

ДИСКУССИЯ

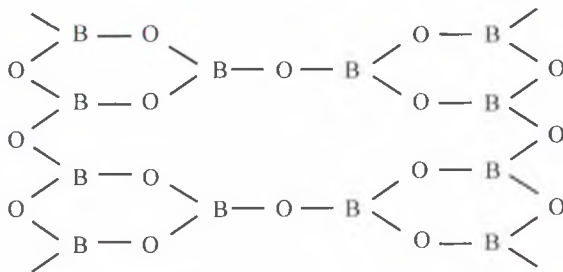
© Бобкова Н. М.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ДВОЙНЫХ БОРАТНЫХ СТЕКОЛ
И ИХ СТРОЕНИЕ*Белорусский государственный технологический университет,
Беларусь, 220050, Минск, ул. Свердлова, 13а*

Сделана попытка проанализировать возможные структурные преобразования в двойных боратных стеклах на основе сопоставления соответствующих диаграмм состояния и опубликованных данных по термическому расширению стекол.

Введение. Боратные стекла отличаются сложными зависимостями свойств от их состава. Интерпретация этих зависимостей с точки зрения структуры в различных работах носит крайне противоречивый характер и не всегда согласуется с экспериментальными данными [1, 2]. Как доказано многочисленными работами, начиная с работ Крог Му и Брэя [1, 2], Тарасова [3], структура стеклообразного B_2O_3 строится боксолевыми кольцами, каждое из которых состоит из трех треугольников $[BO_3]$, соединенных между собой общим атомом кислорода (рис. 1). Один атом кислорода, связывая два соседних боксолевых кольца, приводит к образованию существенно ослабленных межмолекулярных связей между ними. Кроме того, эти кольца формируют плоские сетки, связанные между собой слабыми ван-дер-ваальсовскими связями. Благодаря наличию слабых связей между структурными комплексами и плоскостными сетками оксид бора имеет гораздо более низкую температуру плавления ($450\text{ }^\circ\text{C}$), чем SiO_2 ($1728\text{ }^\circ\text{C}$), при высокой прочности связи $B-O$ (496 кДж/моль), сравнимой с прочностью связи $Si-O$ (444 кДж/моль).

Согласно [3], стеклообразный борный ангидрид представляет собой цепочечно-слоистые мотивы с атомами бора в трехкоординированном состоянии. Состав звена возникающей цепочечно-слоистой структуры отвечает стехиометрии B_6O_9 . Вся структуру можно разбить на единицы повторяемости $2B_2O_3$. При этом вполне

Рис. 1. Схема строения слоя из групп $[BO_3]$ в борном стекле.

вероятно образование донорно-акцепторных кислородных мостиков, которые поочередно сшивают подобные печечно-слоистые мотивы.

В работе [4] сделан вывод о том, что в случае стеклообразного борного ангидрида модели беспорядочной сетки, содержащей борксольные кольца, позволяют получить правильную величину плотности стеклообразного B_2O_3 , если предположить существование частично независимых взаимопроникающих сеток, т.е. связь между слоистыми структурами, очевидно, несколько более прочная, чем обеспечиваемая только ван-дер-ваальсовские связи.

Введение в боратное стекло оксидов щелочных (R_2O) и щелочноземельных (RO) металлов приводит к существенной перестройке структуры, обусловливаемой появлением четырехкоординированного бора [1, 3, 4], т.е. превращению треугольников и тетраэдры, причем доля четырехкоординированного бора N_4 от всех атомов бора проходит через максимум ($N_4 = 0.4 \div 0.5$), а затем уменьшается. Величина N_4 при отсутствии немостиковых атомов кислорода описывается уравнением [1]

$$N_4 = \frac{x}{1-x},$$

где x — мольная доля оксида-модификатора.

В кристаллических боратах, вероятно, возможен полный переход трехкоординированного бора в четырехкоординированный, например в соединении $SrO \cdot B_2O_3$ [5]. Но в стеклообразных стронциевых боратах значение N_4 определяется соотношением, указанным выше, вплоть до 33 мол. % SrO. Данные по термическому расширению стекол системы $SrO-B_2O_3$ также не подтверждают возможность полного перехода в стекле трехкоординированного бора в четырехкоординированный.

