO 7,0	
500, ГОСТ 1224-71	72,5	12,8	5,5	-	0,4	8,8	-	-	
650, ГОСТ 1224-71	60,0	6,0	23,0	4,0	7,0	-	-	-	
Медицинское ГОСТ 19808-86									
НС-1	73,0	4,0	4,5		8,0	8,5	2,0		
НС-1А	74,0	4,5	4,6		6,1	8,7	2,1		
СНС-1	67,0	5,2	4,1		6,3	7,5	2,0	MnO 5,0	2,9
НС-2, НС-2А	73,0	2,5	3,5		8,0	11,0	2,0		
НС-3	72,8	6,0	4,5		6,9	8,1	1,7		
ХТ	74,0	8,0	5,0		1,2	5,0	2,8	BaO 4,0	
ХТ-1	72,0	10,5	6,0		0,8	6,7	1,8	BaO 2,2	
Волокнообразующее стекло									
Химически стойкое	64,0	2,0	5,5	2,0	12,0	9,5	-	BaO 2,0	1,0
Электроизоляционное	53,0	10,0	15,0	4,0	17,0	0,3		0,6	0,1
Глушеное (матовое) стекло									
Фосфатное	64-66	2-6	-	ZnO 4-8	1-2	5-12	5-12		P ₂ O ₅ 3-6
<u>Ликвидирующее</u>	73,0	9,2	1,6	-	11,1	5,1			
Легкоплавкое стекло									
203	27,8	24,8	3,0	-	9,0	9,8	9,8	ZnO 9 BaO 6,8	F 4,0
35	20,8	26,0	20,8	4,2	4,2	6,3	9,3	ZnO 4,2 BaO 4,2	
Флюс	46,0	12,0	10,0	-	5,0	23,0			

Колеманит – водный борат кальция $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Химический состав, мас. %:

0,21 SiO_2 ; 40,22 B_2O_3 ; 0,13 Al_2O_3 ; 27,05 CaO ; 2,52 MgO ; 0,05 Fe_2O_3 ; 31,0 п.п.п.



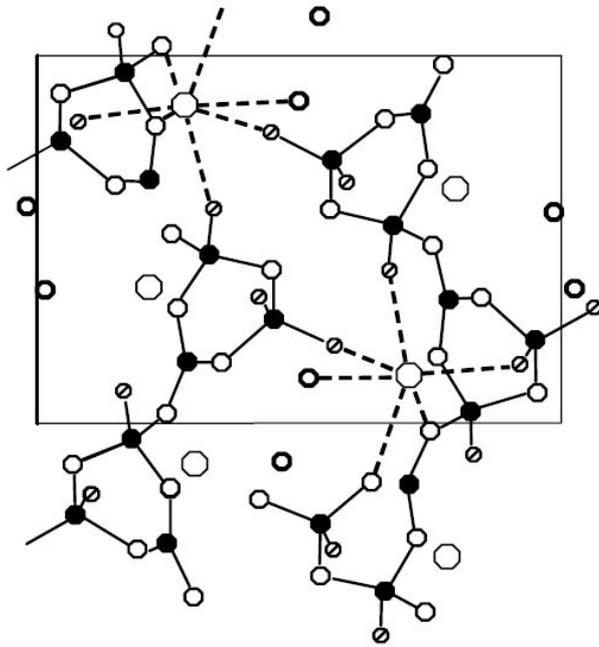
Твердость по шкале Мооса 4–4,5;

Плотность 2400–2450 кг/м³;

Насыпная масса составляет 650 кг/м³;

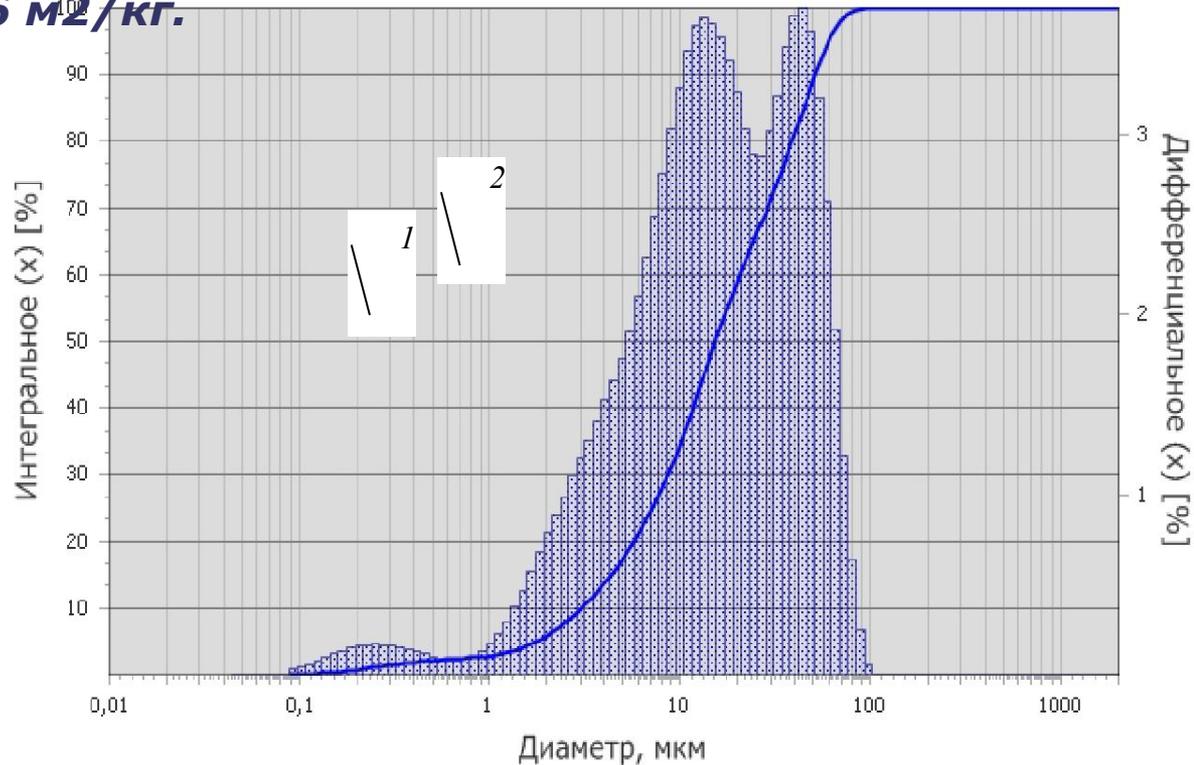
Размер частиц < 100 мкм;

Удельная поверхность 540,6 м²/кг.



