

та же) имеют достаточно однородную структуру. С повышением температуры получения расплава и с увеличением выдержки при ней наблюдается тенденция к повышению структурной однородности стекла.

Таким образом, результаты наших исследований, полученные методом ИКС и электронной микроскопией, дополняют друг друга.

### Л и т е р а т у р а

1. Бобкова Н.М. – В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1966, 392 – 393.
2. Бобкова Н.М., Трунец И.А., Тижовка Ж.С. – В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, 114 – 116.
3. Варданян С.М., Каширкина Т.Г., Павлушкин Н.М., Саркисов П.Д. – Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1971, 08, 52 – 54.
4. Плюснина И.И. – ЖСХ, 1961, 2, № 3, 330 – 330.
5. Маркин Е.П., Обухов-Денисов В.В., Сидоров Т.А., Соболев Н.Н., Черемисинов В.П. – В сб.: Стеклообразное состояние. М., 1960, 207 – 212.
6. Флоринская В.А., Почонкина Р.С. – Оптика и спектроскопия, 1956, 5, № 1, 690.
7. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. – В сб.: Стеклообразное состояние. М. – Л., 1965, 215 – 218.

А.К. Бабосова, Г.Г. Скрипко,  
Н.П. Гришина, З.Ю. Ковтуненко

### ВЛИЯНИЕ ДВУХ ЩЕЛОЧЕЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА

Из данных литературы [1] известно, что при замене в стекле одного щелочного окисла другим на кривых "состав – свойство" появляются резко выраженные изломы. Действие эффекта двух щелочей на угол диэлектрических потерь в стеклах при высоких частотах изучали Г.И. Сканави и В.И. Мартюшев [2]. Впоследствии Г.И. Сканави [3] высказал мнение, что "нейтрализационный эффект" проявляется и на таких свойствах, как термическое расширение и химическая устойчивость.

Л.Н. Урусовская [4] в результате исследования плотности и показателя преломления стекол тройной системы  $K_2O -$

$\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$  доказала, что эффект двух щелочей проявляется и на этих свойствах. Из указанных литературных данных сделан вывод: эффект двух щелочей сказывается более резко в отношении стекол, богатых щелочами (более 10%).

При разработке цирконийсодержащего состава нами было замечено, что частичная замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$  улучшала его технологические и кристаллизационные свойства.

Целью настоящего исследования явилось выяснение влияния замены окиси натрия окисью лития на структуру и соответственно свойства цирконийсодержащего стекла. В составе стекла окись натрия последовательно замещали через каждый 1 вес. % окисью лития (до 5 вес. %), т.е. до полного выведения  $\text{Na}_2\text{O}$ . Содержание остальных компонентов оставалось неизменным. Стекла варились в газовой печи в кварцевых тиглях при температуре  $1500^\circ$  в течение 4 ч при окислительных условиях. Все стекла сварились, имели золотисто-желтый цвет одинаковой интенсивности. Результаты варки стекол показали, что образцы с содержанием 5 вес. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и сочетанием щелочей  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O} = 4$  и 1 и 3 и 2 соответственно обладают легкой, довольно равномерной опалесценцией. Увеличение содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  от 3 до 5 вес. % предотвращает опалесценцию. Она встречается в стеклах лишь местами в виде слабых опалесцирующих участков. Иначе говоря, при повышении содержания окиси лития для опытных стекол характерно увеличение их прозрачности.

Это явление может быть связано с изменением координационного состояния циркония, который входит в состав стекла. Введение  $\text{Li}_2\text{O}$  взамен  $\text{Na}_2\text{O}$  повышает основность расплава. При этом катионы циркония будут переходить в низкую координацию. В результате возможность перехода циркония в кристаллическое состояние уменьшается, чем, очевидно, объясняется понижение опалесценции с увеличением концентрации  $\text{Li}_2\text{O}$  в стеклах. Такое явление было замечено Л.А. Лесковым [5] при исследовании влияния замены окиси натрия на окись лития в циркониевых эмалях.

В нашем исследовании в стеклах при замене  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$  были изучены химическая устойчивость (рис. 1), плотность и температура размягчения (рис. 2).

