

Н.М.Бобкова, Ж.С.Тижовка, В.В.Тижовка

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ
 $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$

Изучение структуры цирконийсодержащих алюмоборосиликатных стекол представляет значительный интерес, так как в данной системе возможно получение как блестящих, так и матовых глазурей с повышенными физико-механическими свойствами. В литературе отсутствуют данные по систематическому исследованию структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$.

Нами исследованы структурные изменения, происходящие в стеклах с постоянным содержанием CaO 7,5 и 15 мол.% и Na_2O 7,5 мол.% (рис. 1).

Проведенное электронно-микроскопическое изучение структуры стекол выявило их микрогетерогенную структуру с микро-неоднородностями порядка 0,20-0,01 мкм, размер которых в значительной степени определяется содержанием щелочного и щелочноземельного окислов в стеклах. Увеличение в опытных стеклах Na_2O и CaO за счет SiO_2 при постоянном содержании ZrO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 приводит к уменьшению микро-неоднородностей в глушенных стеклах, а в прозрачных - к почти однородной структуре. Рентгенофазовый анализ показывает, что при этом происходит уменьшение содержания моноклинной модификации двуокиси циркония в глушенных стеклах, прозрачные же стекла рентгеноаморфны (рис. 2). Очевидно, микро-неоднородности, образующиеся в глушенных стеклах, связаны с возникновением бадделеита, выделяющегося из расплава при его охлаждении.

ИК-спектроскопическое исследование структуры опытных стекол указывает на наличие группировок с высокой степенью полимеризации, близких к каркасным (полоса поглощения в области 1100 см^{-1} , рис. 3). Полоса, наблюдаемая в алюмоборосиликатных стеклах в области $680-850 \text{ см}^{-1}$, имеет сложный характер в отличие от спектров стекол, не содержащих бора и алюминия [1]. В спектре стекла № 2 (см. рис. 3) данная полоса несколько асимметрична; причем низкочастотный максимум (730 см^{-1}) более интенсивен, чем высокочастотный (800 см^{-1}).

Согласно литературным данным [2], поглощение в области частот $720-780 \text{ см}^{-1}$ обуславливается присутствием алюмоокислородных тетраэдров в спектрах алюмосиликатных стекол. Шести-координированного алюминия в опытных стеклах не обнаружено.

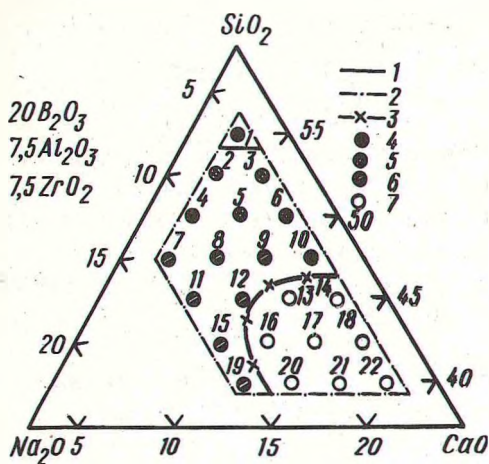


Рис. 1. Диаграмма стеклообразования системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$: 1 — граница стеклообразования при 1450°C ; 2 — граница области изученных составов; 3 — граница области прозрачных стекол; 4 — непровар; 5 — полное глушение при выработке; 6 — слабое глушение; 7 — прозрачное стекло.

Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра ($1350-1550 \text{ см}^{-1}$) обусловлена колебаниями связей трехкоординированных атомов бора в комплексах с полимеризованными группами $[\text{BO}_3]$ [3]. Поглощение $730-680 \text{ см}^{-1}$ также связывается с колебаниями связи $\text{B}_3-\text{O}-\text{B}_3$. В соединениях, содержащих бор исключительно в тетраэдрической координации, область интенсивного поглощения смещается к более низким частотам ($1100-1000 \text{ см}^{-1}$). Поэтому идентификация частот групп $[\text{BO}_4]$ в силикатах, где присутствуют и взаимодействуют с ними близкие по частоте колебания группы $[\text{SiO}_4]$, затруднительна. Применение ЭПР позволило установить наличие четырехкоординированного бора. Находясь в четверной координации, ионы бора и алюминия могут образовывать с кремнием и кислородом единый, непрерывный алюмоборокремнекислородный каркас. В алюмоборосиликатных стеклах возможно вхождение лишь небольших количеств Zr^{4+} в структурную сетку стекла в октаэдрической координации, поскольку основное количество ионов-модификаторов уже связано в смешанной алюмоборосиликатной сетке. В этом случае избыточное количество ZrO_2 остается в катионной части структуры и обуславливает глушение за счет более легкого выделения кристаллической фазы. В спектре данного стекла наблюдается поглощение в области 750 ,

