

УДК 666.11.01:543

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, С. А. ГАЙЛЕВИЧ

**ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ НА ПРОЦЕССЫ
ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 05.11.2002)

Основу всех наиболее распространенных стекловидных покрытий по керамике составляют боросиликатные стекла, содержащие в своем составе B_2O_3 от 5 до 30 (здесь и далее по тексту указано мас.%). Эти составы, как правило, содержат также различные катионы-модификаторы, что в совокупности обеспечивают требуемые свойства стекол и покрытий на их основе, такие как ТКЛР, качество разлива, температура наплавления и др. Вместе с тем известно, что в стеклах и глазурях имеют место процессы фазового разделения — ликвация и кристаллизация. Фазовое разделение стекол является нежелательным явлением при синтезе прозрачных стекловидных покрытий и для его предотвращения необходимо учитывать факторы, способствующие подавлению этого процесса. Однако для глушеных глазурей, непрозрачность которых может быть обусловлена наличием специально вводимого глушителя, кристаллических новообразований либо ликвационных неоднородностей, фазовое разделение является положительным фактором, требующим знаний по его стабилизации.

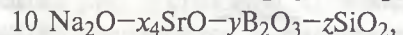
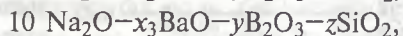
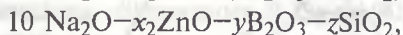
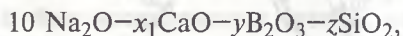
Оксиды двухвалентных металлов, вводимые в состав боросиликатных стекол, обеспечивают широкий диапазон изменения их свойств. Исследователи [1–3] объясняют это изменением структурного состояния бора, что определяется не только количественным соотношением между R_2O , RO и B_2O_3 , но и природой одно- и двухвалентных металлов (где R_2O — Na_2O и RO — MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO).

Анализируя вышеизложенное видно, что исследование влияния двухвалентных катионов на процессы фазового разделения в боросиликатных стеклах, служащих основой для получения глазурей, представляет значительный интерес, так как умение воздействовать на эти процессы позволит получать стабильные прозрачные однофазные покрытия, а также глушеные, не требующие ввода или с минимальным содержанием специальных глушителей. Актуальность проведенного исследования подтверждается также и тем, что единого мнения по рассматриваемой проблеме среди исследователей не наблюдается; тем более, что практических составов глушеных глазурей, полученных на основе ликвации, известно очень мало.

Цель данного исследования — изучение влияния катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Zn^{2+} на процессы фазового разделения в боросиликатных стеклах.

Строение внешних электронных оболочек атомов элементов IIА-подгруппы (Mg , Ca , Sr , Ba) — ns^2 . Поскольку заряд ядра атомов этих элементов на единицу больше, чем у щелочных металлов тех же периодов, внешние электроны сильнее притягиваются к ядру, это обуславливает более высокие энергии ионизации атомов и меньшую химическую активность по сравнению со щелочными металлами. Другой причиной меньшей активности является большая прочность их кристаллических решеток. Строение внешних электронных оболочек атомов Zn — $3d^{10}s^2$ и он относится к подгруппе IIВ. В связи с этим можно ожидать различную степень влияния указанных катионов на свойства боросиликатных стекол.

Исследование проводилось в следующих системах стекол, %:



где x_1 и x_2 изменяются от 5 до 40; x_3 — 5–30 и x_4 , x_5 — 2,5–10% в зависимости от системы исследования; y — от 5 до 50, z — от 30 до 75.

Исследование варочных и выработочных свойств стекол показало, что опытные стекла всех систем технологичны, процесс варки может быть осуществлен в пределах температур 1400–1450 °С. Значения выработочной вязкости расплавов исследуемых составов колеблются в незначительных пределах и определяются радиусом двухвалентного катиона. Так, наименьшей вязкостью при выработке отличались магнийсодержащие стекла. Они имеют также наименьший температурный интервал снижения вязкости. В целом влияние оксидов RO на снижение вязкости и соответственно времени варки стекол увеличивается в следующей последовательности: BaO < SrO < CaO < ZnO < MgO.

Установлено, что в данных системах образуются преимущественно области прозрачных стекол. Но имеются также опаловые, а в кальцийсодержащей системе — глушеные стекла (рис. 1). В системе Na₂O—CaO—B₂O₃—SiO₂ область глушеных и опаловых стекол располагается на диаграмме состояния при содержании CaO менее 25%. Причем для высококремнеземистых составов (содержание SiO₂ более 50%) эта область сужается и соответствует содержанию CaO в количестве 10%. Технологические свойства варки стекол удовлетворительные.