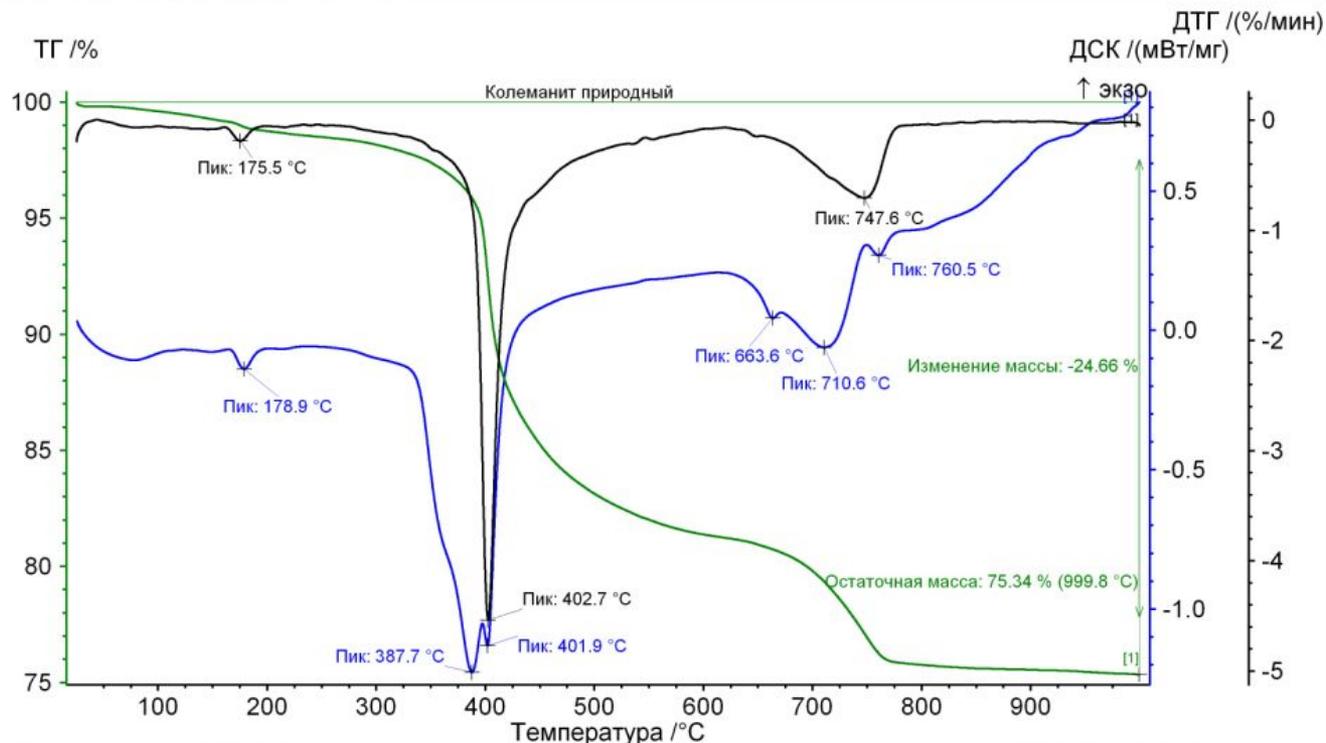
○ - Ca; ○ - O; ○ - OH; ○ - H₂O; ● - B

Кристаллохимическая структура
колеманита

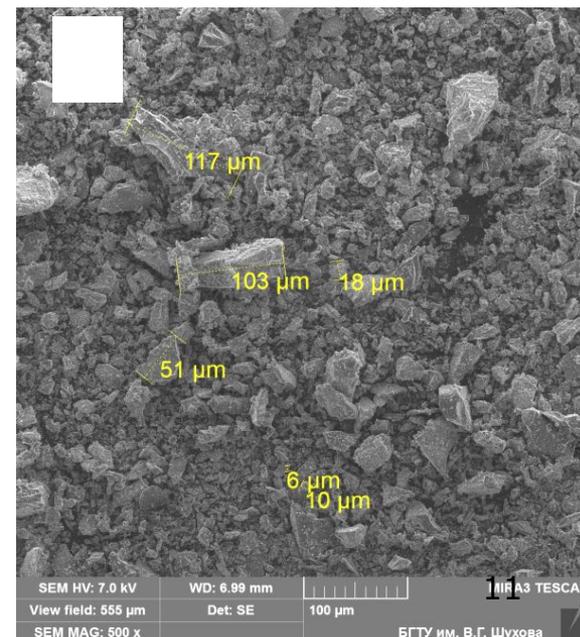
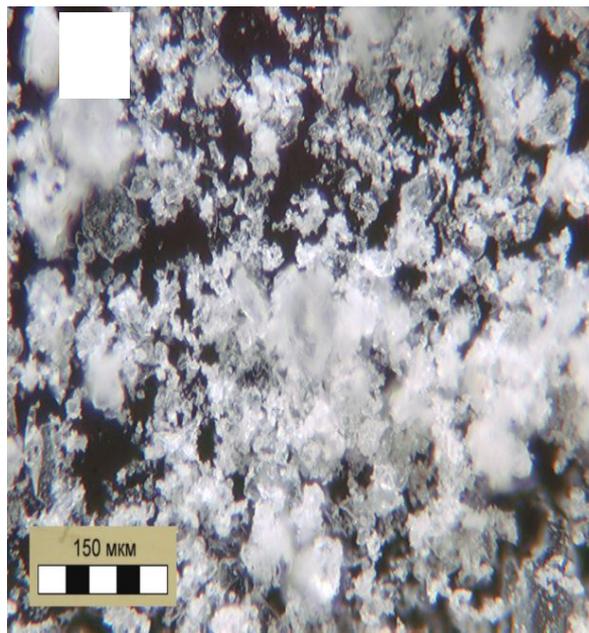


Дифференциальное (1) и интегральное (2)
распределение частиц колеманита по размерам