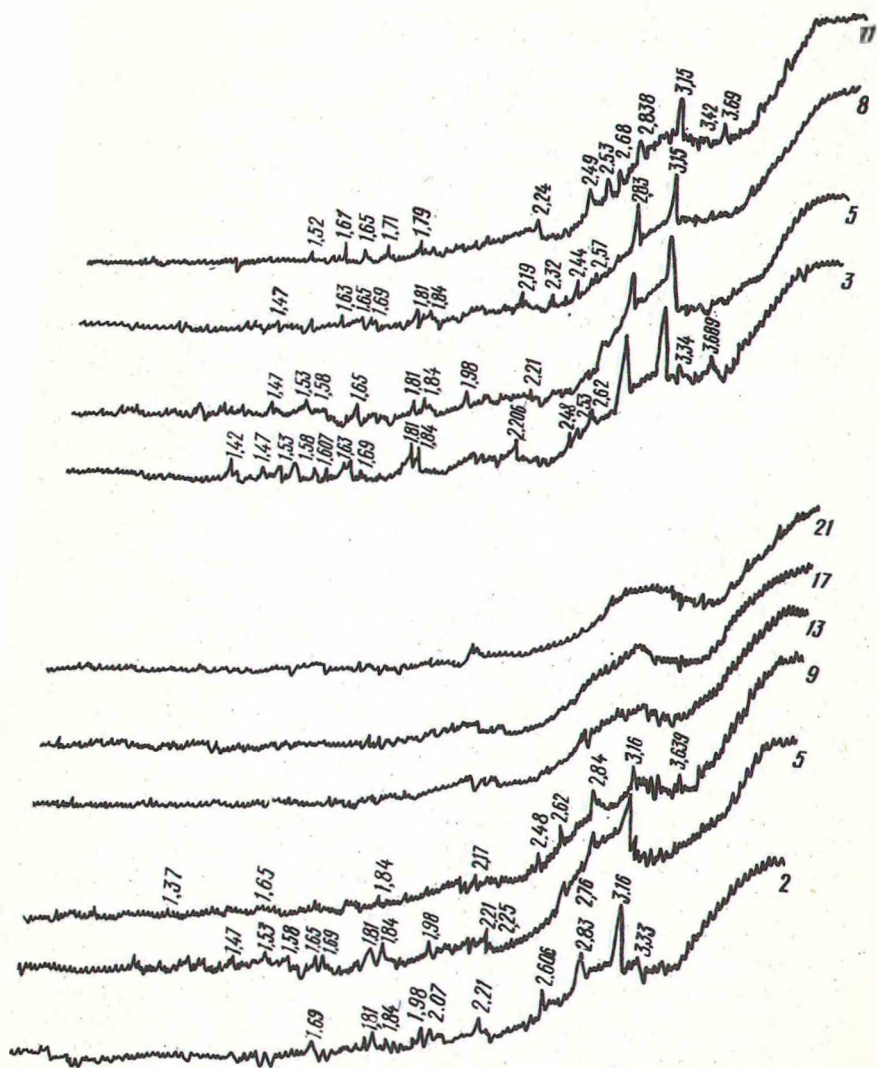


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых стекол (номера кри-
 вых соответствуют порядковому номеру стекла на рис. 1).

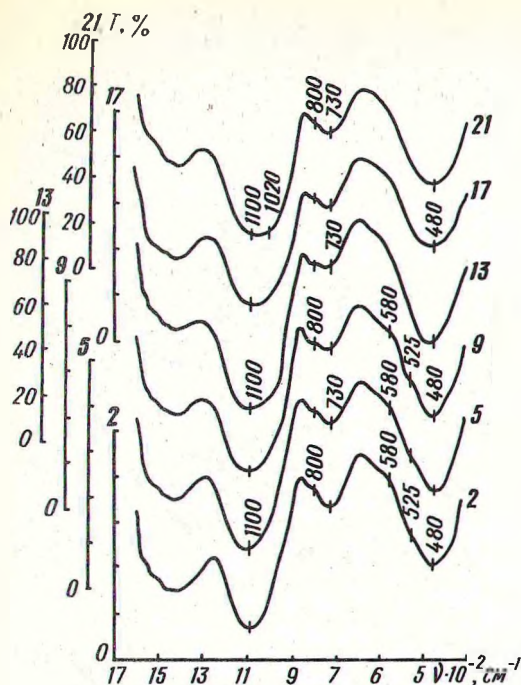


Рис. 3. ИК-спектры стекла с постоянным содержанием Na_2O 7,5 мол. % (номера кривых соответствуют порядковому номеру стекла на рис. 1).

