

УДК 666.11.01:666.26

И. А. ЛЕВИЦКИЙ, И. С. ШИМЧИК

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ

*Белорусский государственный технологический университет**(Поступила в редакцию 15.07.2003)*

Основу всех наиболее распространенных стекловидных покрытий составляют боросиликатные стекла, содержащие в своем составе B_2O_3 от 5 до 30% (здесь и далее по тексту указано массовое содержание). Практический интерес к исследуемым стеклам обусловлен также их использованием в производстве полых стеклянных микросфер, эмалевых покрытий, глушенных стекол и др.

Многие ученые изучали влияние CaO на свойства натрийборосиликатных стекол, который обеспечивает широкий диапазон изменения их характеристик [1–6].

В данной работе исследования проводили в системе $10\text{Na}_2\text{O}-x\text{CaO}-15\text{B}_2\text{O}_3-(y-x)\text{SiO}_2$. Количество CaO (x) изменялось от 5 до 30% с шагом 5% с введением его взамен SiO_2 . Количество SiO_2 (y) изменялось от 45 до 70%. Процесс варки стекол осуществляли в пределах температур 1400–1450 °С. Как показало наблюдение варочных и выработочных свойств стекол, исследуемые составы технологичны. При содержании CaO в их составе в количестве 5–10% стекла прозрачны, увеличение CaO до 15% приводит к их опалесценции. Область глушенных стекол наблюдается при содержании CaO 20–30%.

Изучение кристаллизационной способности стекол выявило, что для составов, содержащих CaO в количестве 5–10%, в области температур 840–875 °С наблюдается опалесценция. Для всех изученных стекол в интервале температур от 875 до 1050 °С характерно наличие поверхностной корки.

Электронно-микроскопические исследования опаловых и глушенных стекол показали ликвационную природу их фазового разделения. Это подтверждают также данные рентгенофазового анализа, в соответствии с которыми все исследуемые опаловые и глушенные стекла рентгеноаморфны. Наблюдаемая ликвация в большинстве случаев капельная. Располагаясь равномерно в матрице и отделяясь друг от друга прослойками стеклофазы, капли имеют размер от 0,2 до 1 мкм. Также исследование опалесцирующих стекол, термообработанных при температуре 800 °С с выдержкой в течение 1 ч, подтвердило их преимущественно ликвационную структуру, изменяющуюся от капельной к двухкаркасной. Установлено, что с ростом содержания CaO свыше 20% усиливается ликвационное разделение, увеличивается размер капель и их количество в единице объема.

Особенностью фазового разделения в исследуемых стеклах является следующее. Размеры более крупных областей неоднородностей, образовавшихся в результате первичного расслаивания, растут с увеличением продолжительности прогрева при 800 °С, размеры мелких капель при этом изменяются в меньшей степени. Дополнительное прогревание образцов при более низкой температуре способствует увеличению размеров вторичных капель без заметного изменения размеров первичных капель.

Локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава с помощью электронного микроанализатора «Camebax» фирмы Сатеса (Франция) [1] использовали для определения состава фаз ликвирующих стекол. Для исследований ликвирующих составов производили выращивание капли размером более 2–2,5 мкм путем длительной термообработки стекол, составляющей 24 ч при температуре 750–800 °С. Установлено, что при содержании CaO в количестве от 10 до 20% матрица исследованных стекол обогащена SiO_2 , в каплях сосредото-

чены CaO, Na₂O и, очевидно, B₂O₃. В стеклах, содержащих более 20% CaO, матрицу формирует фаза, обогащенная B₂O₃, CaO и Na₂O, а SiO₂ сосредоточен преимущественно в капельной фазе. Таким образом, с повышением содержания оксида-модификатора CaO наблюдается инверсия ликвационных фаз при переходе от высококремнеземистых стекол к низкокремнеземистым.