В цинксодержащей системе граница опаловых стекол соответствует 10% ZnO в области высококремнеземистых составов и 35% для составов, содержащих менее 35% SiO₂.

Электронно-микроскопическое исследование опаловых и глушеных стекол показало ликвационную природу их фазового разделения, что подтверждено данными РФА, в соответствии с которыми все исследуемые опаловые и глушеные стекла рентгеноаморфны. Наблюдаемая ликвация в большинстве случаев капельная. Капли располагаются равномерно и отделены друг от друга прослойками матричной стеклофазы. Количество капель в единице площади и их размеры изменяются в зависимости от состава стекол. Наиболее крупные капли характерны для кальцийсодержащих стекол, они могут превосходить по размеру 1 мкм, в то время как в цинксодержащих стеклах размеры ликвационных неоднородностей значительно меньше и

находятся в пределах 0,05–0,5 мкм. По результатам эксперимента установлено, что область ликвирующих стекол в системе Na₂O—ZnO—B₂O₃—SiO₂ значительно шире, чем в системе Na₂O—CaO—B₂O₃—SiO₂ и практически совпадает с границей опаловых стекол. Это явление может быть объяснено энергетическими характеристиками катионов Zn²⁺ и Ca²⁺.

Известно, что бор, находясь в трехкоординированном состоянии, повышает вероятность ликвационного разделения стекла. ИК-спектроскопическое исследование опытных стекол показало, что спектры изучаемых стекол в целом характеризуются наличием полос поглощения в области 800–1120 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям связи Si—O—Si, зависящим от степени полимеризации тетраэдров [SiO₄] [4].

Полосы поглощения преимущественно в области 1080–1120 см⁻¹ в исследуемых стеклах, содержащих различные оксиды RO, указывают на наличие группировок с высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Наличие этих полос поглощения в спектрах может указывать также на присутствие структурных груп-

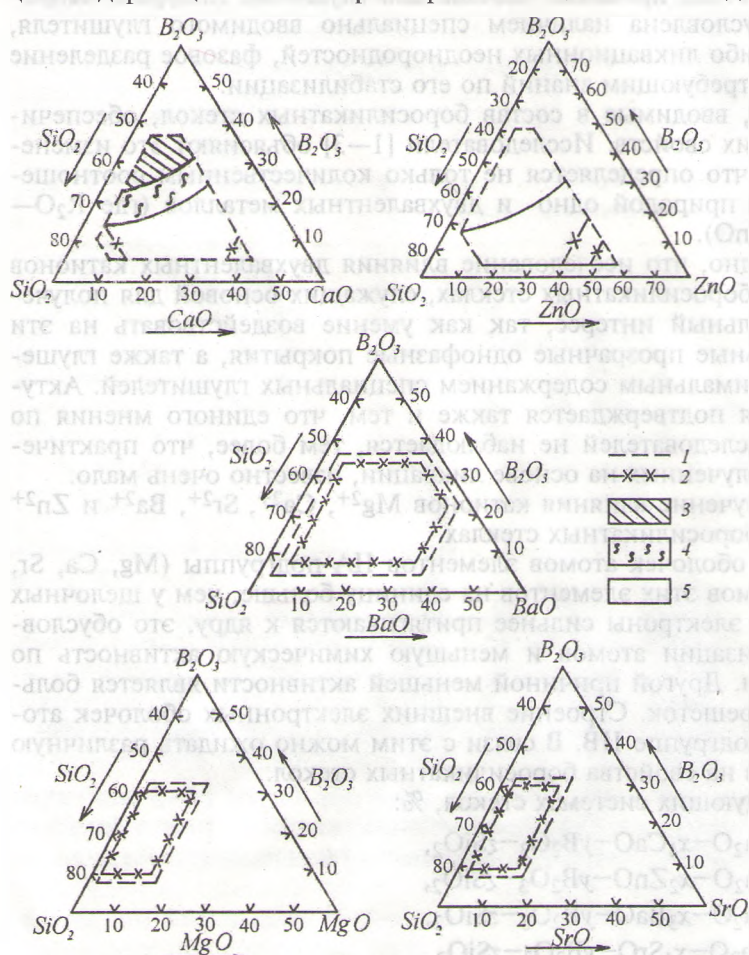


Рис. 1. Стеклообразующая способность стекол исследуемых систем. 1 — граница области изученных составов; 2 — граница стеклообразования при 1450 °С; 3 — область глушеных стекол; 4 — область опалесцирующих стекол; 5 — область прозрачных стекол

