

1970. 8. Adli M. Bishay. A bismuth lead borate glass dosimeter for highlevel gamma measurements. Physics and chem Glass, 1961, Y2, N2, 33--38. 9. B. Janakirama Rao. Dielectrik Propertes of Glasses in the systems  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CdO--SiO}_2$ ;  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CdO--B}_2\text{O}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--CdO--GeO}_2$  and Their Relation to the structure of Glasses.-- J. Amer. Ceram. Soc., 1962, Y. 45, 555--563. 10. Keynes M. S. R. Rawson H. Bismuth trioxide glasses. -- J. Soc. Glass Technol, 1957, Y. 41, 347--349. 11. Brechovskich S. M. Synthese and Eigenschaften einiger neuer Wismut-Cadmium-Barium- und bleioxydnaltiger Gläser.-- Glastechn. Ber., 1959, 32, N 11, 437. 12. Levin E. M., Mc Daniel C. The System Bismuth Oxide-Boric Oxide.-- J. Amer. Ceram. Soc. Bulletin, 1961, Y. 40, N 4, 199.

УДК 666.295

О.Г. Городецкая, канд. техн. наук,  
М.Г. Козоров

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2^*$

Изучению структуры и механизма глушения цирконийсодержащих стекол посвящен ряд работ [1--4]. Известны исследования [6, 8--11] в области фазового состава продуктов кристаллизации стекол системы  $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ . Однако в литературе приводятся противоречивые сведения о поведении  $\text{Zr}^{4+}$  в стекле, отсутствуют данные по структуре стекол исследуемой системы в пределах изученных нами составов:  $\text{Na}_2\text{O--10}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{--15--40}$ ,  $\text{ZrO}_2\text{--0,5--15}$ ,  $\text{SiO}_2\text{--45--70}$  мол. %.

В литературе неоднократно отмечалось, что в силикатных стеклах  $\text{ZrO}_2$  растворяется в относительно небольших коли-

\*

Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М. Бобковой.

чествах - порядка 3--5% [1--4]. Полученные авторами данные показали, что в исследуемой боросиликатной системе  $ZrO_2$  способна растворяться в значительно больших количествах [5]. Прозрачные стекла в исследуемой нами системе получаются при содержании до 12,5, а иногда до 15 мол.%  $ZrO_2$  в зависимости от количества  $Na_2O$  в составе стекла.

Однако не только окись натрия оказывает влияние на растворимость  $ZrO_2$ . Следует отметить также своеобразное поведение  $B_2O_3$ . С одной стороны, с увеличением его содержания до отношения  $B_2O_3 : Na_2O \approx 2$  возрастает растворимость  $ZrO_2$  в стекольном расплаве.  $ZrO_2$  лучше ассимилируется расплавом боросиликатного стекла, чем чисто силикатного. Растворимость  $ZrO_2$  достигает 15 мол.% [5]. С другой стороны, при увеличении содержания  $B_2O_3$  до соотношения  $B_2O_3 : Na_2O > 2$  растворимость  $ZrO_2$  снижается, что отчетливо проявляется при термообработке. Возможно, это объясняется увеличением содержания  $B_2O_3$ , вызывающим некоторое усиление ликвационных процессов, которое способствует выделению натриево-боратной составляющей в отдельную фазу и снижает устойчивость циркониевокремнекислородных комплексов во второй стеклообразной фазе.

Как показали экспериментальные данные, глушение отдельных составов обусловлено исключительно ликвацией. В системе имеются отдельные составы, устойчивые к кристаллизации, не кристаллизующиеся на лодочке в широком интервале температур в пределах 700--1100°C. Такие стекла рентгеноаморфны, но при наплавлении дают глушение, обусловленное ликвацией. Их электронно-микроскопические снимки выявляют наличие ликвационных капель (рис. 1, а). В составах других стекол ликвационные явления проявляются только при термообработке (2, б). Необходимо отметить, что ликвация наблюдается лишь в составах с небольшим количеством  $ZrO_2$  - порядка 0,5--3 мол.%. С увеличением содержания  $ZrO_2$  свыше 3 мол.% ликвация не проявляется, т.е.  $ZrO_2$  оказывает в этой системе гомогенизирующее действие. Склонность к расслоению закономерно падает по мере удаления от стороны  $SiO_2$  -  $B_2O_3$  тетраэдра  $SiO_2$  --  $ZrO_2$  --  $B_2O_3$  --  $Na_2O$ . Ограничен-

