

TEPLOTNÍ ROZTAŽNOST SKEL SOUSTAVY SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃—MgO S MALÝM OBSAHEM ALKALICKÝCH OXIDŮ

JÜRGEN DIETER SCHNAPP

Univerzita Friedricha Schillera, Jena, sekce technologie pro stavbu vědeckých přístrojů,
69 Jena, NDR

Došlo 20. 6. 1980

V soustavě SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃—MgO s malým obsahem alkalických oxidů byl proveden výzkum změn součinitele teplotní roztažnosti u většího množství skel, u nichž se v širokých mezích systematicky obměňovalo složení. Přitom mohly být ve zkoumané oblasti vytýčeny různé, především technicky zajímavé souvislosti, a při uvážení i jiných vlastností mohly být podchyceny meze a možnosti změny složení skel se zvláštním zřetelem k teplotní roztažnosti.

ÚVOD

Do základní soustavy SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃—MgO s malým obsahem alkalických oxidů se řadí různá technicky významná skla. Vzhledem k součiniteli délkové teplotní roztažnosti jsou zvláště zajímavá:

- skla s mimořádně vysokým obsahem SiO₂ (křemenné sklo, sklo Vycor),
- skla s vysokými obsahy SiO₂, se středními podíly B₂O₃ (asi 12 %) a s nízkým obsahem Al₂O₃ (např. Rasotherm),
- křemičitá skla s vysokými obsahy B₂O₃ (20—30 %) a nízkým obsahem Al₂O₃ (především pro elektrotechniku),
- křemičitá skla s vysokým obsahem Al₂O₃, často s vyššími obsahy oxidů alkalických zemin (skla pro skleněná vlákna s různými oxidy alkalických zemin, sklo typu Supremax, též výchozí sklo pro skleněnou keramiku).

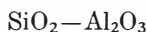
Dosud prováděné práce se soustřeďují především na tyto díle systémy:

SiO₂

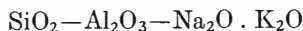
Souhrn prací je v [1]. Velmi nízká roztažnost (0,5—0,6 · 10⁻⁶ K⁻¹) je podmíněna typem struktury křemenného skla (krystalické modifikace SiO₂ mají podstatně vyšší hodnoty teplotní roztažnosti). Výsledné produkty skel typu VYCOR s malými podíly B₂O₃ (~3 %) a stopami Al₂O₃ mají teplotní roztažnost asi 0,8 · 10⁻⁶ K⁻¹. Speciálními přísadkami ke křemennému sklu (např. TiO₂ do 10 %) lze snížit teplotní roztažnost dokonce až na nulu.

SiO₂—R₂O

Souhrn prací je v [1]. Přísadky alkalických oxidů ke křemennému sklu způsobují, ve srovnání s jinými oxidy, vlivem odpovídajících změn struktury nejvyšší zvýšení teplotní roztažnosti. Křivky roztažnost—koncentrace jsou spojitě a nelineárně (zespodu vyduté). Rozdílný vliv jednotlivých alkalických oxidů v binárních soustavách při molárním vyjádření se vysvětluje souvislostí mezi součinitelem teplotní roztažnosti a silou pole iontů (vliv Li₂O < Na₂O < K₂O) [12].



Za extrémních podmínek se podaří připravit skla o malé teplotní roztažnosti (např. $1,34 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ při 15 mol % Al_2O_3 [1]).

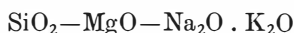


Souhrn prací je v [1]. V závislosti na poměru Al : Na vyskytují se ionty Al^{3+} buď v koordinaci 4 (Al : Na = 1) nebo 6. Větší tetraedry AlO_4 mohou při vazbě stejných molů můstkových kyslíků izomorfně nahradit analogické tetraedry SiO_4 .

Koordinace Al ovlivňuje průběh změn vlastností.



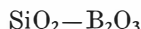
„Eutektická skla“ dosahují roztažností asi $4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Skla podobných vlastností se používají pro skleněná vlákna. Souhrn prací je v [1]. Touto soustavou lze ušetřit drahé borité importované suroviny.



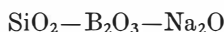
Souhrn prací je v [1].



Souhrn prací je v [1]. Superpozicí vlivů alkalických oxidů a změny koordinace bóru („Anomálie kysličníku boritého“) se dospěje při určitých složeních k minimu teplotní roztažnosti. Poloha extrémních hodnot závisí na síle pole iontů [3] a u více-složkových soustav ještě i na koncentraci ostatních složek [4], [5].



