

$\text{Al}_2\text{O}_3$  от их состава. Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследования стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 135. 2. Немкович И.К., Левченя А.А. Исследование стеклообразования и некоторых свойств стекол системы  $\text{SiO}_2$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{B}_2\text{O}_3$ . -- В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, 69--72. 3. Авт. свид. СССР № 313792, 1971. 4. Авт. свид. СССР № 343957, 1972. 5. Пат. США, № 3404015, 1968. 6. Франц. пат. № 2097400, 1972. 7. Дуброво С.К. О термостойкости и жаростойкости силикатных стекол. -- "Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы", 1, 6, 1965, 973--978. 8. Данилова Н.П., Дуброво С.К. Стеклообразование и некоторые свойства стекол в системах  $\text{CaO}$ -- $\text{Ga}_2\text{O}_3$ -- $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{SiO}_2$ . ЖПХ, 1967, 40, 5, 992--998. 9. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. М., 1965. 10. Авт. свид. СССР № 267031, 1968. 11. Ермоленко Н.Н., Ламбин Л.Н. Построение диаграмм шести-, семи-, восьми- и девятикомпонентных систем. -- В сб.: Стекло и силикатные материалы. Минск, 1962, 186--188. 12. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1970. 13. Ермоленко Н.Н., Шамкалович В.И., Дятлова Е.М. Исследование стеклообразования и свойств стекол системы  $\text{TiO}_2$ -- $\text{B}_2\text{O}_3$ -- $\text{CaO}$ -- $\text{SrO}$ -- $\text{PbO}$ . -- В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, 33--40. 14. Hummel F. and Reid H. Thermal Expansion of Some Glasses in the System  $\text{MgO}$ -- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -- $\text{SiO}_2$ . -- Journal of the American Ceramic Society, 1951, 34, 319.

УДК 666.11.01:539.213.1

Ж.С. Тижовка,

В.В. Тижовка, канд. техн. наук

### ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ЦИРКОНИЯ В СТРУКТУРЕ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

Исследование структурной роли двуокиси циркония в процессах стеклообразования представляет значительный интерес. Если ион  $\text{Zr}^{4+}$  является стеклообразователем, то он находится в стекле в шестерной координации и связь его с кислородом

имеет преимущественно ковалентный характер. Если же этот ион играет роль модификатора, он имеет координационное число 8 и связь его с кислородом является главным образом ионной [1,9].

Согласно А.А. Аппену [2], изменение координационного числа иона относительно кислорода сопровождается резким изменением свойств силикатных расплавов, стекол и кристаллов.

Следовательно, применяя комплексный метод исследования, включающий подробное изучение структурно-чувствительных свойств, возможно выявить структурные изменения, происходящие в стеклах под воздействием различных концентраций  $ZrO_2$ . Для этого желательно, чтобы в серии стекол изменялось содержание только двуокиси циркония, а соотношение всех других составляющих оставалось постоянным.

Для исследования структурной роли циркония были синтезированы стекла состава (в мол.%):  $Na_2O$  5,6;  $CaO$  19,5;  $Al_2O_3$  8,3;  $B_2O_3$  22,2;  $SiO_2$  44,4, в которых содержание  $ZrO_2$  изменялось от 1 до 10 (сверх 100%). Соотношение между пятью основными компонентами оставалось постоянным.

Стекла 0—5 получены прозрачными. Увеличение содержания  $ZrO_2$  сверх 5 мол.% приводит к получению глухеных стекол.

На рис. 1 приведена зависимость коэффициента термического расширения (КТР), температур начала деформации под нагрузкой и стеклования при нагревании, микротвердости, плотности и химической устойчивости от содержания в опытных стеклах  $ZrO_2$ . Температура начала деформации под нагрузкой определялась по верхним точкам перегиба дилатометрической кривой [3], температура стеклования при нагревании — по точке пересечения продолжений прямолинейных участков дилатометрической кривой [3].