При исследовании методом ЭПР кальцийсодержащих стекол установлено, что с увеличением объема фазы, обогащенной кремнеземом, растет интенсивность спектра трехкоординированного бора. С повышением объема фазы, обогащенной B₂O₃, CaO и Na₂O, бор находится в четверной координации. В прозрачных стеклах, находящихся за пределами области ликвации, преобладает трехкоординированный бор.

Исследование структуры кальцийсодержащих боросиликатных стекол методом инфракрасной спектроскопии позволили выявить присутствие следующих структурных группировок: [SiO₄], [BO₃] и [BO₄] [7, 8]. Установлено, что CaO оказывает значительное влияние на степень полимеризации анионного каркаса. При уменьшении концентрации CaO в стеклах от 25 до 5% увеличивается степень полимеризации основных структурных группировок, что обеспечивает переход от цепочечных и слоистых к каркасным мотивам структурных групп. Оксид кальция ведет себя как катион-модификатор, способствующий разрыву связей Si—O—Si. В стеклах исследуемой системы он также влияет, очевидно, на координационный переход [BO₃] в [BO₄]. Слабо удерживая свой кислород, CaO удовлетворяет координационные требования бора.

Для более полного исследования структуры стекол сняты ИК-спектры продуктов их термообработки. Анализ ИК-спектров исходных и обработанных стекол в интервале температур 600—950 °С позволяет сделать вывод, что с увеличением температуры термообработки происходит рост количества трехкоординированного бора, что хорошо согласуется с данными электронно-микроскопического исследования, свидетельствующими об усилении при этом фазового ликвационного разделения.

При анализе зависимости физико-химических свойств от состава вследствие ликвации некоторых стекол необходимо учитывать существование в стекле двух стекловидных фаз, а результаты следует интерпретировать, основываясь на зависимости свойств двухфазных систем от составляющих их фаз.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) представляет собой одно из важнейших эксплуатационных свойств стекол. Экспериментальные значения ТКЛР исследуемых стекол находятся в интервале от $52 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ до $74 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и возрастают с увеличением содержания CaO. При сравнении данных теоретического расчета ТКЛР и результатов его измерения установлено, что значения не совпадают.

На рис. 1 отчетливо фиксируются два перегиба на кривой зависимости ТКЛР от содержания CaO, измеренного экспериментально, в то время как зависимость теоретически рассчитанного ТКЛР представляет собой прямую линию. Перегибы для экспериментальных значений термического расширения фиксируются при содержании CaO 15—20%. Это можно объяснить исходя из того, что при капельной ликвации основной вклад в ТКЛР вносит матрица, а замкнутые включения играют значительно меньшую роль. При содержании CaO больше 20% матрицу формирует фаза, обогащенная B₂O₃, CaO и Na₂O. Для высококремнеземистой матрицы, наоборот, характерны невысокие значения ТКЛР. Наличие перегибов можно объяснить инверсией фаз. Значения измеренного ТКЛР во всех случаях значительно меньше расчетных.

Температура начала размягчения (Тн. р.) определяется структурой стекла, количеством немостиковых связей решетки, силой связи катион-анион и является одной из важнейших характеристик прочности его структуры.

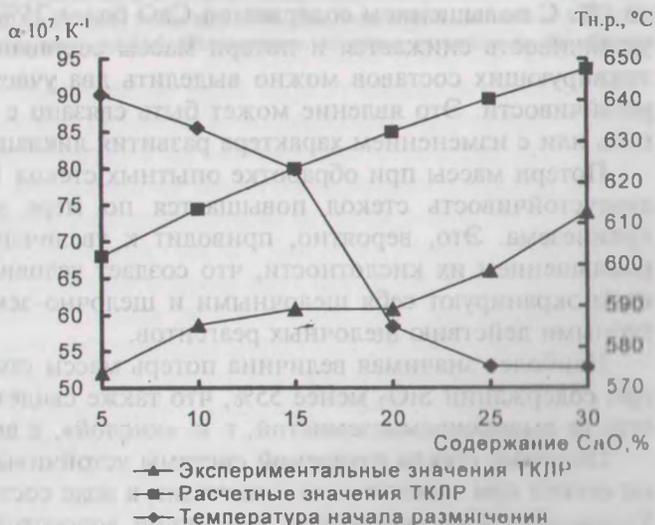


Рис. 1. Зависимость расчетных и экспериментальных значений ТКЛР и температуры начала размягчения от содержания CaO