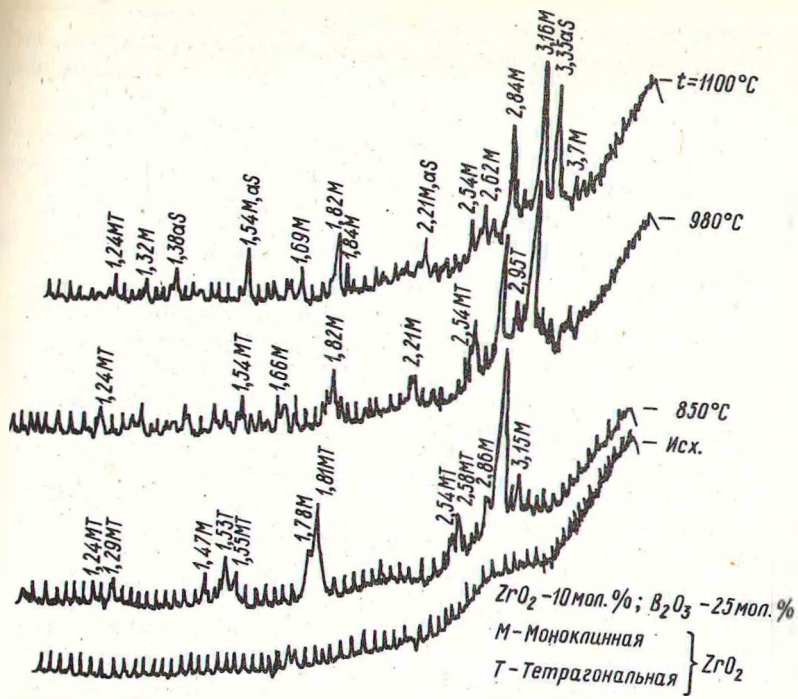


Рис. 1. Рентгенограмма опытного стекла (исходного и прошедшего термообработки).

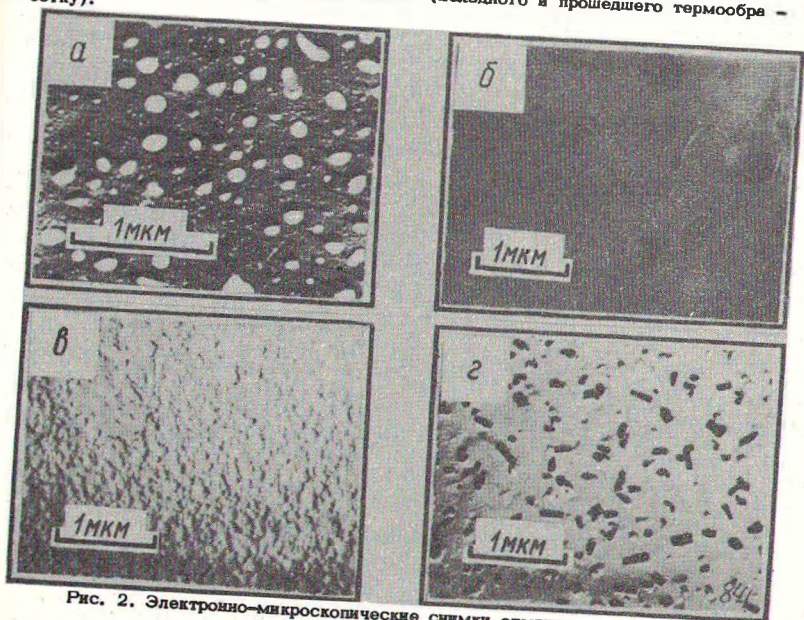


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки опытных стекол.

ность составов ликвидующих стекол, отсутствие классически характерных четких снимков ликвации позволяет предположить, что исследуемые стекла располагаются на границе поля ликвации или вблизи него.

В составах с содержанием  $ZrO_2$  сверх предельно растворимых количеств, где имеются хлопьевидные включения нерастворившейся  $ZrO_2$  структура представляет собой включения четких, довольно крупных кристаллов на общем микронеоднородном фоне стекловидной фазы (2,г).