Как установлено, КТР претерпевает значительные нелинейные изменения с увеличением содержания двуокиси циркония в опытных стеклах. У исходного стекла, не содержащего  $ZrO_2$ , он равен  $60 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>,  $t_{н.д}$  — 650 и  $t_d$  — 624°С. С повышением содержания двуокиси циркония в исследуемых стеклах наблюдается снижение КТР и смещение  $t_d$  и  $t_{н.д}$  в сторону более высоких температур (см. рис. 1, кр. 2,3,4). У стекла с

5 мол.%  $ZrO_2$  этот коэффициент равен  $54,7 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ,  
 и.д. 670 и  $t_d$  645°C. При дальнейшем увеличении  $ZrO_2$   
 КТР вначале стабилизируется, а затем незначительно возрастает. После 5 мол.%  $ZrO_2$  стабилизируются и значения  $t_d$   
 и.д.

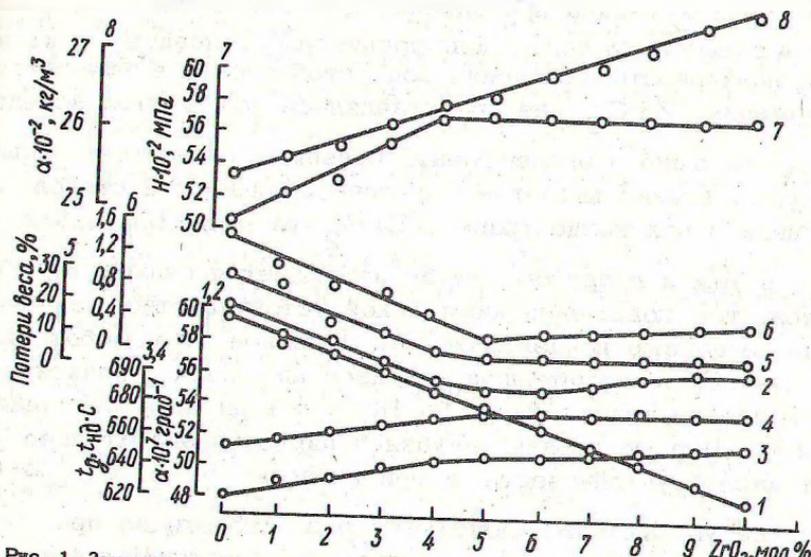


Рис. 1. Зависимость физико-химических свойств стекол от концентрации  $ZrO_2$ :  
 1 — коэффициент термического расширения, рассчитанный по методу Аппена; 2 —  
 экспериментальные значения коэффициента термического расширения; 3 — тем-  
 пература стеклования при нагревании; 4 — температура начала деформации под  
 нагрузкой; 5 — химическая устойчивость к 1н раствору  $HCl$ ; 6 — химическая  
 устойчивость к 1н раствору  $NaOH$ ; 7 — микротвердость; 8 — плотность.

Для концентраций  $ZrO_2$  до 5 мол.% наблюдается хорошее  
 совпадение расчетных и экспериментальных значений КТР опытных  
 стекол в пределах ошибки эксперимента (1—2%). При  
 концентрациях же  $ZrO_2$  свыше 6 мол.% расхождение между  
 расчетными и экспериментальными данными превышает ошибку  
 эксперимента. Согласно А.А. Аппену, вполне точный и стро-  
 гий расчет свойств стекол, содержащих в своем составе окис-  
 лы с переменными парциальными свойствами ( $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  
 $B_2O_3$  и т.д.), возможен только при условии, если будут учте-  
 ны все структурные параметры, оказывающие влияние на свой-  
 ства.

Несовпадение экспериментальных и расчетных значений КТР еще раз подтверждает наличие структурных изменений, происходящих в опытных стеклах при увеличении концентрации двуокиси циркония сверх максимально растворимых количеств.