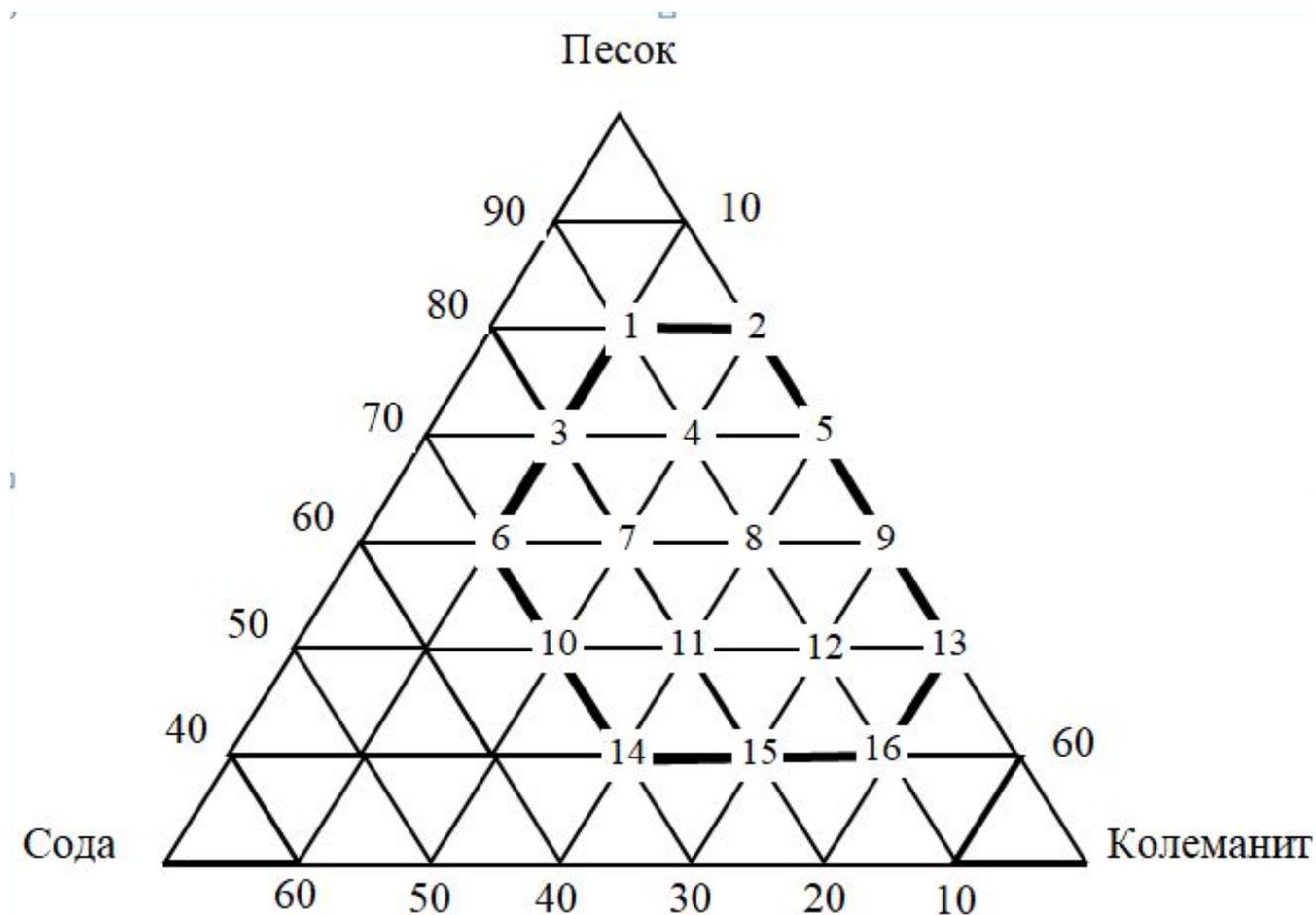
Термический анализ природного колеманита



Микрофотографии колеманита в оптическом (а) и электронном (б) микроскопе



Расположение экспериментальных составов шихт в системе материалов «колеманит – сода – песок»



Вещественный состав шихт, химический состав и структурно-химические параметры экспериментальных стекол