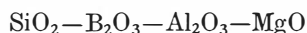
S rostoucím obsahem SiO_2 klesá součinitel teplotní roztažnosti prudce, plynule a nelineárně. Souhrn prací je v [1].



Souhrn prací je v [1]. Vysoký obsah SiO_2 se zde spojuje s výhodami „anomálií bóru“. Skla typu Pyrex a Vycor leží se svým minimem roztažnosti v oblasti přímek anomálie této soustavy.



V této dílčí soustavě je celá řada technicky zajímavých skel. Složení skel typu Pyrex tavených v různých zemích (SiO_2 kolem 80 %, B_2O_3 asi 12 %, nízký obsah Al_2O_3 a R_2O) se navzájem liší jen nepatrně. Na rozdíl od vysocehlinitých skel (např. typu Supremax) je součinitel teplotní roztažnosti skla Rasotherm poměrně málo závislý na teplotě. Při snížení obsahu SiO_2 se teplotní roztažnost značně zvýší (sklo typu Duran: 74–79 % SiO_2). Vysoké podíly B_2O_3 (24–35 % B_2O_3) mění součinitel teplotní roztažnosti jen nepatrně. Vysocehlinité varianty leží při nízkých teplotách rovněž v oblasti skla Rasotherm.



Tato soustava byla doposud jen málo zkoumána. V [6] jsou uvedeny dvě eutektické směsi. Oblast skel udaná v [7] je vzhledem k udané tavicí teplotě 1500°C a nulovému obsahu alkálií relativně malá.

Systematické studium soustavy SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃—MgO s malým obsahem alkálií a obsahem SiO₂ > 50 mol % má velký význam, protože:

- v této soustavě je tavena řada skel vynikajících vlastností a spektrum vlastností lze obměnou složení podstatně rozšířit;
- hlavní technicky zajímavé suroviny zahrnuté v soustavě jsou k dispozici v dostatečném množství;
- doplňující výpovědi o ekonomické optimalizaci chemického složení při stejných dobrých kombinacích vlastností jsou v této soustavě možné;
- je možná kombinace technických typů skel soustav SiO₂—B₂O₃—(Al₂O₃—R₂O) a SiO₂—Al₂O₃—RO; a
- jen v tomto systému je snížení součinitele teplotní roztažnosti technicky žádoucí.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Měření teplotní roztažnosti

Teplotní roztažnost se měřila podle TGL 94-06 008 v diferenciálním dilatometru vlastní konstrukce, který pracoval metodou prodlužování tyčinky za dynamických podmínek v měřicí soustavě z křemenného skla. K vlastnímu měřicímu systému byl paralelně přiřazen zcela stejný systém s ocechovanou tyčinkou (wolfram, titan, nebo chronin), jejíž prodlužování určovalo osu teplot. Celý přenosný systém dilatometru byl udržován termostatem na konstantní teplotě. Tyčinky pro dilatometrická měření byly vytaženy ručně z roztavené skloviny a vychlazeny v programově řízené peci tak, aby byly prosty veškerého napětí. Na obou koncích planparalelně obroušené, kulaté, 50 mm dlouhé tyčinky byly uloženy ve speciálním přípravku v dilatometru stabilně, ale dobře pohyblivé v axiálním směru.

Teplota se během měření měnila rychlostí 5 K min⁻¹ v rozsahu od 20 do 400 °C. Z vychlazených křivek $\Delta l = f(T)$ tří různých tyčinek z téhož skla byly určeny střední součinitelé délkové teplotní roztažnosti pro intervaly 100—200 °C, 200—300 °C, 300—400 °C a 100—400 °C. V této práci jsou uvedeny hodnoty $\alpha_{100-400} \cdot \text{C}$. Reprodukovatelnost je při chybě měření $< 0,05 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ dobrá.

VÝSLEDKY

Výzkum byl proveden v rozsahu složení

SiO ₂ 56—96 mol %	MgO 0—20 mol %,
B ₂ O ₃ 0—40 mol %	Na ₂ O 2 mol %,
Al ₂ O ₃ 0—40 mol %	K ₂ O 2 mol %.

Změna objemu látek při zvyšování teploty je způsobena asymetrickým kmitáním atomů se současným posunem středů kmitů. Zvětšování vzdáleností mezi atomy při zvyšující se energii kmitání způsobuje rozpínání tělesa.