Результаты исследования химической устойчивости опытных стекол при возрастании в них концентрации  $ZrO_2$  (кр. 5, 6) показали, что все они устойчивы против действия воды. Потери веса порошка стекла при одночасовом кипячении в воде составили сотые и тысячные доли процента. Установить какие-либо закономерности изменения водоустойчивости в зависимости от содержания  $ZrO_2$  не представлялось возможным вследствие того, что ошибка эксперимента сравнима с данными опыта. Характер изменения кислото- и щелочеустойчивости стекол при возрастании в них концентрации  $ZrO_2$  от 1 до 5 мол.% идентичен: и в том и в другом случае наблюдается снижение потерь веса, т.е. повышение химической устойчивости. Экспериментальные данные показывают, что исходное алюмоборосиликатное стекло, не содержащее двуокиси циркония, практически не устойчиво по отношению к 1 н  $HCl$ , потери веса составляют около 28%. Первые добавки двуокиси циркония значительно повышают кислотоустойчивость, и при введении 5 мол.%  $ZrO_2$  потери веса уменьшаются почти в 7 раз. Аналогично при введении  $ZrO_2$  значительно возрастает и щелочеустойчивость стекол к 1 н  $NaOH$  (более чем в 12 раз при содержании 5 мол.%  $ZrO_2$ ). Потери веса при обработке заглушенных стекол однонормальным едким натром составили 0,12--0,32%, т.е. немного больше, чем у незаглушенного стекла с 5 мол.%  $ZrO_2$  (0,11%).

На рис. 1 (кр. 7) приведены данные по исследованию общей закономерности изменения микротвердости опытных стекол от концентрации  $ZrO_2$ . Наименьшая микротвердость -- 5050 МПа наблюдается у пятикомпонентного стекла, не содержащего двуокиси циркония. С введением последнего микротвердость значительно увеличивается, и у стекла с содержанием 5 мол.%  $ZrO_2$  достигает 5700 МПа. При дальнейшем повышении  $ZrO_2$  изменения микротвердости не происходит. Изломы на кривых микротвердости циркониевых стекол при изменении состава наблюдали и другие исследователи [4,5].

Таким образом, на кривых изменения КТР  $t_d, t_{н.д.}$  микротвердости, химической устойчивости наблюдаются характерные перегибы, которые могут быть обусловлены лишь значительными качественными изменениями, происходящими в структуре стекла и связанными с различным положением иона  $Zr^{4+}$  в его каркасе. Именно при концентрации  $ZrO_2$  выше 5 мол.% происходит переход от прозрачных стекол к затемненным. Закономерное увеличение показателей всех основных физико-химических свойств свидетельствует об определенном упрочнении структуры алюмоборосиликатных стекол при увеличении в их составе  $ZrO_2$  в пределах максимально растворимых концентраций. Очевидно, влияние  $ZrO_2$  на структурные изменения, происходящие в стеклах, можно объяснить на основе эффекта Ферланда [10]. Так как ион  $Zr^{4+}$  приносит с собой в стекло меньше кислорода, чем требуется для построения координационной сферы, ему приходится использовать имеющийся в стекле слабосвязанный кислород, который введен в него щелочными и щелочноземельными ионами ( $Na^+, Ca^{2+}$ ). Для построения циркониевокислородных октаэдров и он ведет себя как стеклообразователь, т.е. входит в анионный каркас стекла, способствуя полимеризации его. Увеличение в стекле ионов стеклообразователей или стабилизаторов решетки вызывает уменьшение КТР [6] и увеличение вязкости. Большое количество жестких ковалентных связей, которые значительно прочнее ионных [7], приводит к повышению микротвердости.

Следовательно, в изучаемых стеклах, содержащих 1 — 5 мол.%  $ZrO_2$ , ион  $Zr^{4+}$  в шестерной координации входит в общий анионный каркас стекла с тетраэдрами  $[SiO_4]$ ,  $[AlO_4]$  и  $[BO_4]$ , существование которых подтверждается данными ИК-спектроскопии и ЭПР.

Последующее изменение свойств стекол и возникновение затемнения свидетельствуют о том, что при 5 мол.% наступает предел растворимости  $ZrO_2$  в структурной сетке стекла в виде шестикоординированных ионов и появляются группы  $[ZrO_8]$ , неспособные встраиваться в общий структурный каркас. При охлаждении расплава они легко формируют кристаллическую фазу — бадделейт. Выделяющиеся в небольшом количестве кристаллы  $ZrO_2$  несколько увеличивают КТР затемненного стек-

ла, так как имеют в некоторой степени большее значение термического расширения [8] и практически не влияют на другие его свойства. Поэтому все кривые изменения свойств стекол испытывают перегиб в области 5—6 мол.%  $ZrO_2$ .