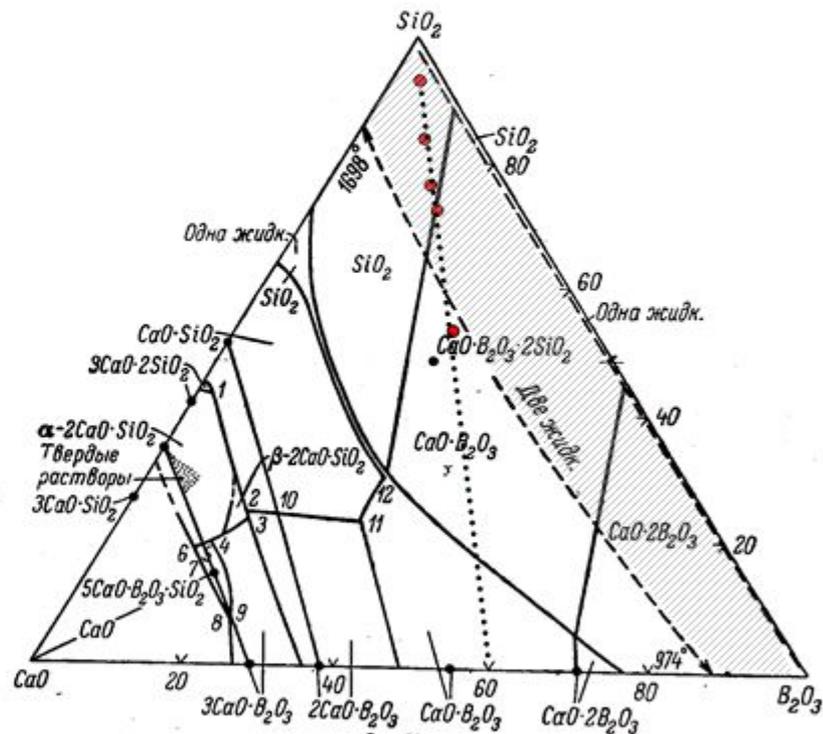
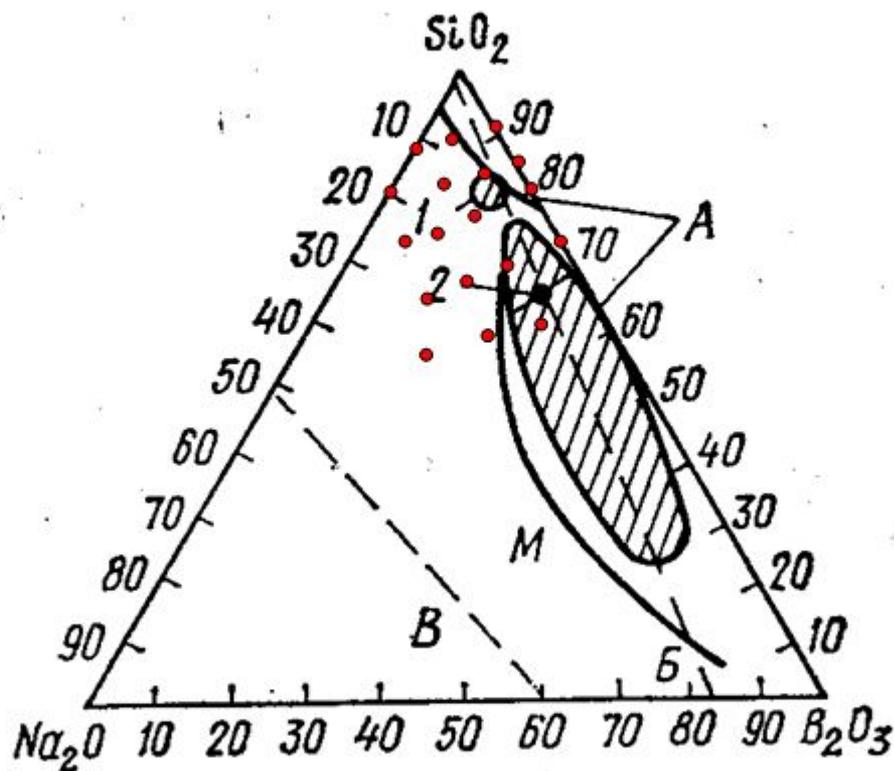
Номер состава	Состав шихт, мас. %			Состав стекол, мас. %				Структурные параметры			
	Песок	Сода	Колеманит	SiO ₂	Na ₂ O	B ₂ O ₃	CaO	Φ_B	КЧ _B	f_{Si}	γ
1	80	10	10	86,31	6,29	4,36	3,04	2,2	4	0,45	3,82
2	80	0	20	85,36	0,00	8,62	6,01	0,6	3, 4	0,43	3,80
3	70	20	10	79,08	13,17	4,57	3,18	3,9	4	0,43	3,73
4	70	10	20	78,18	6,51	9,02	6,29	1,4	4	0,41	3,70
5	70	0	30	77,29	0,00	13,38	9,33	0,6	3, 4	0,39	3,68
6	60	30	10	71,14	20,73	4,79	3,34	5,5	4	0,40	3,60
7	60	20	20	70,29	13,65	9,46	6,60	2,2	4	0,38	3,59
8	60	10	30	69,45	6,74	14,02	9,78	1,2	4	0,36	3,57
9	60	0	40	68,64	0,00	18,47	12,89	0,6	3, 4	0,35	3,56
10	50	30	20	61,59	21,52	9,95	6,94	3,1	4	0,35	3,43
11	50	20	30	60,82	14,16	14,73	10,28	1,7	4	0,33	3,43
12	50	10	40	60,08	6,99	19,40	13,53	1,0	4	0,31	3,43
13	50	0	50	59,36	0,00	23,94	16,70	0,6	3, 4	0,30	3,42
14	40	30	30	51,27	22,38	15,52	10,83	2,2	4	0,29	3,24
15	40	20	40	50,62	14,72	20,42	14,24	1,4	4	0,28	3,25
16	40	10	50	49,98	7,26	25,19	17,57	0,9	3, 4	0,26	3,27

Значения физико-механических свойств экспериментальных стекол

Номер стекла	ρ , кг/м ³	n_D	E, ГПа	G, ГПа	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, К ⁻¹
1	2351	1,490	73,95	30,68	43,17
2	2320	1,489	73,56	30,81	24,17
3	2421	1,502	72,46	29,46	73,46
4	2447	1,511	77,35	31,95	53,14
5	2385	1,506	75,00	31,27	33,19
6	2498	1,515	71,05	28,23	106,54
7	2538	1,526	77,64	31,58	83,94
8	2499	1,525	81,01	33,32	62,55
9	2449	1,521	76,84	31,91	41,59
10	2588	1,535	77,31	30,85	113,92
11	2556	1,535	83,06	33,78	90,54
12	2526	1,536	86,01	35,31	67,65
13	2481	1,534	79,90	33,13	45,25
14	2653	1,551	84,93	34,09	118,97
15	2617	1,551	88,98	36,18	94,46
16	2583	1,552	90,43	37,12	70,50

Расположение экспериментальных составов стекол
 на диаграммах состояния систем
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

Области стабильной ликвации заштрихованы



Температурная зависимость вязкости экспериментальных стекол в сравнении с политермами листового стекла и стекла Pyrex