В последнее время появился ряд публикаций, в которых делаются попытки перенести данные, полученные при изучении кристаллических боратов, на стеклообразные. В частности, в [4] признается наличие в боратных стеклах таких надструктурных групп, как тетраборатная, дитриборатная, дипентаборатная, в которых связь между борксольными кольцами осуществляется в плоскостных сетках не через кислород, а через четырехкоординированный атом бора. Если считать доказанным, что борксольные кольца связываются между собой через кислород, то прогнозировать преобразование этих связей в связи колец через атом четырехкоординированного бора практически невозможно. Следовательно, перенос закономерности структуры кристаллических боратов на стеклообразные, с нашей точки зрения, неоправдан, что хорошо продемонстрировано на примере стронциевых боратов.

Согласно данным [1], количественный рост доли четырехкоординированного бора в системах $R_2O-B_2O_3$ (рис. 2) происходит с ростом содержания R_2O в стекле равномерно начиная с 1 мол. % R_2O вплоть до 30—40 мол. % R_2O (согласно кривым рис. 2 — до 42 % для Li_2O , 37 % для K_2O и 30 % для Cs_2O), после чего эта доля начинает снижаться. Характерно, что примерно такого же вида кривая получена согласно расчетным данным по составу [8].

Наши работы по щелочно-боросиликатным стеклам для глазурных фритт, например [9], также подтверждают тот факт, что полного перехода ионов бора из тройной в четверную координацию не происходит даже при значительном превышении соотношения $Na_2O / B_2O_3 = 1$. Этот же вывод сделан ранее и в работе [10] по исследованию пористых стекол в системе $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$.

Но при этом не находит объяснения тот факт, что на кривых зависимости термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) от содержания R_2O экстремумы (минимальные значения) отвечают содержанию 16—20 мол. % R_2O , а не 30—40 мол. %, в соответствии с ростом доли четырехкоординированного бора [11].

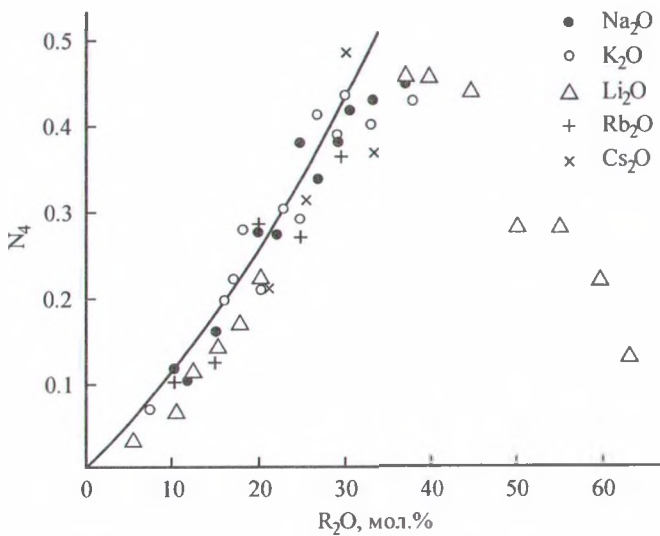


Рис. 2. Доля атомов бора в тетраэдрической координации N_4 в щелочных боратных стеклах [1].

В статье сделана попытка проанализировать возможные структурные преобразования в двойных боратных стеклах на основе сопоставления соответствующих диаграмм состояния и опубликованных данных по термическому расширению стекол. Экспериментальные значения величин термического расширения взяты из справочника по свойствам стекол и стеклообразующих расплавов [12].

Закономерности изменения кривых ликвидуса в боратных системах. Практически во всех неборатных системах в соответствии с законом Рауля—Вант-Гоффа происходит понижение температур ликвидуса при добавлении к одному компоненту второго (за исключением систем с твердыми растворами). Но боратные системы характеризуются резко выраженной особенностью и проявляют совершенно иную закономерность. Так, при добавлении к B_2O_3 оксидов R_2O и RO в соответствующих системах наблюдается резкое возрастание температур ликвидуса, в том числе в системах с областями стабильной ликвации (экспериментальные данные по [13]).

