

УДК 666.11.01

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, С. А. ГАЙЛЕВИЧ, Н. И. ПРУТКИНА

**ВЛИЯНИЕ Al_2O_3 НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТЕКОЛ
 СИСТЕМЫ $Na_2O-RO-B_2O_3-SiO_2$**

Белорусский государственный технологический университет

(Поступила в редакцию 22.04.2003)

При разработке составов прозрачных стекловидных покрытий необходимо решить проблему получения глазурей с однофазной микроструктурой, для чего следует обеспечить подавление процессов фазового разделения. Это может быть достигнуто введением оксида алюминия, который является сильным гомогенизатором, подавляющим процесс ликвации вследствие образования тетраэдрических комплексов с катионами-модификаторами типа $[AlO_{4/2}]R^+$ [1].

Для исследований применяли стекла системы $Na_2O-RO-B_2O_3-SiO_2$, где количество Na_2O и B_2O_3 сохранилось постоянным и составляло соответственно 10 и 15% (здесь и далее по тексту приведено массовое содержание%). В качестве RO использовались ZnO, CaO, MgO, SrO, BaO — в количестве 5 и 10%. Добавка Al_2O_3 составляла 5, 7,5 и 10%.

Исследование варочных и выработочных свойств стекол, содержащих Al_2O_3 , показало, что при сохранении обычных температурных режимов варки в пределах 1400—1450 °C ее продолжительность незначительно увеличилась. Опытные стекла технологичны, характеризуются хорошим проваром и однородностью. Эффект повышения вязкости, как следовало ожидать, в области высоких температур выражен слабо. Введение Al_2O_3 в составы стекол обеспечил полную гомогенизацию расплава. Признаки фазового разделения на стадии стеклообразования практически отсутствуют.

Al_2O_3 , введенный в состав стекла, оказывает, как известно [2, 3], положительное воздействие на ряд физико-химических свойств, однако конкретное его влияние на изменение характеристик определяется составом стекла, и в том числе соотношением $Al_2O_3:RO$. Повышение содержания Al_2O_3 сверх определенных количеств может также вызвать развитие кристаллизационных процессов.

Дифференциально-термический анализ стекол выявил наличие эндотермических эффектов на кривых ДТА в области 530—760 °C с минимумом 580—680 °C при содержании Al_2O_3 5% и 560—760 °C с минимумом 570—720 °C — в составах, содержащих 10%. Полученные результаты свидетельствуют, что в целом увеличение содержания Al_2O_3 в составах исследуемых стекол не ведет к значительному изменению температурного интервала эндоэффектов.

Глубина и ширина эндоэффектов на дериватограммах стекол с содержанием 5% Al_2O_3 (рис. 1, а) практически идентичны эндоэффектам стекол, содержащих 7,5% Al_2O_3 . В целом, эндоэффекты по-

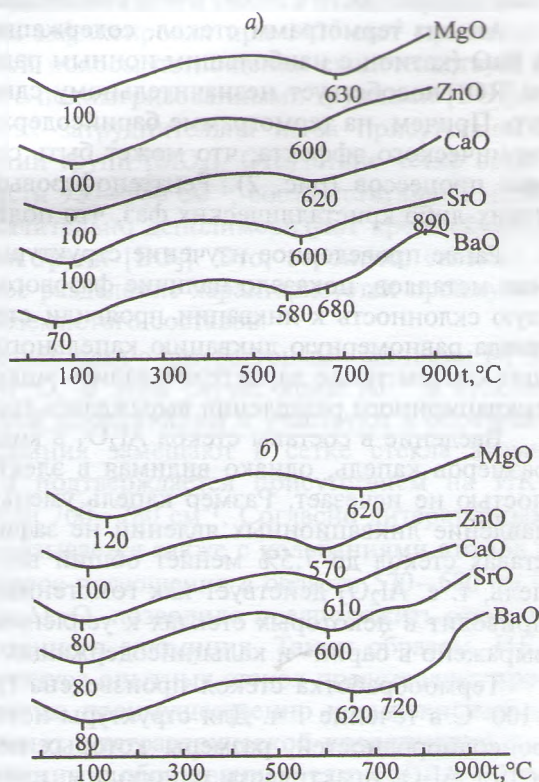


Рис. 1. Дериватограммы опытных стекол, содержащих добавки Al_2O_3 : а — 5%; б — 10%

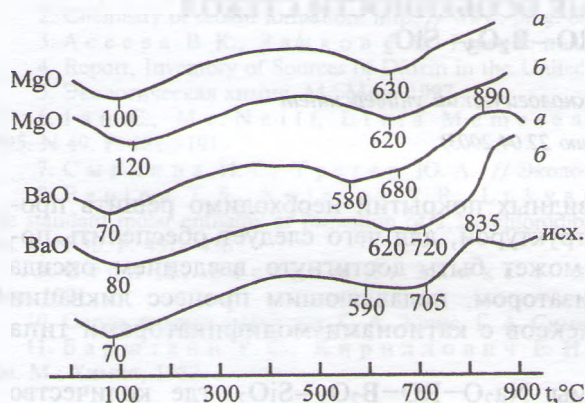


Рис. 2. Дериватограммы магний и барий содержащих стекол с 5% Al_2O_3 (а) и 10% Al_2O_3 (б)