Zkoušelo se matematicky popsat tuto asymetrii rozšířením kvadratické rovnice pro potenciální energii (harmonické kmity) kubickými termy (asymetrie) a bikvadratickými termy (zeslabení kmitů při velkých amplitudách). Výpočet středního posunu z molárních podílů oxidů u vícesložkových skelných soustav není zatím s uspokojivými výsledky možný pro nedostatečnou znalost termodynamických a energetických

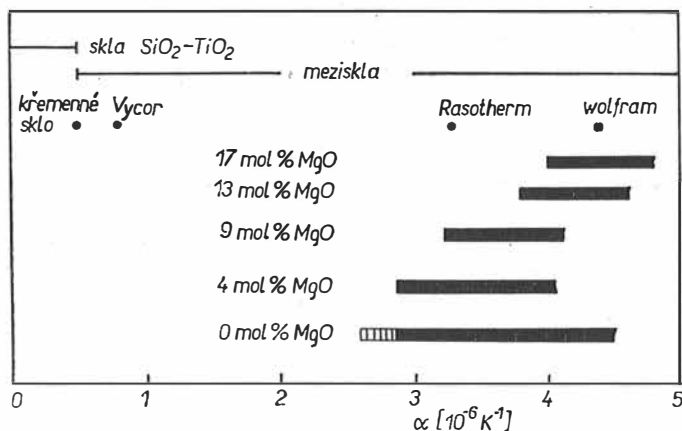
parametrů v atomární oblasti. Proto je nezbytné provést další experimentální výzkum.

Syntetické složení bylo obměňováno v krocích po 5 mol %.

Ze 150 krokově obměňovaných taveb bylo:
 55 % čirých skel, která byla dále zkoumána,
 6 % primárně krystalujících složení,
 19,5 % primárně odmísených složení,
 15,5 % kmenů netavitelných při 1600 °C.

Vybrané výsledky byly již publikovány [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14]. Grafické znázornění bylo provedeno v řezech tetraedru v rovinách s konstantním obsahem MgO, přičemž konstantní obsah alkálií se přičítal k podílu SiO₂.

Součinitelé teplotní roztažnosti ve zkoumaném rozsahu složení tavených skel leží mezi $2,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ až $4,51 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Přehled o dosažených hodnotách roztažnosti v jednotlivých rovinách podle obsahu MgO je znázorněn na obr. 1. Nejnižší hodnoty



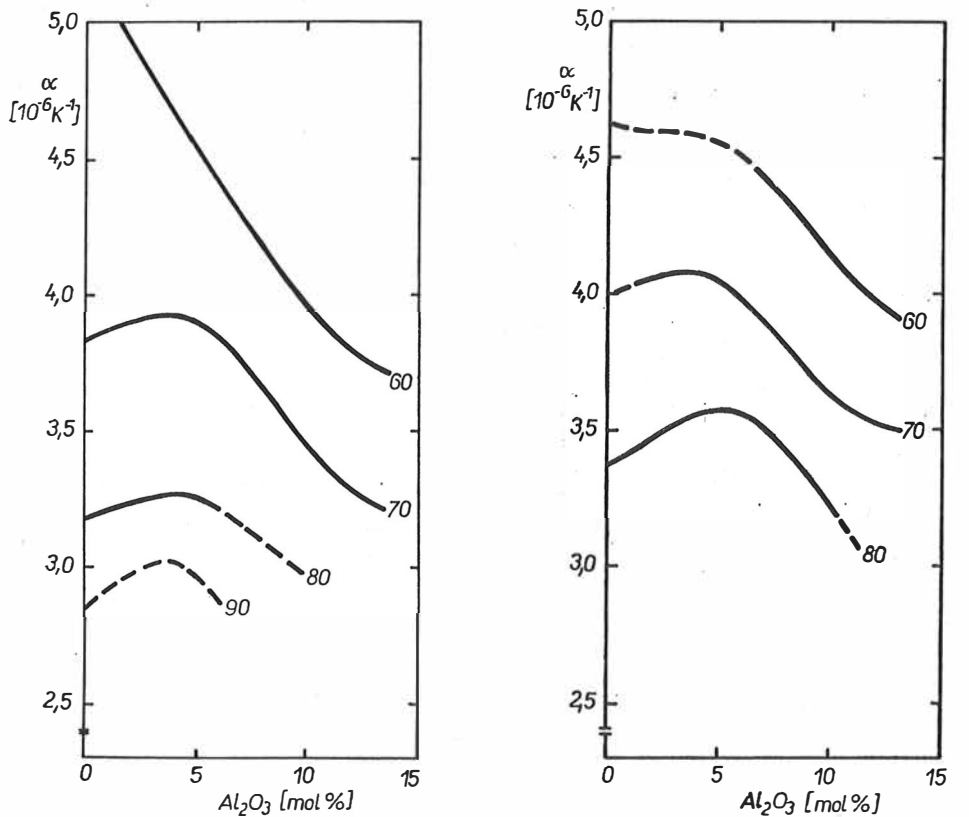
Obr. 1. Přehled zjištěných rozpětí délkových součinitelů teplotní roztažnosti (100 ... 400 °C) ve zkoumaných oblastech složení (seřazeno podle obsahů MgO). Zatímco v řezech MgO ≥ 4 mol % byly dosaženy nejnižší možné hodnoty roztažnosti, lze u skel zkoumané soustavy s malým obsahem MgO při teplotách nad 1600 °C roztažnost ještě dále snížit (šrafovaná oblast).