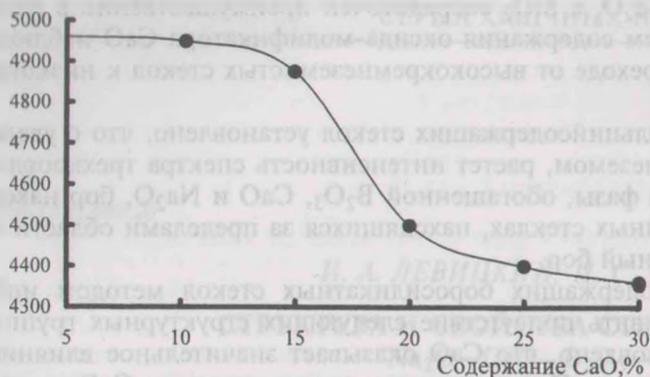


Рис. 2. Микротвердость опытных стекол в зависимости от содержания CaO

с кислородом в этой фазе выше, чем в обогащенной бором, куда входит основное количество Ca^{+2} и Na^{+} , имеющих более низкие значения силы единичной связи катион-анион кислорода, чем Si^{+4} и B^{+3} [9].

Микротвердость (H) стекол является сложной функцией их химического состава. Наряду с этим на величину микротвердости влияет структурное состояние стекла, характер связей, реализованных в процессе его синтеза. Для изученных составов микротвердость изменяется в пределах 4950—4380 МПа. Зависимость микротвердости стекол от содержания CaO представлена на рис. 2.

Анализируя рис. 2, можно выделить две области составов: с более высокой микротвердостью, где изменение ее значений идет постепенно уменьшаясь с увеличением количества CaO, и с более низкой микротвердостью, где изменение ее от состава идет плавно. Между двумя этими областями наблюдается перегиб, соответствующий содержанию CaO 15—20%. Более высокая микротвердость присуща стеклам с высококремнеземистой матрицей, более низкая — с матрицей, обогащенной V_2O_3 , Na_2O , CaO. Такое распределение значений микротвердости в рассматриваемом разрезе вполне естественно, поскольку в высококремнеземистой фазе ионы связаны более прочными связями, а в фазе, обогащенной V_2O_3 , прочность связей значительно меньше из-за большого количества катионов Ca^{+2} и Na^{+} .

Химическая устойчивость стекол является одним из свойств, позволяющим получать некоторые сведения об их структуре. Определение химической устойчивости опытных стекол производили по отношению к 1н HCl, 1н NaOH и H_2O .

Потери массы при обработке исследованных стекол 1н HCl показывают, что все неликвирующие стекла системы устойчивы к действию 1н HCl и потери массы их составляют около 1%. С повышением содержания CaO более 25% и снижением количества SiO_2 их кислотоустойчивость снижается и потери массы составляют около 1,7%. Таким образом, в области ликвирующих составов можно выделить два участка с различными свойствами по кислотоустойчивости. Это явление может быть связано с изменением состава фаз — матрицы и капель или с изменением характера развития ликвации — капельной и непрерывной.

Потери массы при обработке опытных стекол 1н NaOH составляют от 0,16 до 1,83%. Щелочеустойчивость стекол повышается по мере увеличения содержания CaO и снижения кремнезема. Это, вероятно, приводит к увеличению общей щелочности составов стекол и уменьшению их кислотности, что создает условия, при которых кремнекислородные тетраэдры экранируют себя щелочными и щелочно-земельными ионами и становятся менее доступными действию щелочных реагентов.