пировок с четырехкоординированным бором $[\text{BO}_4]^{4-}$, дающих полосы поглощения, которые накладываются на полосы поглощения $[\text{SiO}_4]^{4-}$. На полученных ИК-спектрах зафиксирована также широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра при $1250\text{--}1420\text{ см}^{-1}$. Данная полоса указывает на присутствие в стеклах бора в тройной координации в виде групп $[\text{BO}_3]$ [5]. Кроме этого, имеются полосы поглощения в низкочастотной области при $400\text{--}500\text{ см}^{-1}$, относящиеся, как следует из литературных данных [4], к антисимметричным деформационным колебаниям связи Si—O—Si в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]^{4-}$.

По данным А. А. Аппена [3], процесс изменения координации бора в стекле определяется комплексом факторов. Играет роль не весь кислород, вносимый оксидами типа R_2O и RO , а лишь его активная часть, причем у стекол, обедненных кремнеземом, для перевода бора в четверную координацию требуется больший избыток слабосвязанного кислорода. Известно, что катионы малого радиуса, обладающие интенсивным силовым полем, более прочно удерживают кислород. В исследуемых стеклах содержание Na_2O , поставляющего слабосвязанный кислород, постоянно и равно 10 мол.%. Дополнительный кислород вносится только за счет оксидов двухзарядных катионов, но этот кислород, как показало исследование, имеет разную степень связности.

Отсутствие четко выраженной полосы поглощения на ИК-спектрах в области $920\text{--}980\text{ см}^{-1}$, соответствующей метасиликатам, приводит к выводу, что ионы Na^+ незначительно деполимеризуют кремнекислородный каркас и располагаются в основном вблизи групп $[\text{BO}_3]$. Это, вероятно, связано с тем, что в стеклах исследуемых систем ликвидационное разделение характеризуется преимущественно фазами щелочно-боратного и высококремнеземистого составов.

Анализ спектров исследуемых стекол показал, что влияние оксидов типа RO на структурное состояние стекол зависит не только от вида катиона-модификатора и его количества, но и от содержания оксида бора в стекле. Так, при содержании B_2O_3 равном 15%, увеличение содержания ZnO от 5 до 20% ведет к большей разрешенности спектра при поглощении 1085 см^{-1} , что может свидетельствовать о структурной перестройке системы и подготовке к фазовому разделению — кристаллизации. Однако при содержании B_2O_3 , равным 20%, увеличение ZnO до 30% ведет к деполимеризации кремнекислородного каркаса, так как появляется полоса поглощения при 1035 см^{-1} . Это может быть связано с тем, что ZnO в многоборных стеклах ведет себя как катион-модификатор, способствующий разрыву связей Si—O—Si в стекле, обеспечивая переход групп $[\text{SiO}_4]$ от каркасных мотивов к слоистым группам (рис. 2).

По результатам эксперимента установлено, что полосы поглощения при 1400 см^{-1} , характеризующиеся наличием трехкоординированного бора, остаются относительно постоянными по частоте и интенсивности при изменении концентрации ZnO в пределах 5—20% для стекол при содержании 15% B_2O_3 и 2,5—5,0% для стекол с 20% B_2O_3 . Последующее увеличение ZnO до 30% в стеклах, содержащих 20% B_2O_3 , существенно уменьшает количество групп $[\text{BO}_3]$ и поглощение в этой области заметно снижается.

Из литературных источников [3] известно, что ZnO не участвует в процессе координационного перехода бора в силикатных стеклах, причем инертность ZnO проявляется при его содержании до 35%. Однако, как показывает проведенный эксперимент, данное явление отмечено при исследовании стекол, содержащих 15% B_2O_3 . При увеличении содержания B_2O_3 до 20% в стеклах исследуемых систем структурная роль ZnO изменяется и, как видно из приведенных на рис. 2 спектров, способствует переходу $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$, что подтверждается уменьшением интенсивности максимума в области 1400 см^{-1} .