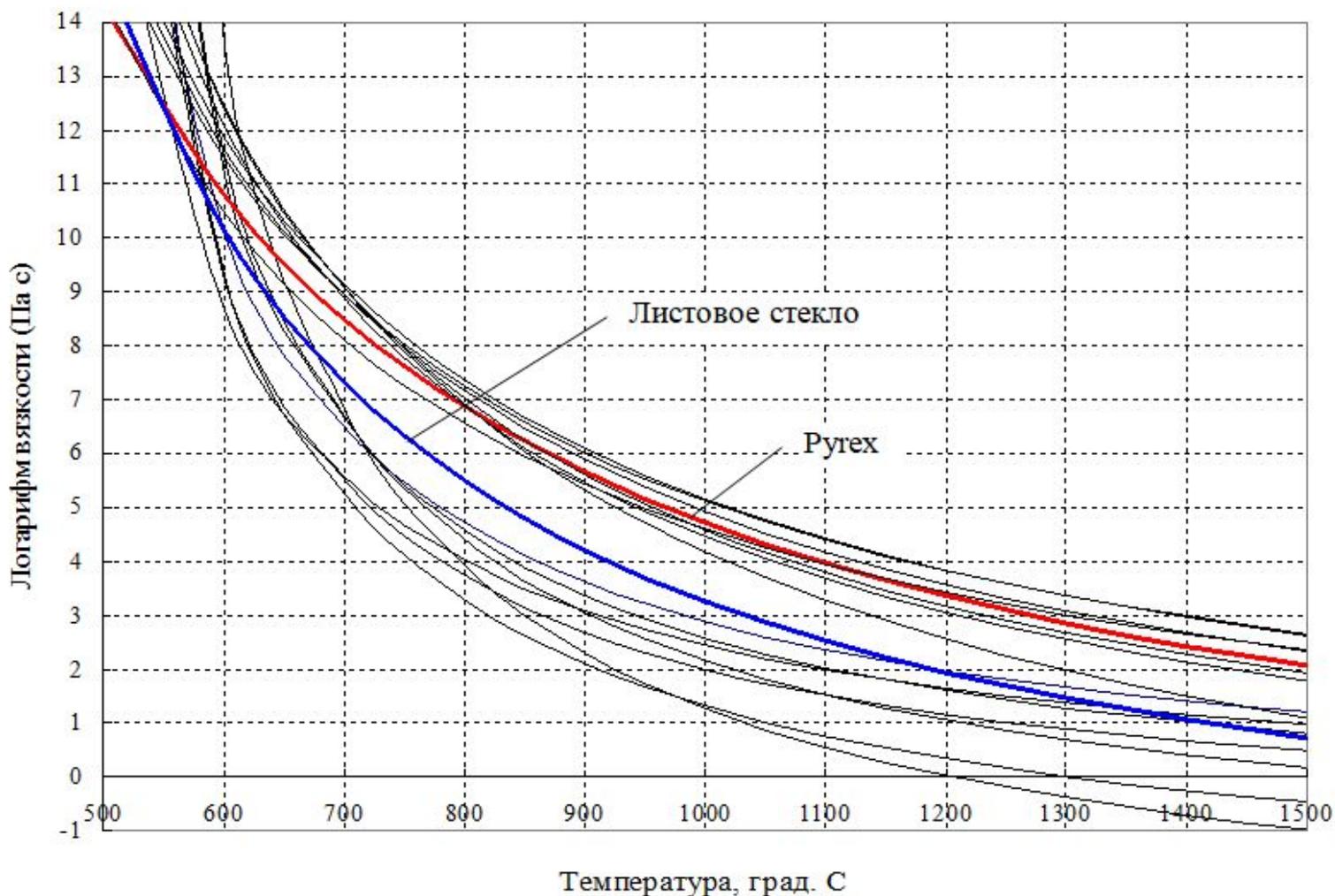
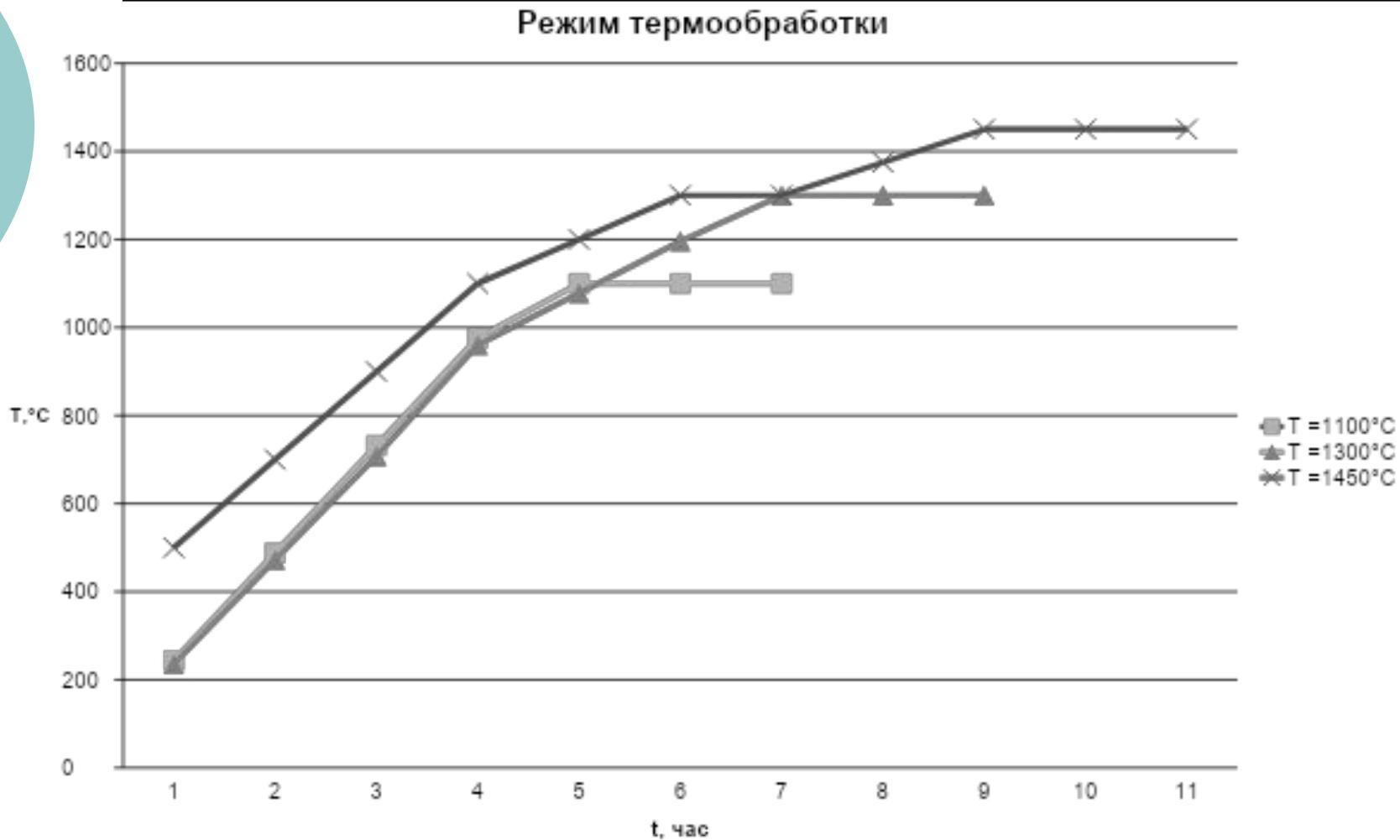


График режимов термической обработки экспериментальных шихт при 1100°C, 1300°C и 1450 °C