Изучение зависимостей потерь веса в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{HCl}$  от присутствия в стекле одной  $\text{Na}_2\text{O}$ , суммы двух щелочей и чистой  $\text{Li}_2\text{O}$  показало (см. рис. 1), что на общую химическую устойчивость в нашем случае все же влияет эффект

мук щелочей. На кривых "состав - свойство" химической устойчивости обнаруживаются ясно выраженные изломы в сторону уменьшения химической устойчивости в образце при сочетании  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  = 4 и 1 вес. %.

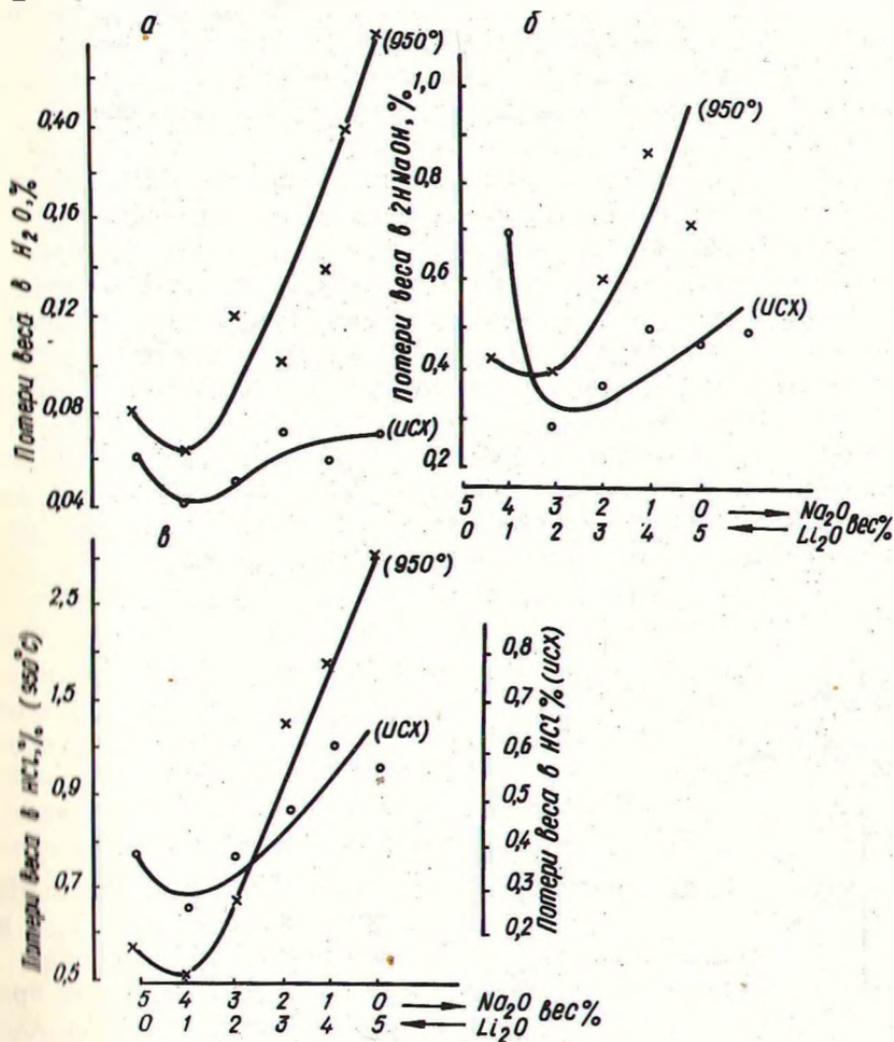


Рис. 1. Изменение химической устойчивости (потери веса в % при кипячении в течение 1 ч) в стекле пироксенового состава при замене  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$ : а--в  $\text{H}_2\text{O}$ ; б--в 2н  $\text{NaOH}$ ; в--в 20,24%  $\text{HCl}$ .

В данном случае, очевидно, ион натрия, входящий в замкнутые области стекла, замещается ионом лития, что, как известно [1], приводит к повышению химической устойчивости

этой фазы. Поэтому, несмотря на увеличение поверхности раздела фаз, обусловленное более интенсивными ликвационными процессами в литийсодержащем стекле с соотношением  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O}$  равным 4 и 1 вес.%, его общая химическая устойчивость возрастает: в водной среде от 0,06 до 0,04; щелочно от 0,7 до 0,28 и кислой от 0,48 до 0,35 % (потери веса).

