

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ИК СПЕКТРЫ ГЛАЗУРЕЙ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ V_2O_3

Н.М. Бобкова*, И.А. Левицкий, С.А. Гайлевич

УДК 666.29:543.422.4

Белорусский государственный технологический университет,
220630, Минск, ул. Свердлова, 13а

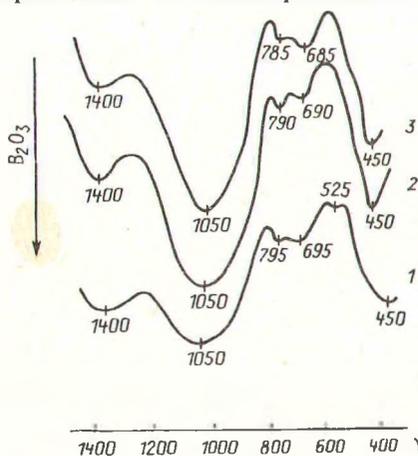
(Поступила 25 апреля 1995)

The infrared spectroscopic examination of glaze glasses with a low V_2O_3 content has showed that the boron ions are in two co-ordinational states, even when the $R_2O + RO$ sum sufficiently exceeds the sum $Al_2O_3 + V_2O_3$. The thermal treatment of the glasses causes a certain increase in the amount of four-coordinated boron.

Ключевые слова: стекло, ИК спектры, глазурь, термообработка, структурное состояние.

Фриттованные глазури для строительной керамики синтезируются, как правило, на основе алюмоборосиликатных систем. Практические составы глазурей для облицовочных и фасадных плиток содержат до 20—23 мас. % V_2O_3 [1—3]. Вводится V_2O_3 в шихту в виде борной кислоты H_3BO_3 или бора та кальция $CaO \cdot V_2O_3 \cdot nH_2O$. С учетом улетучивания V_2O_3 в процессе варки фритты количество V_2O_3 в шихте повышается на 12—15 %. В связи с чрезвычайной дефицитностью и высокой стоимостью борного сырья возникла необходимость существенного снижения содержания V_2O_3 в глазурях. Нами проведены исследования по получению глазурей для строительной керамики с содержанием V_2O_3 в пределах 9—15 мас. %.

Поскольку структурное состояние ионов бора в стеклах существенно влияет на варочную способность фритт и свойства глазурей, нами проведено ИК-спектроскопическое исследование экспериментальных



глазурей. При этом учитывался тот факт, что существует взаимное влияние ионов алюминия и бора на их структурное состояние в алюмоборосиликатных системах [4, 5].

На рис. 1 приведены ИК спектры поглощения стекол с различным содержанием V_2O_3 и Al_2O_3 при относительном постоянстве суммы

Рис. 1. ИК спектры стекол ($\Sigma R_2O + RO = 20$ мас. %, $\Sigma Al_2O_3 + V_2O_3 = 20$ мас. %); образцы Л-1 (1), 15 (2), 22 (3)

щелочных и щелочно-земельных оксидов, активно способствующих переводу ионов алюминия и бора в четверную координацию. Кроме того, в этих составах $\Sigma(R_2O + RO) \cong \Sigma(Al_2O_3 + V_2O_3)$.

На спектрах прослеживается наличие четко выраженных полос поглощения в области 1400 см^{-1} , $1050\text{--}1065\text{ см}^{-1}$, $785\text{--}795\text{ см}^{-1}$, 690 и 450 см^{-1} . Основная полоса поглощения $1050\text{--}1065\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям сравнительно высокополимеризованных групп из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, занимающих промежуточное положение между слоистыми и каркасными структурами. Такая высокая степень полимеризации кремнекислородных групп при содержании SiO_2 в глазурях порядка 50 мас. % возможна только в том случае, если в кремнекислородную сетку дополнительно встраиваются группы $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{BO}_4]$. Наличие групп $[\text{AlO}_4]$ подтверждается полосой поглощения $785\text{--}795\text{ см}^{-1}$. Очевидно, что ионы алюминия в опытных стеклах практически полностью находятся в четырехкоординированном состоянии.

Но с ионами бора ситуация несколько более сложная. Согласно [4], при значении $\Psi = \frac{R_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{B}_2\text{O}_3} = 1$, что наблюдается в данных стеклах,

ионы бора должны находиться в двух координационных состояниях — $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$.

Присутствие полосы поглощения в области 1400 см^{-1} подтверждает существование групп $[\text{BO}_3]$. Последние должны способствовать повышению плавкости глазурей и их растекаемости. Но наличие групп $[\text{BO}_4]$, очевидно, очень невелико, так как интенсивность полосы 1400 см^{-1} для $[\text{BO}_3]$ довольно значительна.

По поводу полосы поглощения 690 см^{-1} можно высказать предположение, что она также относится к связям Si—O—Si , но в качестве второго тона валентных колебаний. Она присутствует, например, в таких силикатах, как волластонит CaSiO_3 (680 см^{-1}) и дисиликат бария BaSi_2O_7 (700 см^{-1}) [6].