Для иллюстрации на рис. 3 представлены кривые ликвидуса в частях с высоким содержанием бора систем с оксидами Li_2O , K_2O , Na_2O . При температуре плавления чистого борного ангидрида $450^\circ C$ уже при введении 10 % R_2O температуры ликвидуса повышаются до $800\text{—}900^\circ C$. Боратные системы со щелочными оксидами не имеют областей стабильной ликвации, и лишь в системе $Li_2O\text{—}B_2O_3$ существует узкая область метастабильной ликвации в подликвидусной области [14], но в значительном удалении от температур ликвидуса.

Даже если учесть, что, согласно новым данным [15], в системе $Na_2O\text{—}B_2O_3$ при 5 мол. % Na_2O возможно образование эвтектики, то и в этом случае кривая ликвидуса при первых же добавках Na_2O идет вверх. Интересно отметить, что кривая ликвидуса, рассчитанная по уравнению Шредера—Ле-Шателье,

$$\ln x_a = \frac{-\Delta H}{T_a R} \left(\frac{T_a - T}{T} \right),$$

где ΔH — теплота плавления чистого B_2O_3 (23.03 кДж/моль), R — газовая постоянная, T_a — абсолютная температура плавления B_2O_3 , T — температура ликвиду-

са при содержании x_a мольных долей B_2O_3 в смеси, не противоречит закону Рауля—Вант-Гоффа и дает пониженные температур кривой ликвидуса для смесей $B_2O_3-R_2O$, хотя и крайне незначительное (рис. 3).

Во всех боратных системах с оксидами щелочноземельных металлов имеются обширные области стабильной ликвации, как правило обозначенные пунктиром. Но достаточно четко нанесены экспериментальные данные по температурам ликвидуса в областях ликвации. Так, в системе B_2O_3-MgO температура ликвидуса $1142^\circ C$ в областях ликвирующих составов $99.4-64\% B_2O_3$, в системе B_2O_3-CaO — соответственно $975^\circ C$ и $99.3-76.5\% B_2O_3$, в системе B_2O_3-SrO — соответственно $945^\circ C$ и $99.5-75.0\% B_2O_3$ и в системе B_2O_3-BaO — $878^\circ C$ и $99.5-75.0\% BaO$ [13].

Таким образом, температуры ликвидуса и в системах B_2O_3-RO значительно превышают температуру плавления чистого B_2O_3 .

Особенности положения кривых ликвидуса в двойных боратных системах позволяют предположить, что при первых добавках R_2O и RO к B_2O_3 в расплавах происходят резкие изменения в строении основных структурных групп, обусловленные активным формированием структурных комплексов нового типа.

Термическое расширение щелочно-боратных стекол. На рис. 4 показана зависимость ТКЛР натриевоборатных стекол от количества Na_2O , построенная по данным пяти авторов [12]. Все значения ТКЛР с небольшими отклонениями хорошо укладываются в общую закономерность: наблюдается резкое снижение ТКЛР от значений для чистого B_2O_3 (его значения, известные из литературы, находятся в пределах $143-156 \cdot 10^{-7} K^{-1}$) до ТКЛР стекла с содержанием $17-20$ мол. % Na_2O и

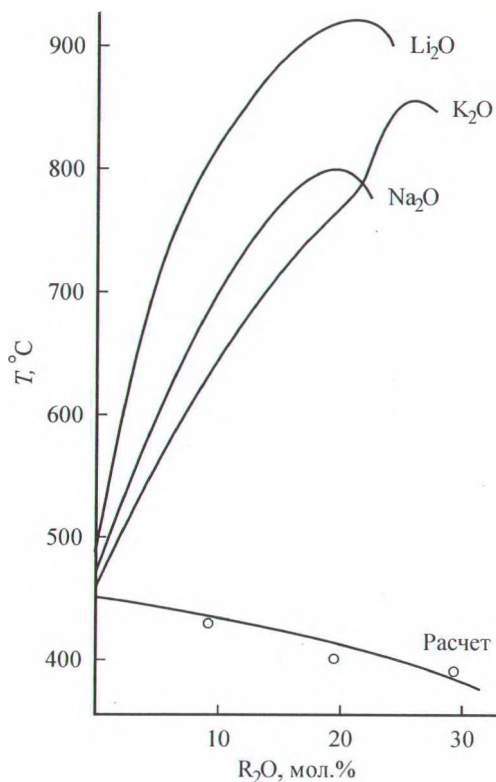


Рис. 3. Положение кривых ликвидуса в части с высоким содержанием бора щелочно-боратных систем.

