

мол.%  $ZrO_2$  [10]. Разработанные глазури содержат 4,5- 6,5 мол.%  $ZrO_2$ . Составы опытных глазурей № 61 и 64 прошли апробацию в промышленных условиях и внедряются на производственном объединении "Минскстройматериалы". Сокращение расхода дорогостоящей и дефицитной  $ZrO_2$  даст предприятию значительный экономический эффект.

### Л и т е р а т у р а

1. Боляев Т.И., Баринов Ю.Д. Влияние состава на белизну и водоустойчивость циркониевых эмалей. - Стекло и керамика, 1963, № 3, с. 20-23. 2. Варгин В.В., Хейфец В.С. Процессы кристаллизации в циркониевых стеклах и эмалях. - Стекло и керамика, 1965, № 2, с. 26-28. 3. О белизне и химической устойчивости циркониевых фитт/Т.И.Боляев, Ю. Д. Баринов, А.Г.Ахметшина и др. - Изв. высш. уч. завед. Сер. хим. и хим. технол., 1962, № 5-6, с. 960-964. 4. Белизов Г.И. - В сб.: Эмаль и эмалирование металлов. М., 1959, с. 121. 5. Хейфец В.С. Зависимость некоторых свойств циркониевых стекол и эмалей от их состава: Автореф. канд. дис. - Л., 1965. 6. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы  $SiO_2-Na_2O-ZrO_2-B_2O_3$  - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977. вып.6, с. 12-16. 7. Аппен А.А. Химия стекла. - Л., 1970, с. 268. 8. Раман А.П., Паукш П.Г., Лукетиниш. Значение взаимодействия глазурей с керамическими массами при однократном обжиге. - В сб.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1977, вып. 3. 9. Душарюкас-Дуж С.К. Автореф.канд.дис. - Рига, 1967. 10. Глазурь глушеная. А.с. (СССР) 589228/Н.М.Бобкова, О.Г.Городецкая, М.Г.Козорог и др. - Бюл.изобрет., 1978, № 3.

УДК 660.11.01

В.В.Тижовка, Ж.С.Тижовка, Л.В.Хартанович  
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ  $ZrO_2$  НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  
 $Na_2O-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$

В настоящее время соединения циркония являются довольно распространенными компонентами технических стекол, эмалей, глазурей и стеклокристаллических материалов, позволяющими

увеличить механическую прочность, термостойкость, химическую устойчивость изделий.

Выступая в роли стеклообразователя в шестикоординированном состоянии по кислороду, двуокись циркония образует более прочную структурную сетку и улучшает физико-химические свойства стекол. Повышение содержания  $ZrO_2$  сверх максимально растворимого количества приводит к переходу избыточного количества двуокиси циркония в катионную часть структуры в виде полиэдров  $[ZrO_8]$ . Вхождение крупных циркониевых группировок в катионную часть стекла разрыхляет его структуру, стимулирует кристаллизацию стекла в процессе термообработки и приводит к получению глушеных стекол [1].

Результаты исследования кристаллизационной способности стекла состава  $Na_2O$  5,6;  $CaO$  19,5;  $Al_2O_3$  8,0;  $B_2O_3$  22,5;  $SiO_2$  44,4 мол.%, в который двуокись циркония вводилась от 1 до 10 мол.% (сверх 100%), показаны на рис. 1.

Стекла, содержащие 0–5 мол.%  $ZrO_2$ , получены прозрачными. Увеличение содержания двуокиси циркония сверх 5 мол.% приводит к получению глушеных стекол. Как видно из рис. 1, термическая обработка в интервале температур  $800-1100^{\circ}C$  в течение 4 ч не вносит видимых изменений в исходное стекло и в стекла с содержанием 1–2 мол.%  $ZrO_2$ . Образцы остаются рентгеноаморфными. В стеклах с содержанием 3–5 мол.%  $ZrO_2$  только при термообработке при  $1000-1100^{\circ}C$  в течение 4 ч появляются отдельные хлопьевидные включения, которые идентифицируются рентгенофазовым анализом как моноклинная модификация двуокиси циркония. То, что не происходит вообще кристаллизации  $ZrO_2$  в стеклах с 1 и 2 мол.%  $ZrO_2$ , а в стеклах с 3–5 мол.% — на ранних стадиях процесса кристаллизации, свидетельствует о достаточно прочном вхождении циркония в структуру этих стекол. Как показали результаты рентгенофазового анализа, единственной кристаллической фазой в глушеных стеклах с 6–10 мол.%  $ZrO_2$  является бадделейт. Причем увеличение концентрации двуокиси циркония вызывает увеличение содержания 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 обнаружено, что указывает на полное его разложение в процессе варки стекла.