Повышение количества MgO до 10% в стеклах, содержащих 20% B_2O_3 , приводит к незначительному увеличению интенсив-

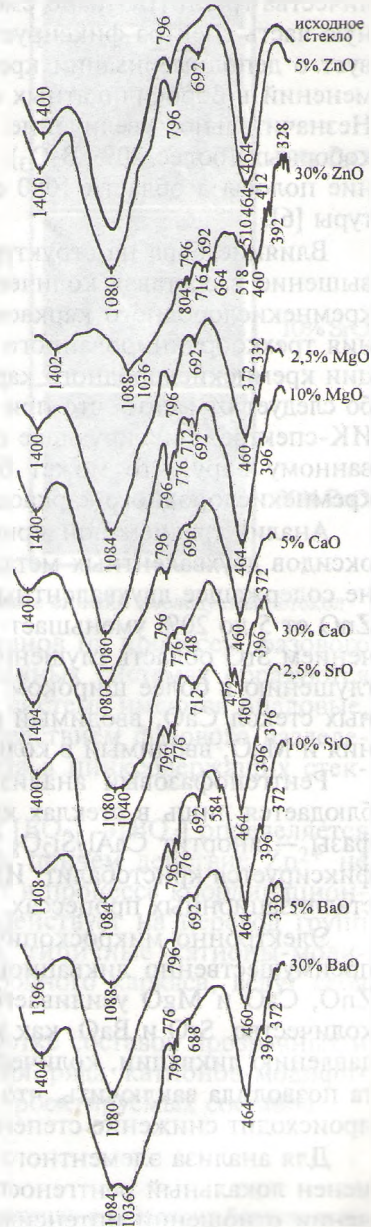


Рис. 2. ИК-спектры исследуемых стекол

ности полосы при 1400 см^{-1} , что свидетельствует о переходе бора из четверной в тройную координацию. Деполимеризация кремнекислородной сетки практически не наблюдается.

ИК-спектры поглощения кальцийсодержащих стекол имеют широкие полосы поглощения при $1400\text{--}1440\text{ см}^{-1}$, $1100\text{--}1040\text{ см}^{-1}$ и $470\text{--}800\text{ см}^{-1}$, а также полосы поглощения меньшей интенсивности в области $600\text{--}800\text{ см}^{-1}$. Положение максимума при 1400 см^{-1} , отвечающего группам $[\text{BO}_3]$, не претерпевает заметных изменений, однако отмечается снижение его интенсивности с увеличением содержания до 20% CaO в стеклах, включающих 15% B_2O_3 . Иная картина наблюдается в стеклах с 30% CaO при 20% B_2O_3 . При повышении количества CaO увеличивается поглощение в области 1400 см^{-1} , основная полоса поглощения при 1085 см^{-1} расширяется, появляется полоса поглощения при 1040 см^{-1} , ослабевают полосы поглощения в области $680\text{--}850\text{ см}^{-1}$; уменьшается интенсивность полосы при 460 см^{-1} . Эти изменения можно объяснить тем, что CaO более активно взаимодействует с группами $[\text{BO}_4]$ борокремнекислородного каркаса, деполимеризуя его по связям B—O—B , а не по связям Si—O—Si , переводя при этом бор в тройную координацию.

Для стекол, содержащих BaO , характерно незначительное углубление полосы поглощения в области 1400 см^{-1} в стеклах с различным содержанием B_2O_3 , что говорит о повышении количества групп $[\text{BO}_3]$, но смещение полосы поглощения из области 1080 см^{-1} в низкочастотную часть спектра фиксируется лишь у стекол, содержащих 20 мол.% B_2O_3 , что свидетельствует о деполимеризации кремнекислородной сетки. Что касается SrO , то существенных изменений в боросиликатных стеклах, содержащих его в количестве 2,5—10% не наблюдается. Незначительное увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1400 см^{-1} в высокоборных (более 20% B_2O_3) стеклах свидетельствует об увеличении групп $[\text{BO}_3]$, а расширение полосы в области 1080 см^{-1} , вероятно, связано со стабилизацией стеклообразной структуры [6].

Влияние бора на структуру опытных стекол также прослеживается по ИК-спектрам. Повышение в составах количества B_2O_3 от 15 до 20% не обуславливает увеличение связности кремнекислородного каркаса, как следовало ожидать, а в целом приводит к росту содержания трехкоординированного бора. При этом зафиксировано снижение степени полимеризации кремнекислородного каркаса у стекол барий-, кальций- и цинксодержащих систем. Особо следует отметить, что при увеличении ZnO до 30% происходит явно выраженное изменение ИК-спектра, фиксирующее снижение полосы поглощения, принадлежащей трехкоординированному бору, что может быть следствием встраивания Zn^{2+} в структурные группировки кремнекислородного каркаса.