roztlačnosti byly zjištěny vždy u skel s nejvyšším obsahem SiO₂ (rovina s 0 mol % MgO : 86 mol % SiO₂, $\alpha = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; rovina se 4 mol % MgO : 92 mol % SiO₂, $\alpha = 2,88 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). V rovinách s vyššími obsahy MgO se již tak nízké hodnoty roztažnosti nevykazuje).

Molární záměnou SiO₂ za B₂O₃ se roztažnost plynule zvyšuje (s malým prohnutím křivky). Průběh křivky je podobný jako u binárního systému SiO₂—B₂O₃. (Měření při B₂O₃ > 40 mol % je v [1].)

Extrapolací směrem k extrémně vysokým obsahům SiO₂ (v oblasti skel netavitelných při 1600 °C) se dospěje k nejnižší hodnotě roztažnosti celé soustavy (96 mol % SiO₂, 2 mol % Na₂O, 2 mol % K₂O), a to k $2,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Podle očekávání zvyšují 4 mol % R₂O podstatně roztažnost (asi o $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Při molární záměně B_2O_3 za Al_2O_3 bylo u skel s obsahem SiO_2 nad 60 mol % zjištěno maximum roztažnosti, a to jak u skel prostých MgO , tak i u skel MgO obsahujících (obr. 2). Tento jev lze vysvětlit změnami struktury při daném složení, zejména změnami koordinace bóru a hliníku a jejich vzájemnou konkurencí [12], [13] (viz též [15]). Na obr. 3 jsou čáry stejných roztažností v rovinách s 0 a 4 mol % MgO .