Прозрачные, не глушащиеся при выработке стекла были подвергнуты термической обработке в интервале температур 800—1100°C в течение 4 ч. Исходное стекло и стекла с 1 и 2 мол.%  $ZrO_2$  остаются при этом рентгеноаморфными. В стеклах с 3—4 мол.%  $ZrO_2$  при термообработке 1000—1100°C в течение 4 ч, а в стекле с 5 мол.%  $ZrO_2$  при 950°C появляются отдельные хлопьевидные включения, которые идентифицируются рентгенофазовым анализом и ИК-спектроскопией как моноклинная модификация двуокиси циркония. То, что кристаллизации  $ZrO_2$  в стеклах с содержанием его 1 и 2 мол.% вообще не происходит, а на ранних стадиях — она отсутствует в стеклах с 3—5 мол.%, свидетельствует о достаточно прочном вхождении циркония в структуру этих стекол. Результаты рентгенофазового анализа показали, что единственной кристаллической фазой в глушеных стеклах с 6—10 мол.%  $ZrO_2$  является бадделейт. Причем повышение концентрации двуокиси циркония вызывает увеличение кристаллической фазы в продуктах кристаллизации.

При термообработке опытных стекол в составе продуктов кристаллизации присутствует только моноклинная модификация двуокиси циркония. Образования каких-либо других соединений циркония, в том числе и циркона, вводимого в шихту, не было обнаружено, что указывает на полное его разложение в процессе варки стекла.

Выводы. Закономерное увеличение показателей всех основных физико-химических свойств свидетельствует об определенном упрочнении структуры алюмоборосиликатных стекол при увеличении в их составе количества двуокиси циркония в пределах максимально растворимых концентраций. Характерные перегибы, наблюдаемые на кривых изменения свойств стекол, указывают на возможные структурные изменения, происходящие в структуре стекол, в частности на различную роль  $ZrO_2$  в алюмоборосиликатной сетке стекла.

#### Л и т е р а т у р а

1. Поваренных А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, 1966. 2. Аппен А.А. Температуро-

- устойчивые неорганические покрытия. Л., 1967. 3. Мазурин О.В. и др. Тепловое расширение стекла. Л., 1969. 4. Павлушкин Н.М., Эллерн Г.А. Исследование процессов кристаллизации цирконийсодержащих стекол. "Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы", 11, № 10, 1973, 1869--1973. 5. Бабосова А.К., Жунина Л.А., Скрипко Г.Г. Исследование влияния растворимости  $ZrO_2$  на свойства стекол системы  $MgO-CaO-SiO_2$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, 42—48. 6. Сырицкая З.М., Кутукова Е.С. Некоторые свойства фосфатных стекол в системе  $Na_2O-B_2O_3-P_2O_5$ . — Стекло. Тр. Гис. М., 1968, 3, 34--38. 7. Хенней Н. Химия твердого тела. М., 1971. 8. Ивамура М., Кога Я. Некоторые свойства соединений двуокиси циркония и стекла, 1973, 81, № 935, 231--280. ВЦП, перевод Ц-27498. М., 1974. 9. Stanworth I.E. Physical properties of glass, Osford, 1950. 10. Förland T. Зависимость между структурой и свойствами стекла. Пер. ВИНТИ, № 40231/4, М., 1964.

УДК 666.01

Л.Н. Мартынова

### ВЛИЯНИЕ ОКИСИ ВИСМУТА НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $SiO_2-B_2O_3-ZnO-R_2O^*$

Проведенное ранее исследование стеклообразования и свойств стекол в системе  $SiO_2-B_2O_3-ZnO-R_2O$  показало возможность синтеза в ней легкоплавких термостойких стекол с температурой начала размягчения  $425-460^\circ C$  и коэффициентом теплового расширения (КТР)  $48-55 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ . При этом благоприятное влияние на снижение температуры начала размягчения стекол оказало введение в их состав 2,5 мол.% окиси меди и эквимолекулярная замена 3,75 мол.% окиси натрия окисью лития.

\*

Работа проводилась под руководством докт. техн. наук, профессора Н.Н. Ермоленко.

5 \*