Анализ градиентной кристаллизации боросиликатных стекол с различным содержанием оксидов двухвалентных металлов позволил установить, что исходное боросиликатное стекло, не содержащее двухвалентных катионов, имеет область глушения при $1020\text{--}855\text{ }^\circ\text{C}$. Введение ZnO от 5 до 20% уменьшает область глушения вплоть до полного его исчезновения. С увеличением SrO область глушения расширяется. Добавки BaO в количестве 5—20% способствуют глушению в более широком температурном интервале. Также увеличивает область заглушенных стекол CaO , вводимый в количестве 5—20%. Способствует расширению области глушения и MgO , вводимый в количестве 2,5—10%.

Рентгенофазовый анализ термообработанных стекол показал, что фазообразование наблюдается лишь в стеклах кальций- и цинксодержащих систем. Основные кристаллические фазы — анортит $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ и виллемит Zn_2SiO_4 . На рентгенограммах стекол в ряде случаев фиксируется кристобалит. Интенсивность пиков невелика, что свидетельствует о слабых кристаллизационных процессах.

Электронно-микроскопическое исследование термообработанных стекол подтвердило их преимущественно ликвационную структуру, причем установлено, что с ростом содержания ZnO , CaO и MgO усиливается ликвационное разделение, увеличивается размер капель и их количество. SrO и BaO , как катионы с большим ионным радиусом, наоборот, приводят к подавлению ликвации, количество и размер капель при этом уменьшаются. Выполненная работа позволила заключить, что при увеличении ионного радиуса в ряду $\text{MgO}\rightarrow\text{CaO}\rightarrow\text{SrO}\rightarrow\text{BaO}$ происходит снижение степени жидкофазового разделения (рис. 3).

Для анализа элементного состава фаз ликвирующих кальцийсодержащих стекол был применен локальный рентгеноспектральный количественный анализ. Он основывается на изменении отношений интенсивности линий в образце и эталоне. В качестве эталонов при исследовании выбирались следующие вещества: элементарный кремний (для определения кремния), жадеит $\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ (натрия), волластонит (кальция), борная кислота (для определения бора).

Путем длительной термообработки стекла состава $10\text{Na}_2\text{O} \cdot 20\text{CaO} \times 10\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{SiO}_2$, составляющий 48 ч при температуре $750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, выращивали ликвационную каплю диаметром более 2 мкм. Для исследования применяли рентгеновский микроанализатор «Самебах» фирмы Самеса (Франция), снабженный системой автоматизации на базе персональной ЭВМ. Интенсивность излучения от эталонов и исследуемых образцов измеряли при напряжении 20 кВ в токе зонда 100 мА. В результате эксперимента установлено, что количество SiO_2 значительно преобладает в матрице стекла. CaO и B_2O_3 находятся преимущественно в капельной фазе. Содержание Na_2O в каплях и матрице количественно отличается незначительно.

Подобные результаты были получены расчетным путем в работах, выполненных на кафедре ранее [7] для стекол кальцийсодержащей системы. Для стекол цинксодержащей системы этими же авторами проведен локальный рентгеноспектральный анализ, который показал, что матрица обогащена SiO_2 , в каплях сосредоточен B_2O_3 и значительная часть ZnO . Na_2O распределяется равномерно между каплями и матрицей [7, 8].

Таким образом, проведенное исследование выявило особенности влияния двухвалентных катионов на процессы фазового разделения в боросиликатных стеклах. Установлено, что в указанных системах образуются преимущественно прозрачные стекла, однако в цинксодержащей системе имеются опаловые, а в кальцийсодержащей — и глушеные составы, что является следствием фазового разделения ликвационного характера. Наиболее сильно ликвация развита в цинксодержащих стеклах, что связано с большей силой поля катиона Zn^{2+} .

Влияние исследуемых катионов на координационный переход $[\text{BO}_3] \rightarrow [\text{BO}_4]$ определяется их энергетическими и кристаллохимическими характеристиками, причем действие Zn^{2+} не согласуется с воздействием остальных катионов. ZnO не участвует в процессе координационного перехода в стеклах, содержащих 15% B_2O_3 , и активно воздействует на перевод групп $[\text{BO}_3]$ в $[\text{BO}_4]$ с повышением содержания B_2O_3 в стеклах. Как типичные катионы-модификаторы, способствующие деполимеризации боросиликатного каркаса, ведут себя BaO , CaO , ZnO в пределах исследуемых составов.