Термообработка приводит к существенным изменениям структуры опытных стекол. В составах прозрачных исходных стекол при  $850^\circ C$  фиксируется выделение кристаллической фазы. В этом случае, как показывает рентгенофазовый анализ (рис. 1), основной кристаллической фазой является тетрагональная  $T-ZrO_2$  и в небольших количествах присутствует бадделейт  $M-ZrO_2$ . Повышение температуры термообработки до  $980^\circ C$  меняет картину: преобладающей фазой становится бадделейт;  $T-ZrO_2$  выделяется в меньшем количестве. Увеличение температуры термообработки до  $1100^\circ C$  способствует растворению  $Zr$ -содержащих соединений, стекла становятся менее заглушенными. На рентгенограммах появляется новая кристаллическая фаза —  $\alpha$ -кварц;  $M-ZrO_2$  выделяется в меньшем количестве,  $T-ZrO_2$  практически отсутствует. Полученные данные свидетельствуют о том, что из расплава или закаленного стекла в первую очередь выделяется тетрагональная модификация  $ZrO_2$ . Но при температурах ниже  $1000^\circ C$  она метастабильна и постепенно переходит в устойчивую моноклинную форму — бадделейт. При повышенных температурах кристаллизации  $950-1000^\circ C$  практически вся  $T-ZrO_2$  переходит в  $M-ZrO_2$ . Однако при более низких температурах ( $800-900^\circ C$ ) такой переход осуществляется медленно, и поэтому в продуктах кристаллизации в значительных количествах присутствуют обе фазы или преобладает  $T-ZrO_2$ . Выделение из расплава  $ZrSiO_4$  не наблюдается в отличие от данных других исследователей [6], которые устанавливают в борно-циркониевых составах, содержащих более 55 мол.%  $SiO_2$ , в качестве основной кристаллической фазы  $ZrSiO_4$ .

Для получения хорошо заглушенных глазурей высокой белизны  $ZrO_2$  является оптимальной фазой, так как у кристалла двуокиси циркония наибольшая разница в показателях преломления кристалла и стекла. И действительно, у синтезированных авторами глазурей высокий процент белизны — 85—88%.

Исследование структуры опытных стекол проводилось с помощью ИК-спектроскопии (рис. 3). ИК-спектроскопическое исследование стекол с закономерно изменяющимся составом при систематическом увеличении содержания одного элемента за счет другого позволяет получить сведения о структурной роли элемента, его координационном состоянии в сетке стекла, изменении степени полимеризации анионного каркаса по мере изменения состава стекла.

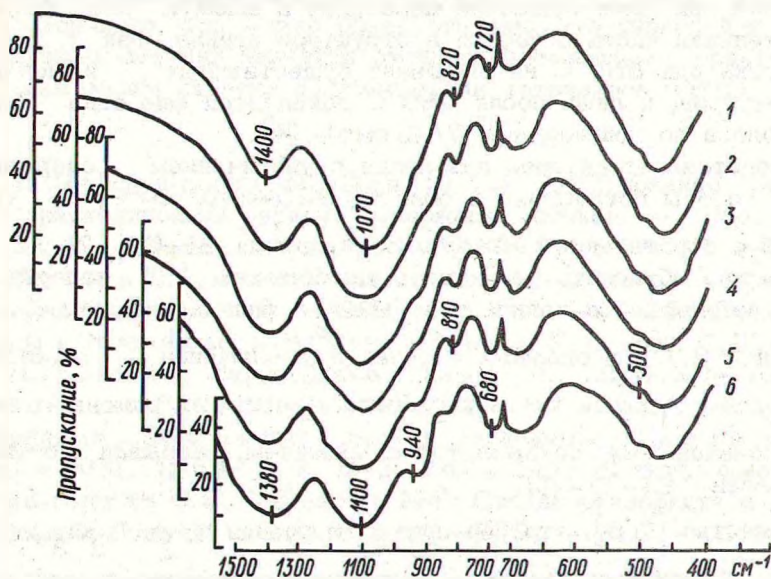


Рис. 3. ИК-спектры поглощения опытных стекол с 5 мол.%  $ZrO_2$ . Цифры укрывают соответствуют увеличению содержания  $V_2O_5$  от 15 до 40 мол.%.

Известны работы по колебательным спектрам Zr-содержащих боросиликатных стекол [4]. В ИК-спектрах опытных стекол основные максимумы поглощения находятся в области 470, 500—530, 680, 800—820, 1080—1100, 1400  $cm^{-1}$ . Полоса поглощения в области 1080—1100  $cm^{-1}$  связана с валентными колебаниями кремнекислородных тетраэдров в цепочно-слоевых структурных комплексах. Увеличение в составах  $ZrO_2$  практически не влияет на изменение полосы поглощения. Такая стабильность, очевидно, объясняется тем, что в исследуемых стеклах цирконий является стеклообразователем, не снижающим степени полимеризации тетраэдров  $[SiO_4]$ . С увеличением количества  $ZrO_2$  в составах с постоянным содержанием Na O при закалке стекла, вероятно,  $Zr^{4+}$  сохра-

няет координацию 6, но после термообработки не удерживается в структуре стекла и выделяется в виде бедделейта, в которой имеет восьмерную координацию.