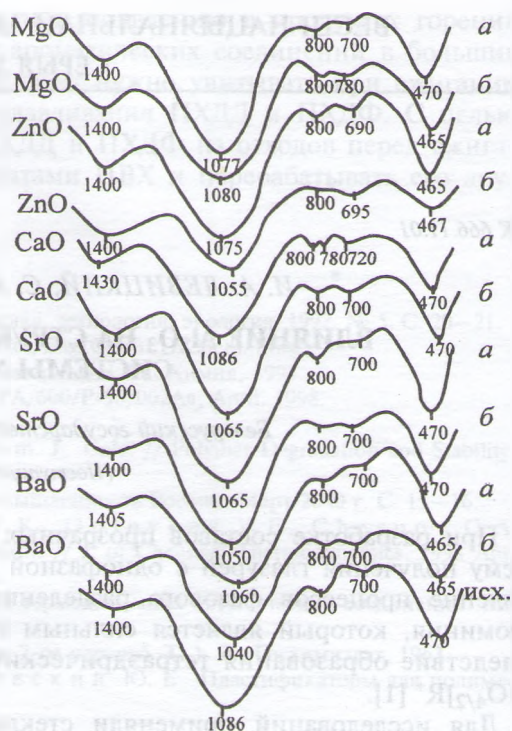


Рис. 3. ИК-спектры опытных стекол с содержанием 10% RO и 5% (а), 10% (б) Al_2O_3

логия, растянутые и некоторые из них имеют двойные минимумы, что установлено для кальций- и барийсодержащих стекол. Это может свидетельствовать о сохранении или развитии фазового разделения — ликвации в опытных стеклах. Однако, как показало исследование, увеличение в составах содержания Al_2O_3 до 10% привело к стабилизации структуры и усилению однородности стекол, о чем свидетельствует вид кривых ДТА (рис. 1, б).

Анализ термограмм стекол, содержащих MgO (катион с наименьшим ионным радиусом) и BaO (катион с наибольшим ионным радиусом), показывает, что увеличение радиуса катиона RO способствует незначительному сдвигу эндоэффекта в область более низких температур. Причем, на термограмме барийсодержащего стекла намечена тенденция появления экзотермического эффекта, что может быть связано с возможностью развития кристаллизационных процессов (рис. 2). Рентгенофазовый анализ исследуемых стекол не выявил наличие каких-либо кристаллических фаз, что подтверждает рентгеноаморфную структуру стекол.

Ранее проведенное изучение структуры опытных стекол, содержащих оксиды двухвалентных металлов, показало наличие фазового разделения ликвационного типа, причем наибольшую склонность к ликвации проявили стекла системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Структура их имела равномерную ликвацию капельного типа. Следует отметить, что стекла цинксодержащих систем также характеризовались микронеоднородным строением, однако интенсивность ликвационного разделения выражалась гораздо слабее.

Введение в составы стекол Al_2O_3 в количестве 5% привело к существенному уменьшению размеров капель, однако видимая в электронном микроскопе ликвационная структура полностью не исчезает. Размер капель уменьшается от 0,6–0,8 до 0,1–0,2 мкм, но полное подавление ликвационных явлений не зафиксировано. Повышение концентрации Al_2O_3 в составах стекол до 7,5% меняет общий вид ликвационной структуры, уменьшая размеры капель, т. е. Al_2O_3 действует как гомогенизатор. Однако повышение содержания Al_2O_3 до 10% приводит в некоторых стеклах к усилению фазового разделения. Наиболее ярко это явление выражено в барий- и кальцийсодержащих стеклах при введении RO 25–30%.

Термообработка стекол произведена градиентным методом в интервале температур 500–1100 °C в течение 1 ч. Для структуры исходных прозрачных стекол характерно наличие микронеоднородностей, размеры которых не превышают 0,1 мкм. Стекла с содержанием 7,5 и 10% Al_2O_3 практически однородны, имеющиеся на электронно-микроскопических снимках микронеоднородности можно отнести к флуктуациям плотности. Термообработка данных стекол обуславливает сохранение практически полной их гомогенизации.

Термообработка опалесцирующих исходных стекол в температурном интервале 700—800 °С в течение 1ч приводит к некоторому увеличению размера капель — от 0,1—0,3 до 0,3—0,5 мкм. Дальнейшее повышение температуры термообработки не вызывает изменения ликвационной структуры.

Проведенное исследование ИК-спектров стекол, содержащих RO в различных количествах, показало, что влияние этих оксидов на структурное состояние стекол зависит не только от вида катиона-модификатора и его количества, но и от содержания оксида бора в стекле. Поэтому в данной работе методом ИК-спектроскопии исследовались стекла с постоянным содержанием B_2O_3 , равным 15%.

На рис. 3 представлены ИК-спектры поглощения опытных стекол. На них четко проявляется наличие широких полос поглощения с интенсивными максимумами в областях 1400, 1040—1080 и 470 $см^{-1}$, а также полос с меньшей интенсивностью 660—800 $см^{-1}$.

