лаксационные процессы стеклования. В сильнокристаллизующихся стеклах эти процессы подавляются релаксационными процессами кристаллизации. В промежуточном случае оба рода релаксационных процессов выражены достаточно четко, идут одновременно,накладываясь друг на друга.Пример релаксационных явлений жидкостного типа — метастабильная ликвация.

Отсутствие в нашем случае в исходных стеклах ясно выраженных границ микронеоднородностей, расплывчатая нечеткая капельная форма позволяют сделать вывод об их неликвационном характере. Возникновение микронеоднородностей может быть связано с присутствием остатков продуктов твердофазовых реакций, происходящих в шихте, и диффузионными процессами. Наличие значительного количества Al_2O_3 (20 - 35%)подтверждает предположение об отсутствии в таких стеклах метастабильности ликвации, поскольку Al_2O_3 в силикатных стеклах оказывает сильное гомогенизирующее действие [3].

Термическая обработка стекол в интервале предкристаллизационного периода, проведенная в течение 6 ч (см. рис. 3), указывает на особый, отличный от ликвации характер неоднородностей.Возможно,купол метастабильной ликвации высокоглиноземистых стекол системы SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - SrO располагается при более низких температурах, и существенная вязкость таких стекол затрудняет подвижность структурных комплексов, препятствуя выявлению местабильной ликвации.

Литература

1. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967. 2. Филипович В.Н. - В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1. М. - Л., 1963, 9. 3. Варшал Б.Г. - В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, 69.

В.В. Тижовка, Ж.С. Тижовка

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТАРНЫХ СТЕКОЛ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕПЛОВОГО ПРОШЛОГО

В данной работе была поставлена задача проследить взаимосвязь между варочными свойствами тарных стекол с пониженным содержанием щелочей и его тепловым прошлым. Как

Табл. 1. Составы исследованных стекол, вес. %

Номер стекла	SiO_2	R_2O_3	RO	R_2O
43ЕТ	70,18	4,6	10,62	14,6
39/13	74,28	0,56	11,42	14,29
43/13	73,09	0,58	12,6	14,3
Тарное стекло завода "Октябрь"	71,5	4,0	9,0	15,5
Сортовое стекло завода "Октябрь"	75,1	0,4	9,0	15,5

показали выполненные исследования, существенное влияние на свойства стекла и его структуру оказывает его "варочное" прошлое, т.е. различные температурно-временные условия получения исходного расплава [1 - 3].

Исследовались инфракрасные спектры пропускания стекол (табл. 1) в области 1400 - 700 $см^{-1}$, полученных при различных температурах варки (1150, 1250, 1350 °С) и выдержке в течение 1 ч, а также при 1450 °С с выдержкой 1, 3 и 5 ч.

На рис. 1 представлены спектры поглощения исследуемых стекол. В спектрах стекла 43ЕТ и тарного стекла завода "Октябрь" наблюдается очень широкая полоса поглощения в области 900 - 1200 $см^{-1}$ с глубоким максимумом при 1030 и более слабыми максимумами при 1070 и 980 $см^{-1}$, а также полоса в области 770 $см^{-1}$, приписываемая наличию шестичленных колец из тетраэдров SiO_4 [4]. Остатки кристаллической структуры обнаруживаются в пробе 1 (см. рис.1), где спектр менее расплывчатый и имеет кварцевый дуплет 780 - 795 $см^{-1}$.

Полоса вблизи 1100 $см^{-1}$ является частотой антисимметричного валентного колебания Si - O - Si в трехмерной сетке.

Четкая полоса поглощения в области 1060 - 1120 $см^{-1}$ наблюдается и у чисто кварцевого стекла [5]. Присутствие ее позволяет предположить наличие областей с практически не нарушенными связями Si - O - Si, т.е. тетраэдров с высокой степенью полимеризации или трехмерных комплексов типа $(SiO_{4/2})_n$, почти лишенных избыточных зарядов.

Основная полоса в области 1030 $см^{-1}$ также связана с колебаниями различно сгруппированных между собой кремнекис-

лородных тетраэдров, но со значительно меньшей степенью полимеризации. Данная полоса, как наиболее интенсивная, характеризует строение основного кремнекислородного каркаса стекла. Судя по частоте колебаний, эти высококремнеземистые области близки к тем, которые образуются в различных дисиликатах [6, 7].