Увеличение содержания в опытных составах  $ZrO_2$  вызывает усиление поглощения в области  $530-510\text{ см}^{-1}$ . Здесь имеет место увеличение кристаллической фазы бедделейта.

ИК-спектроскопическое исследование показало, что не весь цирконий при кристаллизации переходит в высшую координацию, значительная часть остается в структуре стекла. Так, термообработка при  $850^\circ\text{C}$  не вызывает существенных изменений ИК-спектров, и лишь после  $980^\circ\text{C}$  появляется еще одна слабая полоса поглощения при  $745\text{ см}^{-1}$  [4].

Представляет интерес появление с увеличением содержания  $B_2O_3$  полосы поглощения в области  $920-940\text{ см}^{-1}$ , связанной с образованием немостиковой связи  $Si-O$  [12, 17]. Это можно объяснить тем, что с увеличением содержания  $B_2O_3$  уменьшается количество  $SiO_2$ . При постоянном содержании  $B_2O_3$  в опытных стеклах и уменьшении в составах  $SiO_2$  все большая часть кислорода, вносимого окисью натрия, по-видимому, связывается с кремнием, разрывая мостиковые связи  $Si-O-Si$ .

Известно [7,8], что бор при соотношении  $Na_2O : B_2O_3 > 1 : 3$  входит в структуру стекла в тетраэдрической координации, изоморфно замещая  $Si$  в тетраэдрах  $SiO_4$ . Но определить тетраэдрическую координацию бора по ИК-спектрам не представляется возможным, ибо полоса поглощения  $[BO_4]$  совпадает с полосами поглощения кремнезема. Увеличение содержания  $B_2O_3$  вызывает усиление полосы поглощения в области  $1400\text{ см}^{-1}$ , характерной для тройной координации бора.

Выводы. Таким образом, растворимость  $ZrO_2$  в опытных стеклах определяется не только содержанием  $Na_2O$ , но и наличием в составах  $B_2O_3$ .

По-видимому, это связано с усилением ликвационных процессов, что способствует выделению натриевоборосоставляющей в отдельную фазу и снижает устойчивость кремнекислородных комплексов во второй стеклообразной фазе.

Установлена стабильность минералогического состава независимо от режимов термообработок и степени измельчения образца.

ИК-спектроскопическое исследование позволило установить, что увеличение содержания  $ZrO_2$  в опытных составах практически не изменяет полосу поглощения в области  $1080--1100\text{ см}^{-1}$ , связанную с валентными колебаниями кремнекислородных тетраэдров в цепочно-слоевых структурных комплексах. Вероятно, это можно объяснить тем, что цирконий в исследуемых стеклах является стеклообразователем практически не снижающим степени полимеризации тетраэдров  $[SiO_4]$ .

### Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М., Эллерн Г.А. Исследование процессов кристаллизации цирконийсодержащих стекол. — "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1975, № 10, 1869–1973.
2. Жунина Л.А. и др. Изучение некоторых свойств цирконийсодержащих стекол пироксенового состава. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1970, вып. 1, 97–107.
3. Носова З.А. Циркониевые глазури. М., 1973, 60–71.
4. Кузнецова Г.П., Хейфец В.С., Шевяков А.М. Структура натриевоцирконсиликатных стекол по данным ИК-спектроскопии. — ЖПС, 1964, т. 1, № 3, 242–247.
5. Бобкова Н.М., Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Стеклообразование и кристаллизация стекол системы  $Na_2O--B_2O_3--ZrO_2--SiO_2$ . — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1977, вып. 6.
6. Грум-Гржимайло О.С. и др. Роль моноклинной  $ZrO_2$  при формировании легкоплавких циркониевых глазурей. — "Стекло и керамика", 1976, № 11, 27.
7. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
8. Сидоров Т.А. Сравнение результатов исследования спектров ЯМР- и ИК-спектров натриевоборных стекол. — "Оптика и спектроскопия", 1965, вып. 3, 384–387.
9. Линдинь Л.Ф. Канд. дис. 1972, Рига.
10. Варгин В.В., Хейфец В.С. Процессы кристаллизации в циркониевых стеклах и эмалях. — "Стекло и керамика", 1965, № 2, 26–28.
11. Колесова В.А. Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, 203–206.