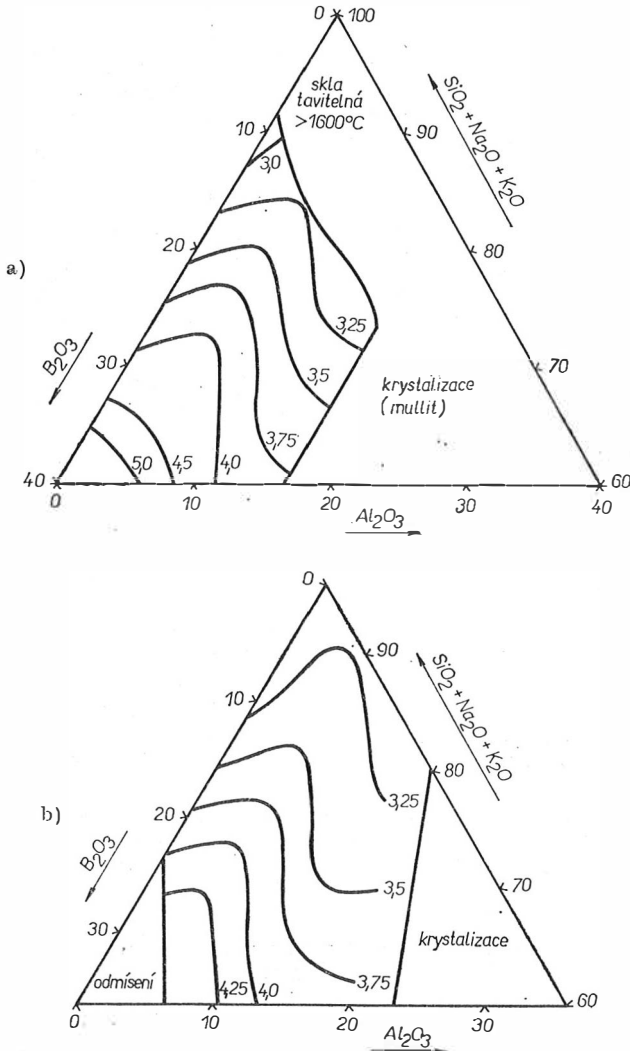


a) Obr. 2. Průběh délkových součinitelů teplotní roztažnosti při záměně B_2O_3 za Al_2O_3 a při různém obsahu SiO_2 (čísla u křivek udávají obsah SiO_2 v mol %); a) Soustava $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ bez $\text{MgO}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 4 \text{ mol } \%)$. b) Soustava $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ se 4 mol % $\text{MgO}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} = 4 \text{ mol } \%)$.

Přídavek MgO k soustavě $\text{SiO}_2(\text{Na}_2\text{O—K}_2\text{O})\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ posune jak hranici tavitelnosti, tak i čáry stejné roztažnosti směrem k vyšším obsahům SiO_2 . Tak např. skla se 4 mol % MgO a 92 mol % SiO_2 se musí tavit při 1600 °C; součinitel teplotní roztažnosti nelze ovšem dále zmenšovat. Již popsaná souvislost mezi součinitelem teplotní roztažnosti a teplotou tavení ve studované soustavě [9] ukazuje, že tavicí teploty 1600 °C dovolují snížení teplotní roztažnosti pouze k hodnotě asi $2,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Rasothersm, v současné době hromadně vyráběné sklo s nejmenším součinitelem teplotní roztažnosti ($\alpha = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$), je na hranici tavitelnosti ve větších vanách

($\sim 1600^\circ\text{C}$) a má při uvážení technologických možností optimální složení, a to vzhledem k tavicí teplotě, součiniteli teplotní roztlačnosti, chemické odolnosti a náchylnosti k fázovému rozdělení.

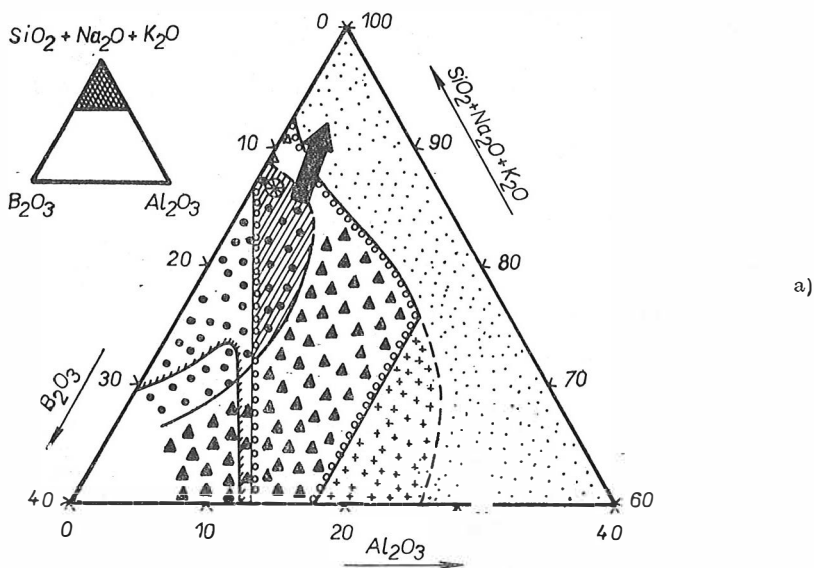
Přídavek relativně malých podílů MgO ($< 5 \text{ mol } \%$) do boritokřemičitých skel s vysokými obsahy SiO_2 (mimo oblasti většího sklonu k odmísení) se jeví z ekonomických důvodů příznivé, protože obsah B_2O_3 lze snížit a podíl SiO_2 zvýšit, aniž by se technicky důležité vlastnosti skel (viz též [8], [10]) podstatně změnily. Na obr. 4



Obr. 3. Čáry stejných součinitelů délkových teplotních roztlačností (zjištěné z naměřených hodnot regresní analýzou). (Číselné hodnoty na křivkách jsou α v 10^{-6} K^{-1} .) a) Soustava $\text{SiO}_2 (\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bez MgO . b) Soustava $\text{SiO}_2 (\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}) - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ se $\text{mol } \%$ MgO .

jsou společně zobrazeny oblasti lineární roztažnosti $< 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, tavicí teploty $< 1600^\circ\text{C}$, hydrolytické třídy 1 (TGL 14 809), jakož i různé oblasti krystalizace a odmísení. Tyto oblasti představují možnosti a meze vývoje hromadně vyráběných skel s nízkou roztažností v soustavě $\text{SiO}_2(\text{—Na}_2\text{O—K}_2\text{O})\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ bez MgO a s přísadou 4 mol % MgO, které odpovídají současným technologickým předpokladům a směru vývoje ke snížení teplotní roztažnosti při vyšších tavicích teplotách.