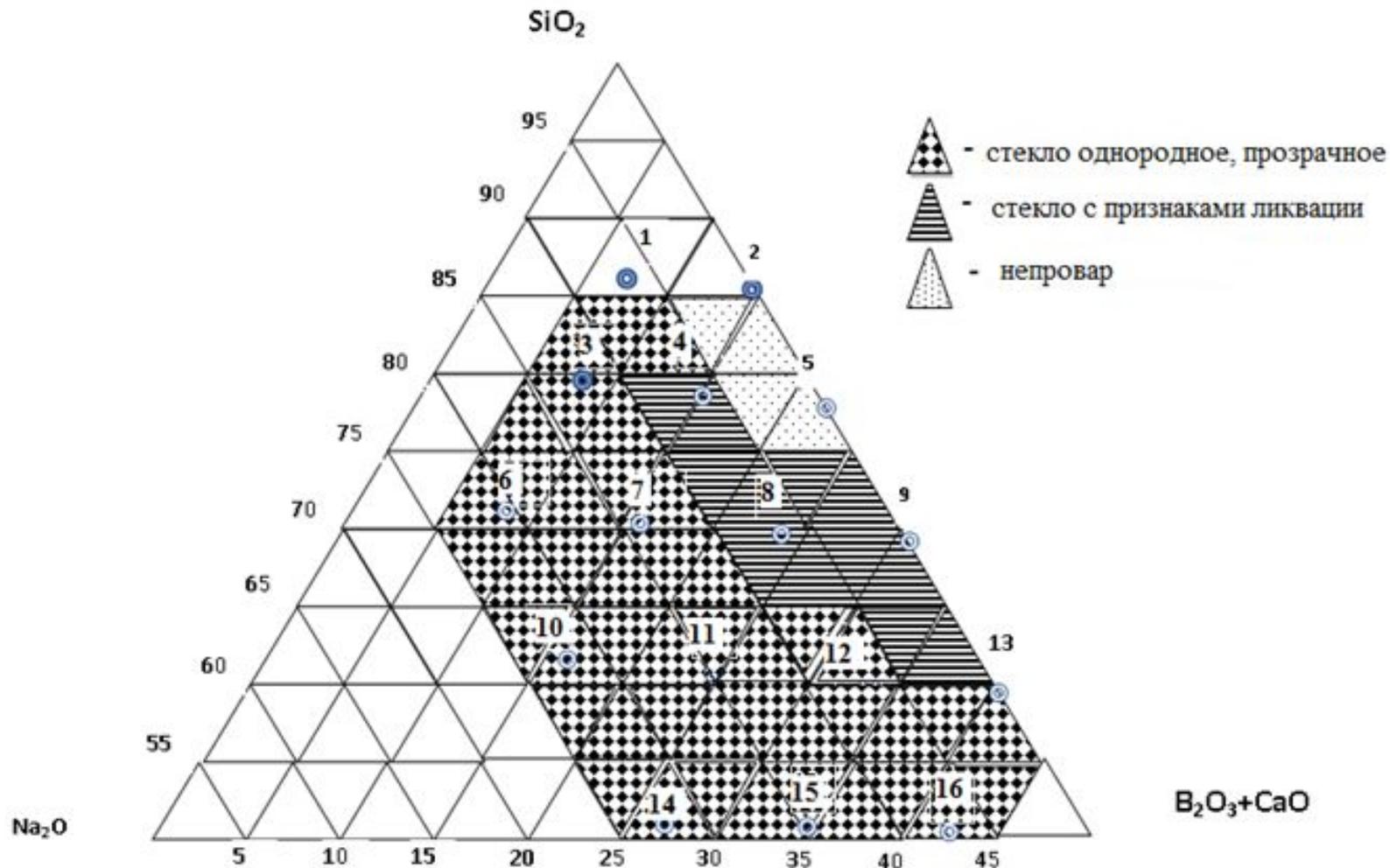


Стеклообразование в зависимости от химического состава стекол и температуры термообработки