Нижняя кривая — расчет по уравнению Шредера—Ле-Шателье

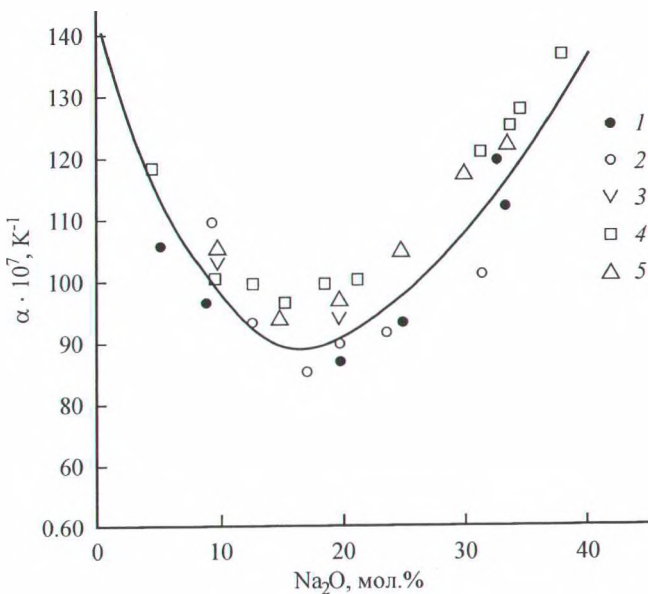


Рис. 4. Зависимость ТКЛР боратных стекол от содержания Na_2O .

1 — данные Grenet (15—100 °C), 2 — Gooding (0—120 °C), 3 — Moor, McMillan (50—150 °C), 4 — Скорняков (20—300 °C), 5 — Strimpl, Giess (20—360 °C) [12, с.126—127].

последующий рост ТКЛР почти до первоначальных значений для стекла с содержанием 40 мол.% Na_2O . Минимальные значения ТКЛР в этой системе $85\text{—}90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Такой же характер изменения ТКЛР проявляется и в системах $\text{B}_2\text{O}_3\text{—Li}_2\text{O}$, и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$ (рис. 5), хотя минимальные значения ТКЛР в области экстремумов иные: $60\text{—}70 \cdot 10^{-7}$ для Li_2O и $110\text{—}120 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для K_2O .

Для боратных систем с оксидами щелочноземельных металлов данные по ТКЛР очень ограничены, но построенные нами зависимости ТКЛР от состава по опубликованным данным [12] проявляют ту же характерную особенность, что и системы с оксидами щелочных металлов: резкое падение величин ТКЛР при увеличении содержания RO примерно до 20 мол. % и последующий рост этих значений с увеличением содержания RO до 35—36 мол. % (рис. 6).

Общий характер закономерностей четко виден на рис. 7, объединяющем данные по стеклам с оксидами R_2O и RO . Из рисунка видно, что в системах $\text{B}_2\text{O}_3\text{—R}_2\text{O}$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{—RO}$ идут аналогичные структурные изменения в стеклах при переходе от чистого стеклообразного борного ангидрида к стеклам на основе двойных боратных систем. Во всех случаях экстремумы на концентрационных кривых ТКЛР приходятся на область вблизи 20 мол. % содержания R_2O . Минимальные значения ТКЛР в области экстремума имеют стекла, содержащие щелочноземельные оксиды, а также стекла, содержащие Li_2O . В общем случае минимальные значения ТКЛР строго согласуются с величинами ионного потенциала катионов.

Для стекол с оксидами других двухвалентных металлов имеются лишь данные для свинецсодержащих стекол (рис. 8). Здесь также наблюдается экстремум на кривой «состав—ТКЛР», но в области содержания 30—35 мол. % PbO , т.е. по сравнению с вышеописанными стеклами он смещен в сторону больших концентраций вводимого оксида.