Номер стекла	Температура, °С						
	Исх.	800	850	900	950	1000	1100
0							
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							

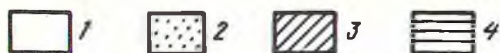


Рис. 1. Результаты изучения кристаллизационной способности стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ :

1 - кристаллизации нет; 2 - отдельные включения; 3 - слабое глушение; 4 - глушенные стекла.

ИК-спектры исходных стекол (рис. 2, кр. 3-6) имеют широкую интенсивную полосу поглощения в области  $900-1200\text{см}^{-1}$  с глубоким максимумом при  $1100\text{см}^{-1}$ , широкую полосу поглощения в высокочастотной части спектра  $1350-1550\text{см}^{-1}$ , а также полосы поглощения в области  $650-850$  и  $400-550\text{см}^{-1}$ . Положение основной полосы поглощения в области  $1100\text{см}^{-1}$  говорит о существовании областей с высокой степенью полимеризации тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ . Полоса поглощения в области  $1350\text{см}^{-1}$  указывает на возможность существования в каркасе шестичленных колец из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  [2]. Полоса поглощения в области  $720-760\text{см}^{-1}$  обусловлена существованием ковалентной связи  $\text{AlO}$  [3]. Следовательно ионы  $\text{Al}^{3+}$  в ис-

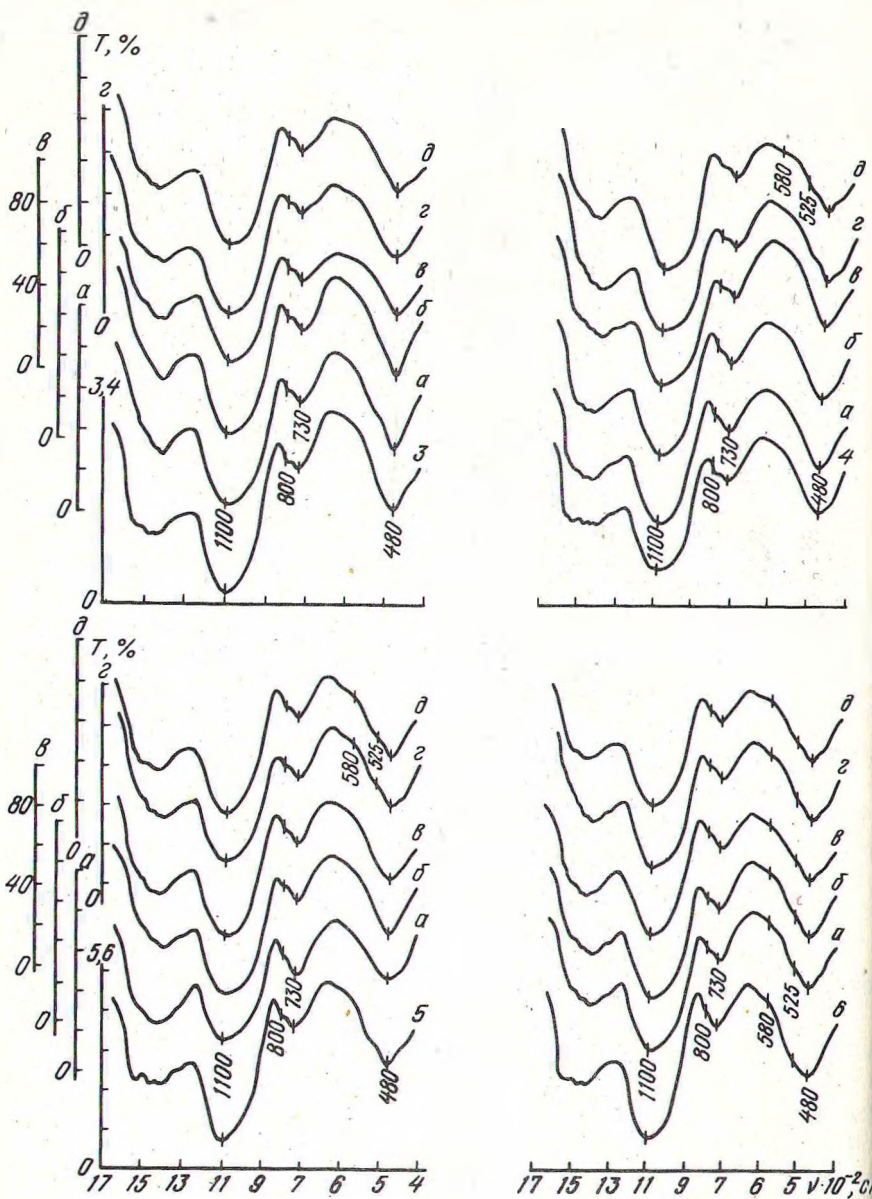


Рис. 2. ИК-спектры стекол 3, 4, 5, 6, прошедших термообработку в течение 4 ч: 800 (а), 850 (б), 900 (в), 950 (г), 1000°C (д).