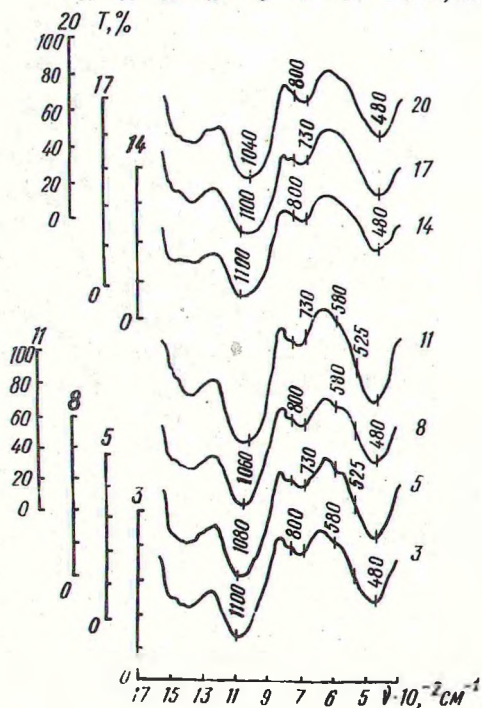


Рис. 4. ИК-спектры стекла с постоянным содержанием CaO — 7,5 и 15 мол. % (номера кривых соответствуют порядковому номеру стекла на рис. 1).

580 и 530 см^{-1} , соответствующее кристаллической двуокиси циркония.

При увеличении CaO за счет SiO_2 (см. рис. 3, кривые 5, 9, 13, 17 и 21) значительно уменьшается поглощение в области 1350–1550 см^{-1} , основная полоса поглощения при 1100 см^{-1} расширяется, существенно слабеет полоса в области 680–850 см^{-1} , уменьшается интенсивность низкочастотной полосы спектра при 480 см^{-1} . Эти изменения можно объяснить тем, что кислород, вносимый в стекло CaO , расходуется на построение $[\text{BO}_4]$ -тетраэдров. В связи с тем, что CaO в основном влияет на борокислородные группировки, введение CaO вместо SiO_2 не приводит к деполимеризации кремнекислородного каркаса. Уменьшение интенсивности основной полосы поглощения при 1100 см^{-1} связано лишь с общим уменьшением кремнекислородных групп каркасного типа. Сохранение постоянной степени полимеризации кремнекислородного каркаса может быть обусловлено еще и тем, что с увеличением количества окиси кальция создаются благоприятные условия для перехода ZrO_2 из катионной части структуры в смешанный анионный каркас в виде шестикоординированных группировок $[\text{ZrO}_6]^{2-}$. При переходе от заглушенных к прозрачным стеклам уменьшается и затем полностью исчезает поглощение в области 580 и 525 см^{-1} , т.е. подтверждается вывод о том, что эти полосы поглощения в глушеном стекле обусловлены кристаллической двуокисью циркония.

На рис. 4 приведены спектры стекол с постоянным содержанием CaO , однако с переменным количеством Na_2O и SiO_2 . Увеличение содержания Na_2O за счет SiO_2 смещает основную полосу поглощения в сторону меньших частот и снижает интенсивность полосы в областях 1350–1550 и 650–850 см^{-1} . Очевидно, одна часть кислорода, вносимого в стекло Na_2O , расходуется на перевод бора в тетраэдрическую координацию, другая – связана непосредственно с кремнекислородными группировками.

Как следует из спектроскопических данных, в отличие от щелочнокальциевосиликатных стекол [1] в спектрах цирконийсодержащих алюмоборосиликатных стекол не наблюдается четко выраженной полосы в области 920–960 см^{-1} даже при увеличении содержания Na_2O до 12,5 мол.%. Значит, атомы натрия незначительно деполимеризуют кремнекислородную сетку стекла, в основном располагаясь вблизи групп $[\text{BO}_4]$ и $[\text{ZrO}_6]$, переводя атомы бора из тройной в четверную координацию и од-