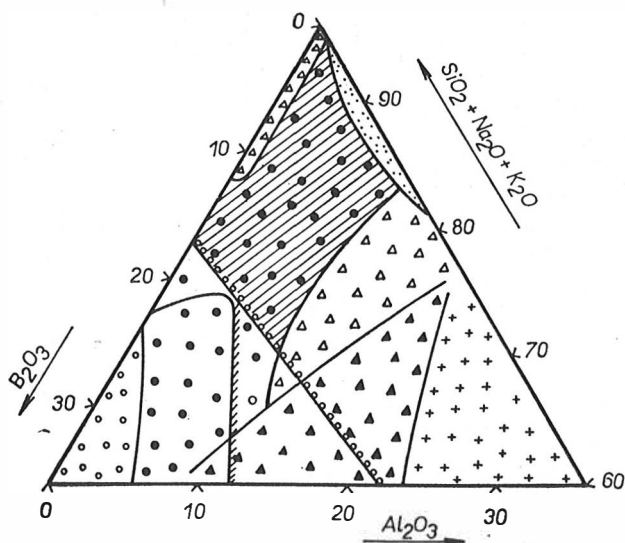
Další vývoj ke sklům s teplotní roztažností pod $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a dobrými fyzikálními a chemickými vlastnostmi pomocí zvýšení obsahu SiO_2 při relativně nízkých podílech Al_2O_3 a snížení obsahu alkálií je vázán na tavení a zpracování skla při vyšších teplotách. Technologický výzkum se proto zabývá zlepšením přestupu tepla do skloviny, změnami postupů tvarování, zlepšováním žáruvzdorných materiálů a materiálů forem, dalším vývojem technologie křemenného skla a vývojem víceetapových procesů (např. Vycor, sklokeramika).



Obr. 4. Společné zobrazení oblastí délkových teplotních roztažností $< 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, tavicí teploty $< 1600^\circ\text{C}$, třídy 1. hydrologické odolnosti jakož i různých oblastí s dělením fází v dílčí soustavě $\text{SiO}_2(\text{—Na}_2\text{O—K}_2\text{O})\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ bez MgO (4a) a se 4 mol % MgO (4b).

- ||||| oblast skel s velmi dobrými vlastnostmi,
- oblast skel s malým sklonem k odmísení a krystalizaci,
- △ oblast skel náchylných k povrchové krystalizaci ($700\text{—}1000^\circ\text{C}$, 1 h),
- ▲ oblast skel náchylných k objemové krystalizaci ($700\text{—}1000^\circ\text{C}$, 1 h),
- + oblast složení, krystalujících během tavení,
- oblast složení, netavitelných při 1600°C ,
- ○ ○ ○ oblast skel 1. hydrolytické třídy,
- ||||| oblast skel s roztažností pod $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,
- ○ ○ ○ oblast skel, kde dochází k odmísení během chlazení,
- vývoj směrem k nižší roztažnosti při realizování vyšší tavicí teploty,
- ⊕ Rasotherm.

b)