одном стекле входят в структурный каркас стекла в тетраэдрической координации и наряду с атомами кремния участвуют в образовании сетки стекла из тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  и  $[\text{AlO}_4]$ . Наличие шестикоординированного алюминия в опытном стекле обнаружено. Последнему соответствует поглощение в области  $580\text{--}680\text{ см}^{-1}$  [2, 4].

Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра ( $1350\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ ) указывает на присутствие тригонально координированного бора [4]. Данные ЭПР свидетельствуют также о существовании групп  $[\text{BO}_4]$ . Следовательно, полоса при  $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  — результат наложения полос поглощения, вызванных колебаниями связей структурных изоморфных кремне-, алюмо- и борокислородных тетраэдров в высококремнеземистой фазе. Она указывает на наличие алюмоборокремнекислородных группировок с высокой степенью полимеризации, свидетельствующей об их каркасном строении.

При увеличении содержания двуокиси циркония в опытных стеклах (рис. 2, кр. 4–6) основная полоса поглощения практически не изменяет своего положения, что свидетельствует о сохранении определенной полимеризации анионного каркаса. Своей стабильностью основная полоса поглощения, по нашему мнению, обязана присутствию в опытных стеклах циркония, входящего в состав основных структурных группировок в виде октаэдров  $[\text{ZrO}_6]$ . При незначительном уменьшении содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклах ион  $\text{Zr}^{4+}$  встраивается в структурную анионную сетку стекла в шестикоординированном состоянии в виде групп  $[\text{ZrO}_6]$ , компенсируя тем самым снижение содержания  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стекле и сохраняя каркасное строение основных группировок.

Увеличение содержания  $\text{ZrO}_2$  свыше 5 мол. % (рис. 2, кр. 6) не изменяет положения основной полосы поглощения, но вызывает появление новых полос поглощения в области  $525, 580\text{ см}^{-1}$ . Скорее всего, они связаны с выделением кристаллической двуокиси циркония, так как присутствуют и в спектре чистого бадделита. Это указывает на то, что избыток двуокиси циркония выделяется в виде кристаллической фазы при неизменном составе остаточной стекловидной фазы. Полосы поглощения, которые можно было бы приписать ионам  $\text{Zr}^{4+}$  в стекле или связям  $\text{Si} - \text{Zr}$ , на спектрах не проявляется.

Характерно, что кривые изменения свойств стекол с увеличением  $\text{ZrO}_2$  претерпевают четко выраженный перегиб при

содержании 5–6 мол.%  $ZrO_2$  [5]. При первых добавках  $ZrO_2$  в исходное стекло возрастают микротвердость, температура начала размягчения, химическая устойчивость, а при 5–6 мол.% свойства стабилизируются и до 10 мол.%  $ZrO_2$  практически сохраняют постоянное значение.

Термическая обработка исследуемых стекол 3 (рис. 2, кр. б, в, г, д), 4 и 5 (рис. 2, кр. а, б, в) не приводит к каким-либо существенным спектральным изменениям. Это свидетельствует о том, что при термообработке не происходит изменений в строении основных структурных группировок стекла. ИК-спектры стекол 4 и 5, выдержанных при  $950-1000^\circ C$  и  $6-11$  ( $800-1100^\circ C$ ) в течение 4 ч, указывают на выделение бадделита (полосы  $525, 580\text{ см}^{-1}$ ). Рентгенофазовый анализ подтверждает данные ИК-спектроскопии.

Таким образом, исследование кристаллизационной способности показало, что введение малых концентраций двуокиси циркония (до 4–5 мол.%) не вызывает ее выделения в процессе термообработки, указывая на прочное вхождение иона  $Zr^{4+}$  в структуру этих стекол в виде групп  $[ZrO_6]$ . При 5 мол.% наступает предел растворимости  $ZrO_2$  в структурной сетке стекла в виде групп  $[ZrO_6]$  и появляются группы  $[ZrO_8]$ , не способные встраиваться в общий анионный каркас. При охлаждении расплава они легко формируют кристаллическую фазу бадделита, которая четко выявляется ИК-спектроскопически по полосам поглощения в области  $525$  и  $580\text{ см}^{-1}$ . Кристаллическая фаза не изменяется в процессе термообработки.

#### 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. Сер. "Неорганич. мат-лы", 1975, 11, № 10, с. 1869–1873.
2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
3. Колесова В.А. ИК-спектры поглощения силикатов, содержащих Al, и некоторых кристаллических алюминатов. – Оптика и спектроскопия, 1959, 6, вып. 1, с. 38–44.
4. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л., 1968.
5. Тижовка Ж.С., Тижовка В.В. Исследование роли циркония в структуре алюмоборосиликатного стекла. – сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1978, вып. 7, с. 61–67.