Ряд составов алюмоборосиликатных глазурей был синтезирован со значительным отличием в содержании CaO — от 6 до 27 мас.%, но при относительном постоянстве суммарного содержания $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 = 15\text{--}17$ мас.% (рис.2). В составах 33 и 35 (кривые 2 и 3)

коэффициент $\Psi = \frac{R_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{B}_2\text{O}_3}$

значительно больше единицы.

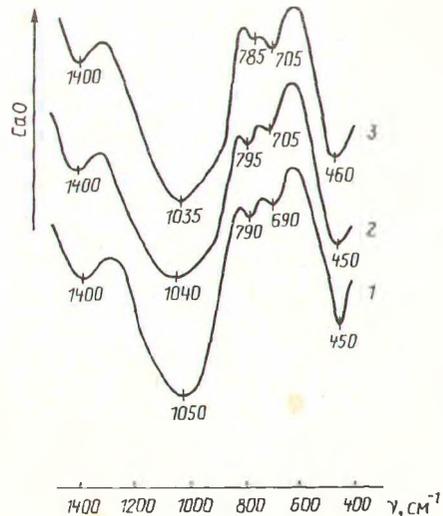
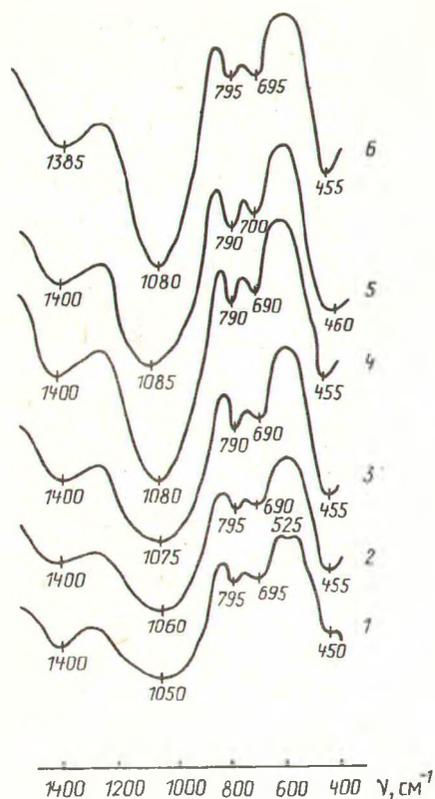


Рис. 2. ИК спектры стекол с различным содержанием CaO : 5 (1), 20 (2) и 25 мас.% (3)

Это должно было обеспечить полный перевод ионов алюминия и бора в четверную координацию. Однако этого не наблюдается. Как видно из рис. 2, полоса поглощения 1400 см^{-1} для $[\text{BO}_3]$ сохраняется во всех стеклах. Следовательно, полный перевод бора в четверную координацию не осуществляется. Хотя ион Ca^{2+} относится к относительно крупным катионам, все же и он не способен перевести весь бор в четверную координацию. Таким образом, в алюмоборосиликатных глазурях



даже при большом содержании R_2O и RO бор сохраняется в двух координационных состояниях. — $[BO_3]$ и $[BO_4]$.

Так как глазурные стекла подвергаются термообработке при обжиге керамики, представляет интерес проследить за структурными превращениями при изменении температуры термообработки. На рис. 3 приведены спектры стекла Л-1, подвергнутого термообработке в интервале температур 600—1050°C в течение 1 ч. Анализ этих спектров показывает, что с повышением температуры термообработки наблюдается постепенное увеличение степени полимеризации основных структурных группировок. Максимум основной полосы поглощения смещается с 1060 до

Рис. 3. ИК спектры стекла Л-1, термообработанного при $T = 600$ (2), 750 (3), 850 (4), 950 (5) и 1050°C (6); 1 — исходный образец

1085 cm^{-1} с ростом температуры термообработки. Так как ионы алюминия практически полностью находятся в четырехкоординированном состоянии, повышение степени полимеризации алюмокремнекислородных тетраэдров при термообработке может происходить только в результате перевода части трехкоординированного бора в четырехкоординированный. По-видимому, так оно и происходит, поскольку глубина максимума в области 1400 cm^{-1} (группы $[BO_3]$) несколько уменьшается или остается неизменной, хотя поглощение во всех остальных областях спектра при термообработке существенно возрастает за счет сужения полос поглощения в результате упорядочения структуры.

Таким образом, ИК-спектроскопическое исследование алюмосиликатных глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 показало, что ионы бора во всех стеклах остаются в двух координационных состояниях — $[BO_3]$ и $[BO_4]$. Даже при большом содержании щелочных и щелочно-земельных оксидов полного перехода ионов бора в четырехкоординированное состояние не происходит. Термообработка глазурных стекол способствует некоторому увеличению доли четырехкоординированного бора.

Список цитируемой литературы

1. И.И. Мороз. Технология строительной керамики, Киев (1972)
2. J.R. Taylor, A.C. Bull. Ceramic Glaze Technology. Pub., Pergamon Press (1986)
3. З.А. Носова. Циркониевые глазури, Москва (1973)
4. А.А. Аппен. Химия стекла, Ленинград (1970)
5. С.А. Янковская, Н.М. Бобкова, О.Г. Городецкая. Журн. прикл. химии, № 8 (1983) 1734
6. А.Н. Лазарев. Колебательные спектры и строение силикатов, Ленинград (1968)