Замена окиси натрия окисью лития до 1 вес. % улучшает также химическую устойчивость образцов, закристаллизованных при  $950^\circ$  (4 ч). Увеличение содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  свыше 1 вес. % (до 5 вес.%) приводит к снижению сопротивляемости стекол и продуктов их кристаллизации выщелачиванию.

Замена  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$  приводит, таким образом, повышению химической устойчивости при их сочетании (вес. % 4 и 1 соответственно. Такое положение может быть объяснено тем, что хорошо растворимая щелочная фаза концентрируется в замкнутые капли, заключенные внутри гораздо более устойчивой богатой кремнеземом матрицы. По-видимому, здесь наблюдается более однородное распределение щелочных катионов при введении в стекло окиси лития. При этом локальная концентрация щелочных катионов падает, вызывая увеличение устойчивости стекла к действию всех реагентов.

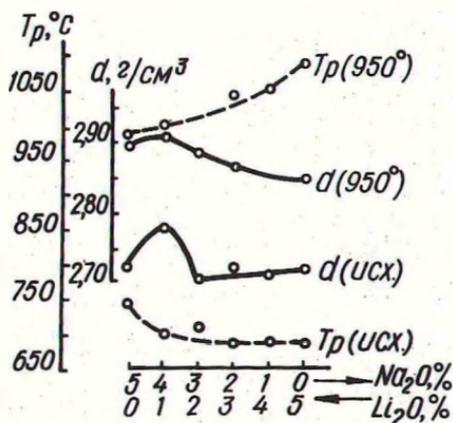


Рис. 2. Изменение температуры размягчения ( $T_p$ ) и плотности ( $d$ ) в стекле пироксенового состава при замене  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Замена щелочного иона с большим ионным радиусом на ион с меньшим ионным радиусом и соответственно с большей силой поля приводит к максимальному увеличению плотности стекол и закристаллизованных образцов (при композиции щелочей 4 вес.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и 1 вес.%  $\text{Li}_2\text{O}$ ).

На рис. 2 изображена зависимость изменения плотности цирконийсодержащих стекол и закристаллизованных образцов (950, 4 ч) с последовательной заменой  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$ . При 5%  $\text{Na}_2\text{O}$  стекла и закристаллизованные образцы имеют значения плотности 2,7212 и 2,89 г/см<sup>3</sup> соответственно. При сочетании  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O} = 4$  и 1 эти значения изменяются до 2,7756 и 2,96 г/см<sup>3</sup> соответственно. Увеличение  $\text{Li}_2\text{O}$  до 2 вес.% снижает показатель плотности. При дальнейших введениях  $\text{Li}_2\text{O}$  плотность изменяется мало либо почти не изменяется.

Характер изменения температуры начала размягчения по мере выведения  $\text{Na}_2\text{O}$  и увеличения содержания  $\text{Li}_2\text{O}$  показывает, что значения ее уменьшаются от 860 до 745 для закаленных стекол и увеличиваются от 975 до 1095 °С — для термообработанных при 950 в течение 4 ч. Снижение температуры размягчения закаленных стекол может быть связано с уменьшением вязкости стекла по мере увеличения в них  $\text{Li}_2\text{O}$ . Увеличение температуры размягчения образцов, прошедших термообработку при 950, связано, очевидно, с увеличением кристаллизационной способности стекол с нарастанием концентрации окиси лития.

Таким образом, полученные результаты показывают, что увеличение химической устойчивости и плотности как для закаленных образцов, так и для образцов, прошедших термообработку при 950 в течение 4 ч, наблюдается в составе при сочетании  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{Li}_2\text{O} = 4$  и 1 (вес.%). Указанное сочетание щелочей принято нами при окончательной доработке состава стекла, так как именно это соотношение обеспечивает после кристаллизации получение полно- и тонкокristаллического прозрачного ситалла.

#### Л и т е р а т у р а

1. Кочеткова Г.В., Рогожин Ю.В. — Стекло. Тр. ин-та стекла. М., 1968, № 3, 21.
2. Сканави Г.И., Мартюшев В.И. — ЖТФ, т. 9, 1939, № 11.
3. Сканави Г.И. — Тр. совещ. по строению стекла. М., 1955.
4. Урусовская Л.Н. — ЖПХ, т. 33, 1960, № 9.
5. Лесков А.Л. Циркониевые эмали. Автореф. канд. дис. Новочеркасск, 1970, с. 6.