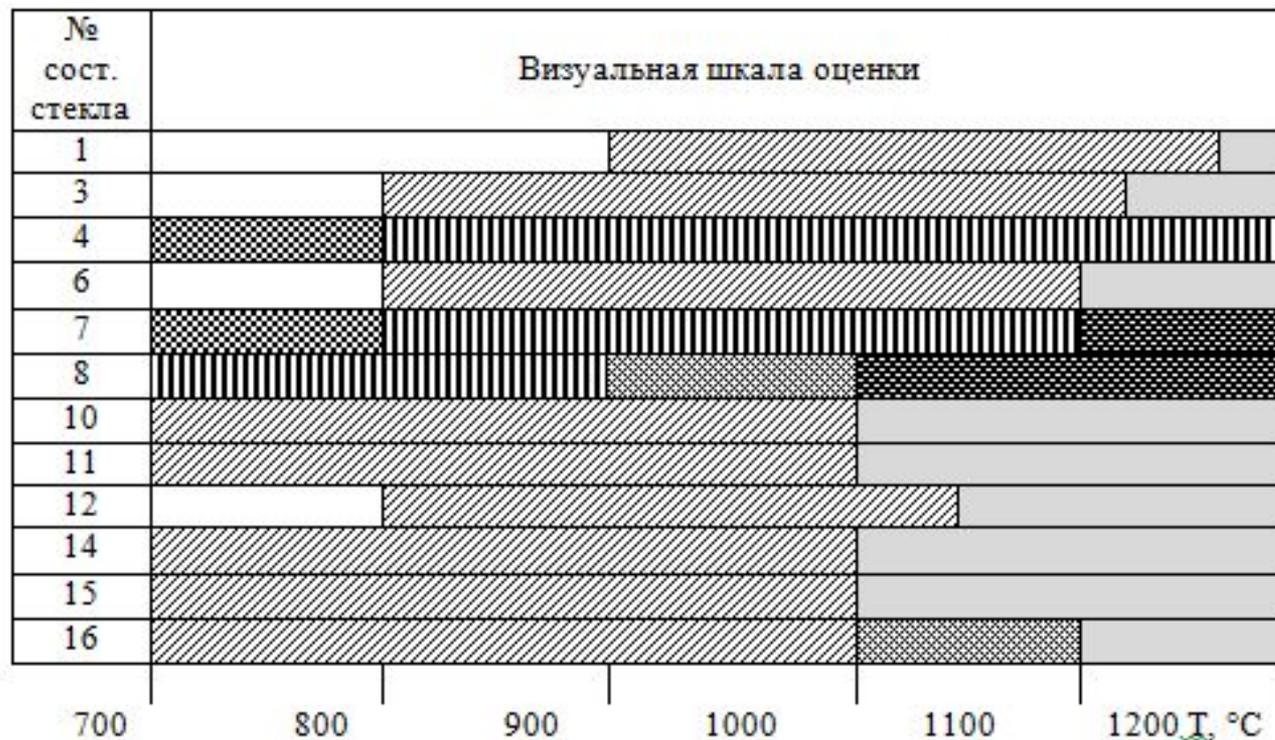


Номер	SiO ₂	B ₂ O ₃ +CaO	Na ₂ O	T°С	Видпродукта
1	86,3	7,4	6,3	1450	<u>Стекло</u>
2	85,4	14,6	0,0	1450	<u>Спек, непровар</u>
3	79,0	7,8	13,2	1450	<u>Стекло</u>
4	78,2	15,3	6,5	1450	<u>Стекло, ликвация</u>
5	77,3	22,7	0,0	1450	<u>Спек, непровар</u>
6	71,1	8,2	20,7	1100	<u>Стекло</u>
7	70,3	16,1	13,6	1450	<u>Стекло</u>
8	69,5	23,8	6,7	1450	<u>Стекло, ликвация</u>
9	68,6	31,4	0,0	1450	<u>Стекло, ликвация</u>
10	61,6	16,9	21,5	1100	<u>Стекло</u>
11	60,8	25,0	14,2	1300	<u>Стекло</u>
12	60,1	32,9	7,0	1450	<u>Стекло</u>
13	59,4	40,6	0,0	1450	<u>Стекло, ликвация</u>
14	51,3	26,3	22,4	1300	<u>Стекло</u>
15	50,6	34,7	14,7	1300	<u>Стекло</u>
16	50,0	42,7	7,3	1450	<u>Стекло</u>

Расположение экспериментальных составов и область стеклообразования (1450°C) на диаграмме состояния системы « $\text{SiO}_2 - (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) - \text{Na}_2\text{O}$ »



Результаты визуальной оценки продуктов термообработки

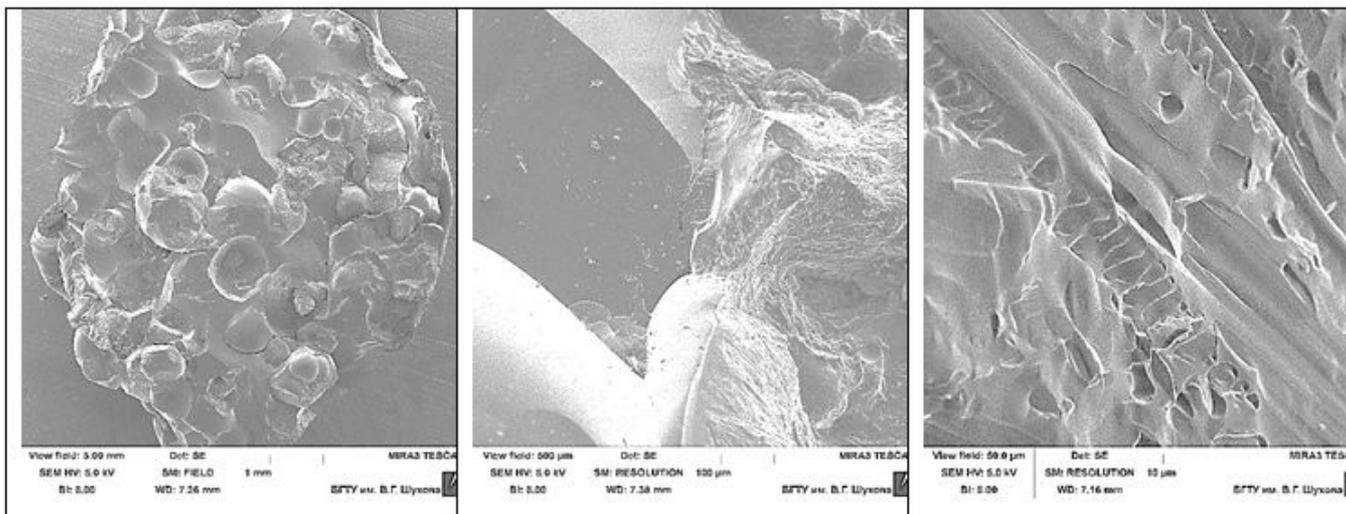


- стекло без изменений
- оплавление граней
- растекание
- образование тонкой матовой пленки
- опалесценция
- ликвация, оплавление граней
- ликвация, растекание

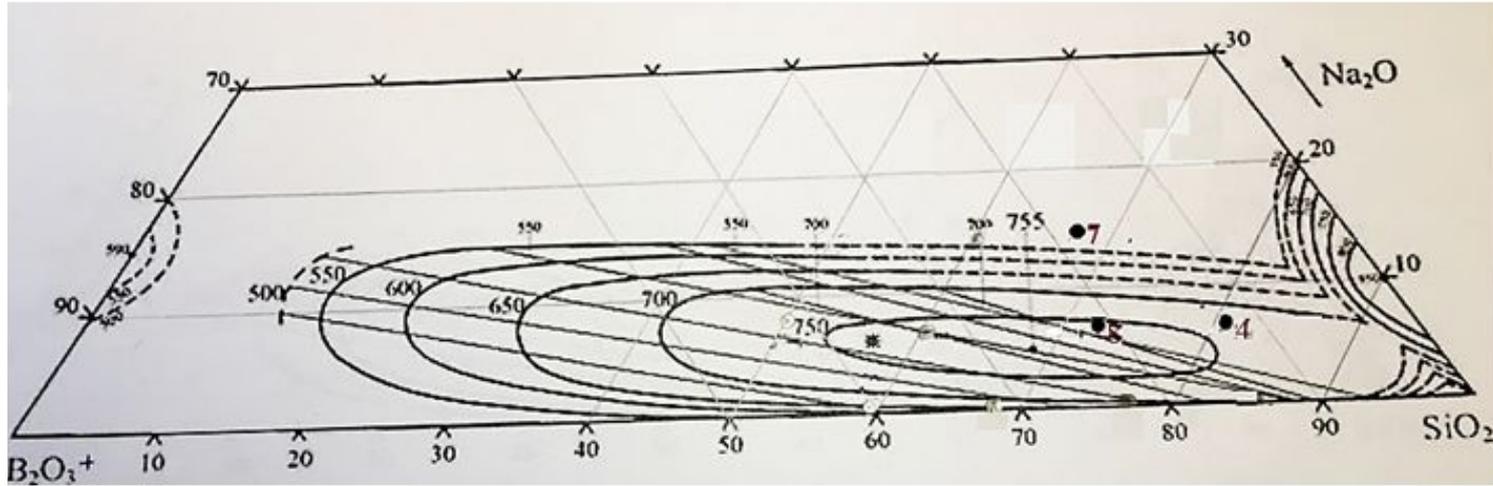
Внешний вид экспериментальных стекол, проявивших ликвацию, в зависимости от температуры обработки