obr. 4b

Literatura

- [1] Mazurin O. V., Strelcina M. V., Švajko-Švajkovskaja T. P.: *Svojstva stekol i stekloobrazujuščich rasplavov*. Izd. „nauka“, Leningrad 1973 (Sv. 1), 1975 (Sv. 2) a 1977 (Sv. 3).
- [2] Stanworth J. E.: *Glastechn. Ber.* 23, 297 (1950).
- [3] Laurent B.: *Chim. et Ind.* 68, 710 (1952).
- [4] Appen A. A., Gan'Fu-Si: *Ž. prikl. chim.* 32, 983 (1959).
- [5] Appen A. A., Gan'Fu-Si: *Ž. prikl. chim.* 32, 991 (1959).
- [6] Černjak M. G.: *Stek. Prom.* 14, 30 (1938).
- [7] Besborodov M. A.: *Diagramy stekloobraznych sistem*. Izd. „Stalin“, Minsk 1969.
- [8] Schnapp J. D., Petzold A., Busch H., Eifert H.: *Silikattechn.* 25, 219 (1974).
- [9] Schnapp J. D., Petzold A., Busch H., Eifert H.: *Silikattechn.* 25, 409 (1974).
- [10] Schnapp J. D., Petzold A., Busch H., Eifert H.: *Silikattechn.* 26, 89 (1975).
- [11] Schnapp J. D., Petzold A., Busch H., Eifert H.: *Silikattechn.* 26, 219 (1975).
- [12] Petzold A., Schnapp J. D., Müller D.: *Vortrag, Allunionskongress über die Glasstruktur*, Leningrad 1975.
- [13] Petzold A., Schnapp J. D., Müller D.: *Fiz. i chim. stekla* 1, 497 (1975).
- [14] Schnapp J. D., Petzold A., Busch H.: *5. ibausil, Tagungsbericht Heft 19 (C 14)* str. 293, Weimar 1973.
- [15] Mazurin O. V., Totešova A. C., Roskovova G. T.: *Sklář a keram.* 19, 130 (1969).

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-MgO С НЕБОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧНЫХ ОКИСЛОВ

Юрген Дитер Шнапп

Университет Фридриха Шиллера, Йена, секция технологии для конструирования научных приборов, Йена

В предлагаемой работе исследуется влияние химического состава SiO₂-B₂O₃-Al₂O₃-Me₂O-MgO на величину коэффициента теплового расширения. Исследования проводили в пределах состава: SiO₂ 56—96 мол %, B₂O₃ 0—4 мол %, Al₂O₃ 0—40 мол %, Me₂O 4 мол %

(Na_2O 2 мол % + K_2O 2 мол %) и MgO 0—20 мол %. Результаты в общем обработаны на рис. 1, 2b и 3b. Из измеренных результатов следует, что с повышающимся содержанием MgO происходит повышение величины коэффициента теплового расширения при одновременном расширении области стекол с весьма хорошими свойствами до высоких содержаний SiO_2 . Температуры варки остаются при этом более низкими, чем $1600^\circ C$ (см. рис. 4b). Однако в системе с MgO можно получить при температурах варки до $1600^\circ C$ только стекла величиной $\alpha = 3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Для более низких величин α содержание SiO_2 уже значительно высоко, а в результате того происходит также чрезмерное повышение температур варки и формования.

Добавка относительно небольших долей MgO (до 5 мол %) в боросиликатные стекла с высокими содержаниями SiO_2 является с экономической точки зрения пригодной, так как она дает возможность понижения содержания B_2O_3 за SiO_2 без существенного ухудшения технически важных свойств стекол.

Рис. 1. Обзор установленных пределов коэффициентов удлинения теплового расширения ($100 \dots 400^\circ C$) в исследуемых областях состава (обработано согласно содержанию MgO). В сечениях $MgO \geq 4$ мол % были получены наиболее низкие величины расширения, в то время как у стекол исследуемой системы с небольшим содержанием MgO при температурах выше $1600^\circ C$ можно расширение еще далее понижать (область со штрихами).

Рис. 2. Ход коэффициентов удлинения теплового расширения при замене B_2O_3 на Al_2O_3 и при разном содержании SiO_2 (числа у кривых устанавливают содержание SiO_2 в мол %), а) система $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ без MgO ($Na_2O + K_2O = 4$ мол %), б) система $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3$ с 4 мол % MgO ($Na_2O + K_2O = 4$ мол %).

Рис. 3. Линии коэффициентов удлинения тепловых расширений (установленные из измеренных величин регрессивным анализом) (Величины на кривых — α в $10^{-6} K^{-1}$); а) система SiO_2 (Na_2O-K_2O)— $B_2O_3-Al_2O_3$ без MgO , б) система SiO_2 (Na_2O-K_2O)— $B_2O_3-Al_2O_3$ с 4 мол % MgO .

Рис. 4. Общее изображение областей и тепловых расширений $= 4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, температуры варки $= 1600^\circ C$, первого класса гидролитической стойкости и разных областей с разделением фаз в частичной системе SiO_2 —(Na_2O-K_2O)— $B_2O_3-Al_2O_3$ без MgO (4a) и с 4 мол % MgO (4b).