Проведенное исследование имеет важное значение при разработке составов прозрачных и глушеных глазурей и свидетельствует о необходимости введения ряда катионов-модификаторов, что приводит к обеспечению стабильных характеристик проектируемых составов.

Литература

1. Павлушкин Н. М., Олобикян Ж. А. Расслоение и кристаллизация в некоторых боросиликатных стеклах // Стекло: Тр. гос. НИИ стекла. 1968. № 3 (136). С. 105—108.
2. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / О. В. Мазурин, Г. П. Роскова, В. И. Аверьянов, Т. В. Антропова. Л., 1991. С. 128—135.

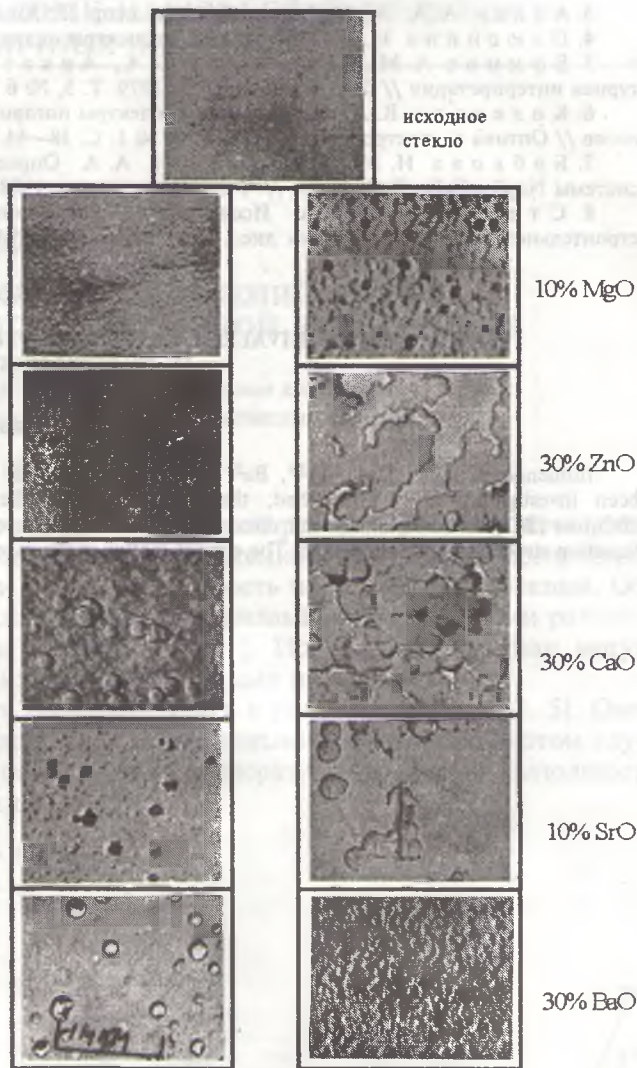


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки исследуемых стекол

3. Аппен А. А. Химия стекла. 2-е изд., испр. Л.: Химия, 1974.
4. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967.
5. Ефимов А. М., Михайлов Б. А., Аркатова П. Г. ИК-спектры боратных стекол и их структурная интерпретация // Физ. и хим. стекла. 1979. Т. 5, № 6. С. 692—701.
6. Колесова В. А. Инфракрасные спектры поглощения силикатов и некоторых кристаллических алюминатов // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 6, № 1. С. 38—44.
7. Бобкова Н. М., Степанчук А. А. Определение фаз в области ликвации четырехкомпонентной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14, № 5. С. 680—685.
8. Степанчук А. А. Исследования ликвационных явлений с целью синтеза глушенных глазурей для строительной керамики: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / Белор. техн. ин-т. Минск, 1984.

LEVITSKI I. A., GAILEVICH S. A.

INFLUENCE OF DIVALENT CATIONS ON THE PROCESS OF PHASE SEPARATION IN BOROSILICATE GLASSES

Summary

Influence of Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Zn^{2+} cations on the process of phase separation of borosilicate glasses has been investigated. It is established, that the impact of the investigated cations on the coordinating transmission $[\text{BO}_3] \leftrightarrow [\text{BO}_4]$ is ambiguously and does not confirm to the known rule of ionic radius. Investigated glasses are noted for liquating structure of the drop type. The subject matter of the investigation was receipt of transparent and pacified glazes.