На фоне этих закономерностей совершенно иной характер носит концентрационная зависимость ТКЛР для борокремнеземистых стекол (рис. 9): примерно от 0 до 50 мол. % SiO_2 зависимость прямолинейная, очевидно, обусловленная свойствами

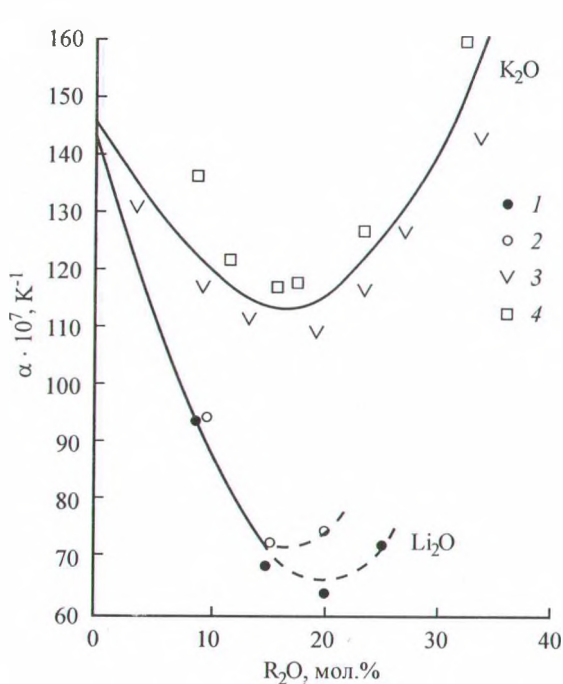


Рис. 5. Зависимость ТКЛР боратных стекол от содержания K_2O и Li_2O .

1 и 3 — данные Grenet (15—100 °C), 2 — Moor, McMillan (50—150 °C), 4 — Poch (20—200 °C) [12, с. 98, 99, 178].

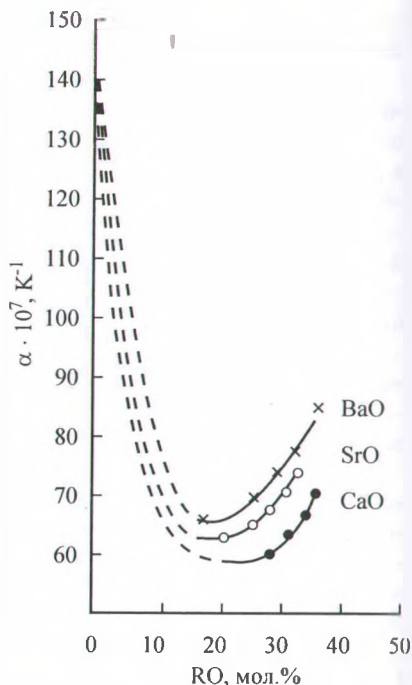


Рис. 6. Зависимость ТКЛР боратных стекол от содержания RO по данным Shermes (20—100 °C) [12, с. 220, 250].

борокислородной основой, а свыше 50 мол. % SiO_2 — также прямолинейная, но с другим наклоном прямой — зависимость, обусловленная свойствами кремнекислородной основы. Практически такого типа кривая приведена для борокремнеземистых стекол в [11, с. 115].

Такой характер зависимости в системе B_2O_3 — SiO_2 обусловлен тем, что, согласно А.А.Аппену [16], структурное состояние бора в двухкомпонентных борокремнеземных стеклах остается тем же, что и в чисто боратных, так как парциальные свойства борного ангидрида остаются теми же.