Состав стекла	После выработки	Температура обработки, °C					
		700	800	900	1000	1100	1200
4							
8							

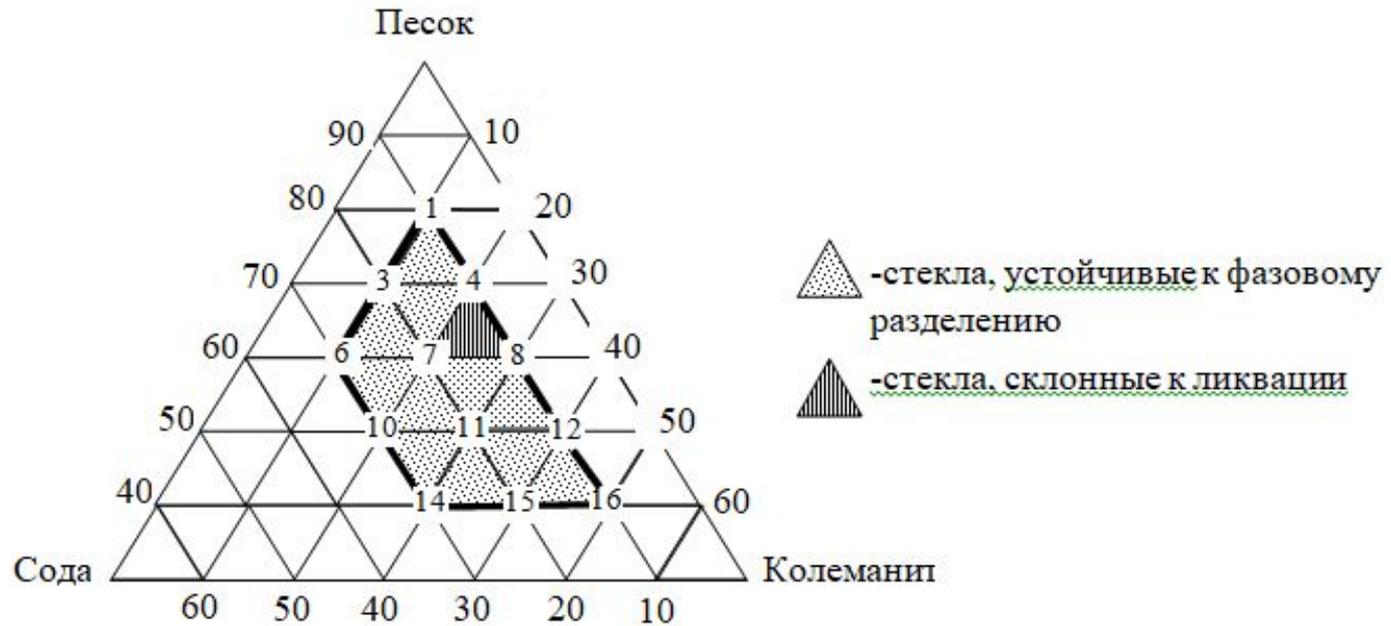
Электронно-микроскопические фото сколов 4 состава стекла при различном увеличении при 1100°C



Расположение ликвировавших составов стекол на диаграмме состояния системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$



Области устойчивых к фазовому разделению и склонных к ликвации стекол на диаграмме «колеманит – сода – песок»



Технологические и экологические особенности применения колеманита в производстве борсиликатного стекла

- 1. Увеличивает технические свойства - прочность, твердость, термостойкость, водоустойчивость.
- 2. Снижает температуру стекловарения, обеспечивая тем самым эффект энергосбережения. Снижение температуры благоприятно скажется на состоянии огнеупорной кладки и кампании печи.
- 3. Делает составы стекол более «короткими», что повлечет повышение суточного съема стекломассы.
- 4. Снижает температуру на сливном лотке, что уменьшит агрессивное воздействие (коррозия, эрозия) стекломассы на материал лотка.
- 5. При получении окрашенных стекол способствует растворению красителей и обеспечивает лучшую чистоту и яркость цвета.
- 6. Традиционно борный ангидрид в состав стекол вводили весьма дорогими и дефицитными техногенными сырьевыми материалами – борной кислотой H_3BO_3 и бурой $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, которые по стоимости значительно превосходят природный борсодержащий материал – колеманит.
- 7. Введение в шихту колеманита приводит к ускорению самой медленной стадии процесса – стадии стеклообразования.
- 8. В малощелочных составах, содержащих значительные количества B_2O_3 , а, следовательно, и CaO , вероятен процесс фазового разделения в виде ликвации, что является способом получения молочных и окрашенных глушеных стекол с применением в составе шихт колеманита. процессом ликвации в определенной степени возможно управлять с целью получения заданной степени глушения стекла и желаемого внешнего вида.

Основные выводы

- все экспериментальные составы по значению структурно-химических параметров и уровню динамической вязкости следует отнести к стеклообразующим;
- все составы стекол характеризуются высокими прочностными показателями и широким диапазоном значений ТКЛР, что является следствием влияния оксидов бора и кальция;
- результаты выполненных исследований, представлены графически в виде области стеклообразования в трехкомпонентной системе « $\text{SiO}_2 - (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{CaO}) - \text{Na}_2\text{O}$ », могут служить справочным пособием при решении вопроса о возможности и эффективности применения колеманита в шихтах различных по составу боросиликатных стекол;
- вопрос о применимости колеманита, следует оценивать соотношением оксидов $\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ в стекле;
- выявлены два типа продуктов термообработки стекол, синтезированных в системе материалов «колеманит – сода – песок»: 1) составы с высокой стеклообразующей способностью, устойчивые фазовому разделению как в виде ликвации, так и кристаллизации; 2) составы стекол, склонные к метастабильной ликвации; определены области их существования в исследуемой системе материалов.

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.

В.Г. ШУХОВА
(БГТУ им. В.Г. Шухова)

Скурятинна Елена Юрьевна

**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ, СТРУКТУРА И
СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ НА ОСНОВЕ
КОМПЛЕКСНОГО БОРСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ**

ДОКЛАД

по диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 05.17.11
Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов

***Научный руководитель:
к.т.н., доцент Онищук В.И.***