Объяснения к рисунку 4:

- ||||| область стекол с весьма хорошими свойствами,
- *** область стекол с небольшой склонностью к расслоению и кристаллизации,
- Δ область стекол, склонных к кристаллизации на поверхности ($700-1000^\circ C$, 1 час),
- ▲ область стекол, склонных к объемной кристаллизации ($700-1000^\circ C$, 1 час),
- + область составов, кристаллизующих во время варки,
- область составов, неплавких при $1600^\circ C$,
- область стекол I гидролитического класса,
- ||||| область стекол с расширением ниже $4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$,
- ○ ○ ○ область стекол, где происходит расслоение во время охлаждения,
- развитие в направлении к более низкому расширению при реализации более высокой температуры варки,
- ⊕ Разотерм.

THERMAL EXPANSION OF GLASSES IN THE SYSTEM
SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃—MgO WITH A LOW CONTENT OF ALKALI OXIDES

Jürgen Dieter Schnapp

The Friedrich Schiller University, Jena, Dept. of the Technology of Scientific Apparatus, Jena

The study was concerned with investigating the effect of chemical composition in the system SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃—Me₂O—MgO on the thermal expansion coefficient value. The research was carried out within the following composition range: SiO₂ 56 to 96 mole %, B₂O₃, 0 to 40 mole %, Al₂O₃, 0 to 40 mole %, Me₂O, 4 mole % (Na₂O 2 mole % + K₂O 2 mole %) and MgO, 0 to 20 mole %. The results are plotted in Figs. 1, 2b and 3b. The results obtained imply that with increasing MgO content, the values of the thermal expansion coefficient increase while simultaneously expanding the region of glasses with very favourable properties up to very high SiO₂ contents. The melting temperatures remain lower than 1,600 °C (cf. Fig. 4b). However, in the MgO-containing system, glasses with $\alpha \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ can only be prepared at melting temperatures up to 1,600 °C. For the lower α values the SiO₂ content is already quite high, however both melting and forming temperatures are becoming unfavourably high.

From the point of view of economy, an addition of relatively small amounts of MgO (up to 5 mole %) to borosilicate glasses with high SiO₂ contents appears favourable, as it allows to reduce the B₂O₃ content in favour of SiO₂ without substantially impairing the technically important properties of the glasses.

Fig. 1. A survey of the thermal expansion coefficient ranges (100—400 °C) in the composition ranges being studied, arranged according to MgO content).

Whereas the lowest possible expansion values have been obtained at ≥ 4 mole % MgO, the thermal expansion can be further reduced with the glasses of the given system at a low MgO content at temperatures above 1,600 °C (the hatched region).

Fig. 2. The course of thermal expansion coefficient when replacing B₂O₃ for Al₂O₃ at various SiO₂ contents (the numerals at the curves specify the SiO₂ content in mole %);

a) The system SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃ free from MgO (Na₂O + K₂O = 4 mole %).

b) The system SiO₂—B₂O₃—Al₂O₃ with 4 mole % MgO (Na₂O + K₂O = 4 mole %).

Fig. 3. The lines of identical thermal expansion coefficient values (established from experimental data by regression analysis) (the numerical values at the curves are given in 10^{-6} K^{-1});

a) The system SiO₂(Na₂O—K₂O)—B₂O₃—Al₂O₃, free from MgO,

b) The system SiO₂(Na₂O—K₂O)—B₂O₃—Al₂O₃ with 4 mole % MgO.

Fig. 4. Joint plot of the thermal expansion coefficient regions $< 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, melting temperatures $< 1,600$ °C, class 1 of hydrolytical durability, and of various regions involving separation of phases in the partial system SiO₂(—Na₂O—K₂O)—B₂O₃—Al₂O₃ free from MgO (4a) and with 4 mole % MgO (4b).

Explanatory symbols for Fig. 4:

- | | |
|---------|---|
| ///// | region of glasses with very satisfactory properties, |
| | region of glasses with a slight tendency for separation and crystallization, |
| △ | region of glasses having a tendency for surface crystallization (700—1,000 °C, 1 hr.) |
| ▲ | region of glasses inclining to bulk crystallization (700—1,000 °C, 1 hr.) |
| + | region of compositions crystallizing in the course of melting, |
| | region of compositions non-meltable at 1,600 °C, |
| ○○○○ | region of glasses of hydrolytical class 1, |
| ///// | region of glasses with expansion lower than $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ |
| ○ ○ ○ ○ | region of glasses exhibiting separation on the course of cooling, |
| → | development towards lower expansion when introducing higher melting temperatures, |
| ⊕ | Rasotherm. |