Анализ возможных структурных преобразований в боратных стеклах на основе данных ТКЛР и кривых ликвидуса. В первую очередь обращает на себя внимание резкий подъем температур ликвидуса с введением в борный ангидрид щелочных оксидов и столь же резкое при этом снижение значений ТКЛР. Это свидетельствует о том, что при первых же добавках оксидов R_2O и RO происходит активная замена в первую очередь наиболее слабых, в частности ван-дер-ваальсовских связей между плоскостями, на более сильные. Таким связующим звеном выступает четырехкоординированный бор, постепенно образующийся в каждом из трехчленных колец из $[BO_3]$. В этом случае два тетраэдра $[BO_4]$ двух соседних слоев соединяются через общую вершину. Это приводит к тотальному упрочнению структуры боратной основы за счет трехмерного сшивания плоскостных сеток. Поскольку два четырехкоординированных бора соединяются через общую вершину, то введение дополнительно одного иона кислорода с R_2O или RO обеспечивает появление сразу двух групп $[BO_4]$. В связи с этим процесс трехмерного сшивания идет чрезвычайно активно, вызывая резкое возрастание температуры плавления и снижение значений ТКЛР [3].

Рис. 7. Сопоставление зависимостей ТКЛР для боратных стекол с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов.

В скобках указаны величины ионного потенциала катионов.

Постепенно формируется структура, состоящая из структурных групп каркасного типа с сохранением борксольных колец в слоях наподобие каркасной структуры многокремнезистых силикатных стекол, слагающейся из шестичленных колец. Максимальная степень подобия структур боратных и силикатных стекол достигается при содержании около 20 мол.% R_2O (RO). Подтверждением этому служат близкие значения ТКЛР силикатных и боратных двойных стекол в области 18—20 мол.%.

Вместе с тем с учетом последовательного увеличения доли четырехкоординированного бора вплоть до 0.4—0.5 от общего содержания атомов бора (по данным Брэя) очевидно, что экстремумы на кривых ТКЛР при содержании 18—20 мол.% R_2O (RO) можно объяснить только последующим разрушением крупных структурных комплексов и увеличением их подвижности за счет разрывов связей в слоях, идущим параллельно с ростом количества групп $[BO_4]$.

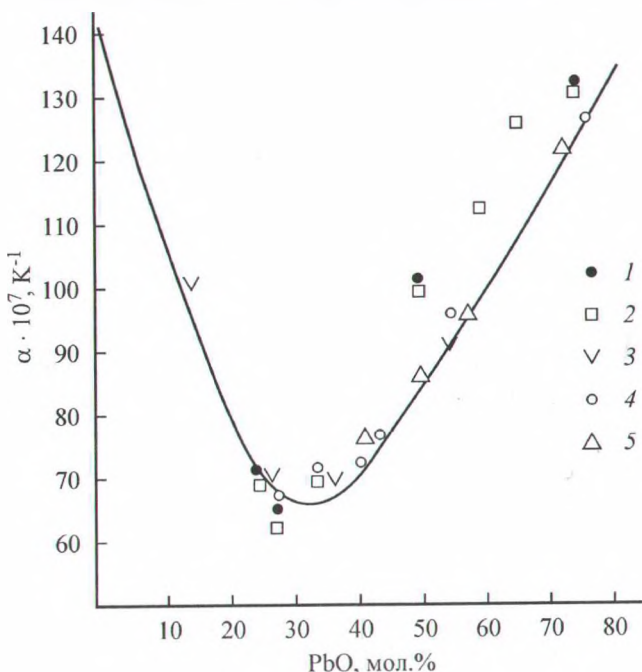
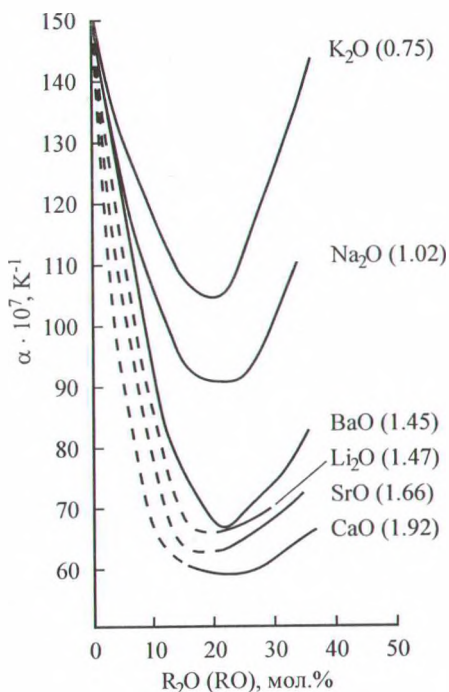


Рис. 8. ТКЛР боросвинцовых стекол.