Наиболее значимая величина потерь массы стекол отличается для ликвирующих составов при содержании SiO_2 менее 55%, что также свидетельствует о том, что состав матрицы меняется от высококремнеземистой, т. е. «кислой», к высококальциевой — «основной».

Опытные стекла изучаемой системы устойчивы также против действия воды. Потери массы стекол при одночасовом кипячении в воде составляют в большинстве случаев 0,5—0,025%. Установить закономерности изменения водоустойчивости в зависимости от состава стекла весьма затруднительно вследствие того, что ошибка эксперимента примерно одного порядка с результатами определения.

Для ликвирующих стекол исследуемой системы температура начала размягчения лежит в пределах 575—585 °С. Как видно из рис. 1, на кривой зависимости T_n р. от состава наблюдается перегиб. При содержании CaO 15% и менее стекла имеют более высокую температуру начала размягчения, чем составы с содержанием CaO 20% и более.

Как уже отмечалось, в составах, содержащих 15% CaO, высококремнеземистая фаза формирует матрицу. Этим и объясняется более высокая температура начала размягчения этих стекол, так как силы связи катионов

Плотность стекол зависит от вида входящих в их состав оксидов, от рода связи между ними, упорядоченности структурной сетки, плотности упаковки структурных элементов и т. д.

На рис. 3 представлена зависимость плотности исследованных стекол от их состава. Как и предполагалось, кривая этой зависимости обладает положительной кривизной. Наблюдается некоторое увеличение плотности с повышением количества четырехкоординированного бора в составе стекол изучаемой системы.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить четкую зависимость физико-химических свойств изученных стекол от их структуры. Прозрачные стекла изученной области предлагается использовать в качестве основы для получения полых стеклянных микросфер вследствие высоких физико-химических характеристик их свойств (микротвердость, химическая устойчивость, ТКЛР и др.).

$\rho \cdot 10^{-3}, \text{ кг/м}^3$

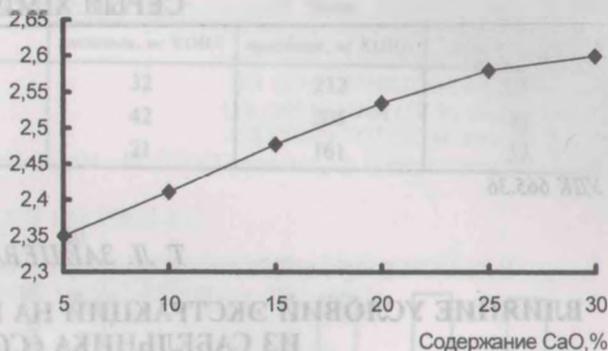


Рис. 3. Зависимость плотности стекол от содержания CaO

Литература

1. Левицкий И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. Мн.: БГТУ, 1999.
2. Бобкова Н. М., Степанчук А. А. // Физика и химия стекла. 1988. Т. 14, № 5. С. 680—685.
3. Бобкова Н. М., Степанчук А. А. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1983, № 6. С. 54—56.
4. Мазурин О. В., Роскова Г. П., Аверьянов В. И., Антропова Т. В. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
5. Андреев Н. С., Мазурин Н. В., Порай-Кошиц Е. А. и др. Явление ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974.
6. Варшал Б. Г., Гойхман В. Ю., Мирских А. А. и др. // Физика и химия стекла. 1981. Т. 7, № 3. С. 297—304.
7. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. М.: ГУ, 1967.
8. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968.
9. Аппен А. А. Химия стекла: 2-ое изд., испр. Л.: Химия, 1974.

LEVITSKII I. A., SHIMCHIK I. S.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF GLASSES OF $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ SYSTEM

Summary

Results of a complex study of $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system have been presented. Influence of CaO introduced to the system instead of SiO_2 in a quantity of mass from 5 up to 30 wt% (with step 5%) has been stated. Influence of CaO to melting, crystallizing and physical-chemical properties has been studied. Phenomenon of phase inversion in the obtained glasses is supposed.