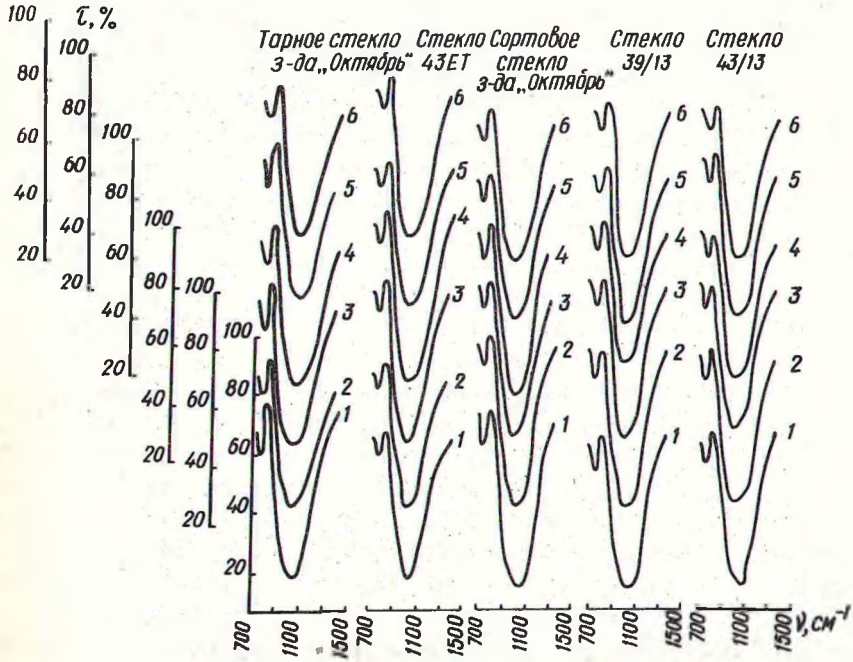

Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения стекол, синтезированных при разных температурах и выдержках: 1—1150°С, 1 ч; 2—1250°С, 1 ч; 3—1350°С, 1 ч; 4—1450°С, 1 ч; 5—1450°С, 3 ч; 6—1450°С, 5 ч.

С повышением температуры синтеза практически не претерпевает изменения лишь основная полоса поглощения в области 1030 см$^{-1}$, соответствующая основным структурным группировкам, обусловленным химическим составом стекла и характером химических связей, реализованных в процессе синтеза. Однако при этом наблюдается постепенное ослабление полосы поглощения в области 1070 см$^{-1}$ (соответствующей высококремнеземистым группировкам с практически не нарушенными связями Si – O – Si) и в области 940 – 980 см$^{-1}$, свя-

занной с существованием группировок с повышенной долей ионных связей.

Инфракрасные спектры исследованных тарных стекол свидетельствуют о том, что низкотемпературное стекло отличается более неоднородной структурой и наличием разнотипных кремнекислородных группировок. С повышением температуры варки четко проявляется тенденция к повышению степени монотонности структурного мотива стекла и формированию однотипных кремнекислородных комплексов. Эти закономерности проявляются у всех исследованных нами стекол.

Следует отметить, что при тигельных варках при температуре 1450°С повышать продолжительность выдержки до 5 ч для стекла 43ЕТ нецелесообразно, так как в таком случае структурная однородность стекла практически не возрастает. Структурная однородность тарного стекла завода "Октябрь" возрастает при пятичасовой выдержке при температуре 1450°С по сравнению с трехчасовой.

В пробе 1, взятой при 1150°С, у стекол 39/13, 43/13 и сортового стекла завода "Октябрь" также наблюдаются остатки кристаллической структуры. Полоса поглощения при 1080 и 980 $см^{-1}$ в последующих пробах постепенно ослабевает (см. рис. 1, кривые 2, 3, 4, 5) и при пятичасовой выдержке, температуре 1450°С (кривая 6) остается слабо выраженной только у сортового стекла. У стекла 39/13 она исчезает в условиях пятичасовой выдержки и температуре 1450°С, а у стекла 43/13 – трехчасовой выдержки при 1450°С. Основная полоса поглощения данных стекол по сравнению с предыдущими сдвинута в сторону больших частот – 1040 $см^{-1}$, т.е. в этих стеклах кремнекислородный каркас обладает сравнительно большей степенью полимеризации, но общая тенденция протекания структурных процессов при повышении температуры и увеличении длительности варки та же, что и у стекла 43ЕТ.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование этих же образцов. Стекла, выдержанные при температуре варки 1150°С в течение 1 ч, внешне прозрачны и рентгенографически аморфны. При исследовании же в электронном микроскопе у них обнаруживается наличие крупных областей микронеоднородностей. С повышением температуры получения расплава размеры микронеоднородностей уменьшаются. Стекла 43ЕТ и 43/13, полученные при 1450°С с выдержкой 3 ч, при исследовании в электронном микроскопе проявляют незначительную микронеоднородность, а при пятичасовой выдержке (температура

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.

Литература

1. Бобкова Н.М. – В сб.: Стеклообразное состояние. М.–Л., 1965, 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, 68, 52 – 54. 4. Плюснина И.И. – ЖСХ, 1961, 2, № 3, 330 – 336. 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., Пачонкина 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 –