1 — по данным Grenet (15—100 °C), 2 — Samsoen (0—250 °C), 3 — Geller, Bunting (20—250 °C), 4 — Dale, Stanworth (0—200 °C), 5 — Umbria (интервал не указан) [12, с. 281, 282].

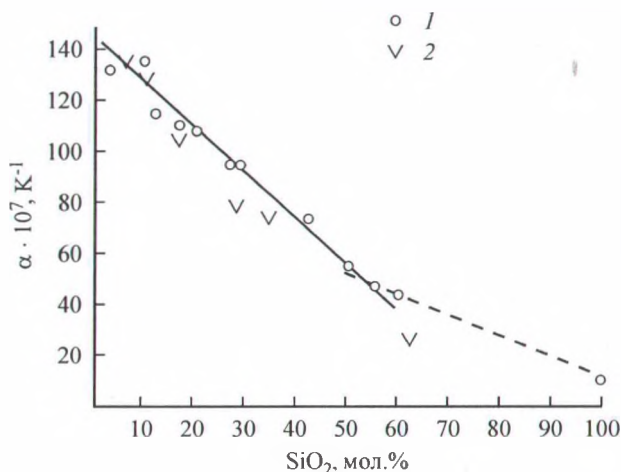


Рис. 9. ТКЛР борокремнеземистых стекол.

1 — по данным Cousen, Turner (100—200 °С), 2 — Мазуриц (100—200 °С) [12, с. 382, 383].

По нашему мнению, при повышении содержания R_2O (RO) свыше 18—20 мол. % у каждого из боросольных колец появляется вторая группа $[BO_4]$. Расположенные рядом в одном кольце группы $[BO_4]$ испытывают значительные силы отталкивания между ними из-за очень высокого значения ионного потенциала катионов бора. При повышении содержания R_2O (RO) выше 20—25 % количество вновь появляющихся групп $[BO_4]$ начинает отставать от прямой пропорциональной зависимости от содержания R_2O (RO), и часть кислорода, вносимого R_2O (RO), идет на деполимеризацию структурной сетки, но не между слоями, а внутри слоев с образованием немостиковых кислородов и появлением цепочечных структур. Благодаря этому структура, состоящая из крупных комплексов каркасного типа (при содержании оксидов R_2O (RO) выше 20—25 %), постепенно дробится и приближается к структуре диборатного или дисиликатного типа с частичным образованием дитриборатных групп с немостиковым кислородом. В результате значения ТКЛР двойных боратных стекол в области концентраций 30—34 мол. % R_2O становятся сравнимыми с ТКЛР щелочных силикатных стекол дисиликатного состава (см. таблицу). Предположение о том, что несмотря на рост числа групп $[BO_4]$ при содержании R_2O выше 20 мол. % идет последовательное разрушение связей в слоях и соответственно переход крупных комплексов каркасного типа в менее полимеризованные, подтверждается и данными по вязкости [17]. Так, температурные изокомы вязкости T_{12} в натриевоборатных стеклах вначале растут (до ≈ 20 мол. % Na_2O), а затем наступает замедление роста и спад. Таким образом, при содержании около 20 % Na_2O прекращается укрупнение структурных комплексов и начинается их разукрупнение с увеличением подвижности.

Сравнительные данные по ТКЛР двойных боратных и силикатных стекол

Система	Содержание R_2O , мол. %	Значение ТКЛР, $\times 10^7 K^{-1}$	Температурный интервал, °С	Литературная ссылка [12]
$K_2O-B_2O_3$	19.8	117.5	20—360	Green [с. 177]
K_2O-SiO_2	20.0	116.6	20—100	Шмидт [с. 308]
$K_2O-B_2O_3$	33.4	160.3	15—100	Green [с. 177]
K_2O-SiO_2	31.1	158.2	20—100	Shermer [с. 308]
$Na_2O-B_2O_3$	20.0	95.9	50—150	Moor, McMillan [с. 127]
Na_2O-SiO_2	19.5	93.5	20	Jagdt [с. 218]
$Na_2O-B_2O_3$	33.8	126.9	20—300	Скорняков [с. 127]
Na_2O-SiO_2	33.3	129.7	20	Jagdt [с. 218]

Представленная схема структурных преобразований в боратных стеклах несколько отличается от положений, высказанных автором [3], согласно которым при повышении содержания R_2O от 25 до 33.3 % возникают неструктурирующие донорно-акцепторные связи с одновалентным кислородом, с чем очень трудно согласиться.