Как известно, положение основной полосы поглощения в значительной мере определяет структуру анионного каркаса. В ИК-спектре стеклообразного кремнезема, структура которого представляет пространственную полимеризованную сетку, образованную преимущественно ковалентными связями Si—O—Si, наблюдаются три интенсивные полосы поглощения, лежащие в областях 1100, 800 и 470 $см^{-1}$. Первые две интерпретируются как валентные колебания связей Si—O—Si, частота же 470 $см^{-1}$ обусловлена деформационными колебаниями этих связей [4].

Наличие глубокого максимума при 1040—1080 $см^{-1}$ у исследованных стекол указывает на присутствие кремнекислородных группировок с различной степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Максимум поглощения при 470 $см^{-1}$ имеется у всех исследуемых стекол и отличается стабильностью при переходе от одних составов стекол к другим.

Согласно литературным данным [4], довольно широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра с максимумом при 1400 $см^{-1}$ обусловлена колебаниями трехкоординированного бора в комплексах с полимеризованными группами $[BO_3]$, в то время как для соединений с изолированными группами $[BO_3]$ полоса поглощения находится в области 1200—1300 $см^{-1}$. На ИК-спектрах всех исследуемых стекол имеется полоса поглощения с максимумом при 1400 $см^{-1}$, которая незначительно отличается по глубине и ширине пика. Положение максимума при 1400 $см^{-1}$ практически не претерпевает никаких изменений, за исключением стекол, содержащих CaO, у которых максимум зафиксирован при 1425 $см^{-1}$ при наличии 5% Al_2O_3 . Таким образом, присутствие указанной полосы поглощения свидетельствует о наличии трехкоординированного бора в комплексах с полимеризованными группами $[BO_3]$.

Идентификация частот групп $[BO_4]$ в силикатах затруднительна из-за присутствия и взаимодействия с ними близких по частоте колебаний групп $[SiO_4]$. Отсутствие четко выраженной полосы поглощения на ИК-спектрах в области 920—980 $см^{-1}$, соответствующей метасиликатам, приводит к выводу, что ионы Na^+ незначительно деполимеризуют кремнекислородный каркас и располагаются в основном вблизи групп $[BO_3]$. Это, вероятно, связано с тем, что в стеклах исследуемых систем ликвационное разделение характеризуется преимущественно фазами щелочно-боратного и высококремнеземистого составов.

Полосы поглощения в области 720—760 $см^{-1}$ в соответствии с литературными данными [4, 5] обусловлены существованием ковалентной связи Al—O. В этом случае ионы Al^{3+} в стеклах входят в структурный каркас стекла в тетраэдрической координации и участвуют в образовании алюмокремнекислородной сетки. Атомы алюминия замещают в сетке стекла атомы кремния с образованием тетраэдров $[AlO_4]$, что и подтверждается присутствием на ИК-спектрах опытных стекол полос поглощения в области 700—780 $см^{-1}$. Согласно литературным данным [4], полоса поглощения при 680—690 $см^{-1}$ связывается также с колебаниями атомов в связях B—O—B. Отсутствие на ИК-спектрах стекол полос поглощения в области 570—680 $см^{-1}$, обычно связываемых с колебаниями атомов в связях Al—O, позволило предположить отсутствие в структуре опытных стекол шестикоординированного алюминия. Таким образом, ИК-спектроскопическое исследование показало, что структура опытных стекол представляет пространственную полимеризованную сетку, образованную преимущественно кремнекислородными тетраэдрами. В структурный каркас стекла входят в тетраэдрической координации ионы алюминия и бора, которые замещают ионы кремния с образованием единого алюмоборокремнекислородного каркаса. Ионы натрия располагаются в основном вблизи групп $[BO_3]$, не влияя на степень полимеризации каркаса стекла.

Литература

1. Варшал Б. Г., Гойхман В. Ю., Мирских А. А. и др. // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7, № 3. С. 297—304.
2. Бальская Л. А., Гречаник Л. А., Вайсфельд Н. М. // Ликвационные явления в стеклах: Тр. I Всес. симпоз. Л., 16—18 апреля 1968г. / Ин-т хим. силикат. Л.: Наука, 1969. С. 88—92.
3. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. // Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л., 1991. С. 128—135.
4. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: МГУ, 1967.
5. Колесова В. А. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 6, № 1. С. 38—44.
6. Аппен А. А. Химия стекла. 2-е изд., испр. Л.: Химия, 1974.

LEVITSKII I. A., GAILEVICH S. A., PRUTKINA N. I.

INFLUENCE OF Al_2O_3 ONTO STRUCTURAL PECULIARITIES OF GLASSES OF Na_2O -RO- B_2O_3 - SiO_2 SYSTEM

Summary

Ambiguous influence of Al_2O_3 onto structural peculiarities of glasses depended on Al_2O_3 content and kind of cation RO has been stated. Al_2O_3 (5-7.5wt%) promotes stabilization of vitrescence. Concentration of Al_2O_3 10 wt% is bounding: i. e. Al_2O_3 can exert both homogenizing action and to promote enhancing of phase separation in glasses.