В борокремнеземистой системе отсутствуют условия для перевода бора из тройной координации в четверную, поэтому при увеличении содержания SiO_2 идет плавный переход значений ТКЛР от боратного к чисто кремнеземистому стеклу с незначительным изломом кривой ТКЛР при 50 мол. % SiO_2 .

Заключение. Анализ закономерностей изменения кривых ликвидуса в двойных боратных системах и значений ТКЛР двойных боратных стекол приводит к выводу, что количественный рост доли четырехкоординированного бора обеспечивает трехмерное сшивание плоскостных сеток из $[BO_3]$ только при содержании до 20—25 мол.% R_2O (RO). При дальнейшем увеличении количества R_2O (RO) до 30—40 мол.% наряду с появлением новых групп $[BO_4]$ идет процесс разукрупнения сформировавшихся комплексов каркасного типа в менее полимеризованные комплексы за счет появления немостиковых кислородов между группами $[BO_3]$. Структуры боратных и силикатных стекол, очевидно, становятся подобными друг другу при содержании ≈ 20 и 33 мол. % R_2O (RO) прежде всего по степени сложности структурных комплексов и их подвижности, что подтверждается близкими значениями ТКЛР соответствующих стекол.

Список литературы

1. Брэй Ф. Д. Исследование структуры стекла методом ядерного магнитного резонанса // Стеклообразное состояние. М.; Л.: Наука, 1965. С. 237—251.
2. Krogh-Moe J. The structure of vitreous and liquid boron oxide // J. Non-Crystalline Solids. 1969. V. 1. N 3. P. 269—284.
3. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979. 225 с.
4. Райт А., Синклер Р., Гримли Д. и др. Боратные стекла, надструктурные группы и теория беспорядочной сетки // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 4. С. 364—383.
5. Krogh-Moe J. Crystal structure of strontium diborate // Naturc. 1965. V. 206. N 4984. P. 613.
6. Немилос С. В. Вязкость боратных стеклообразующих расплавов: особенности тетраэдра BO_4 как кинстической единицы // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 1. С. 3—42.
7. Клюев В. П., Певзнер Б. З. Влияние оксидов алюминия на тепловое прошлое и вязкость барисвоборатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 4. С. 532—545.
8. Привень А. И. Оценка доли четырехкоординированного бора в оксидных стеклах по составу // Физ. и хим. стекла. 2000. Т. 26. № 5. С. 631—652.
9. Бобкова Н. М., Левицкий И. А., Гайлевич С. А. ИК спектры глазурей с пониженным содержанием B_2O_3 // Ж. прикл. спект. 1996. Т. 63. № 5. С. 870—872.
10. Жданов С. П. Строение пористых стекол и структурные превращения в натрисвоборосиликатных стеклах. Автореферат докт. дисс. Л.: ИХС АН СССР, 1959.
11. Мазурин О. В., Тотеш А. С., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Тепловое расширение стекол. Л.: Наука, 1969. 141 с.
12. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Л.: Наука, 1973. Т. 1; 1975. Т. 2.
13. Диаграммы состояния силикатных систем / Под ред. В. П. Барзаковского. Справочник. Т. 1. М., Л.: Наука, 1965.
14. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла. Структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991. 116 с.
15. Голубков В. В., Шахматкин Б. А. Особенности температурной зависимости интенсивности РМУ в оксидных системах при температурах ликвидуса // Физ. и хим. стекла. 1999. Т. 25. № 4. С. 444—452.
16. Анпен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 350 с.
17. Столяр С. В., Клюев В. П., Булаева А. В. Вязкость и тепловое расширение натрисвоборатных стекол в интервале стеклования // Физ. и хим. стекла. 1984. Т. 10. № 4. С. 447—454.