

М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
В.Г. Лугин, директор Центра ФХМИ, канд. техн. наук;
А.Г. Сидоревич, магистрант (БГТУ, г. Минск)

СТРУКТУРНАЯ РОЛЬ ЖЕЛЕЗА В ЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМО- И БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Изучение железосодержащих стекол привлекательно с точки зрения получения на их основе эмалевых композиций, облицовочных материалов, а также стекол с особым комплексом магнитных, электрических и оптических свойств.

При добавлении Fe_2O_3 в состав щелочных боро- и алюмосиликатных стекол в зависимости от его общего содержания и распределения между двух- и трехвалентными формами происходит перераспределение ионов щелочных металлов между структурными позициями, что приводит к изменению координационного состояния ионов бора и алюминия, а также степени полимеризации структурной сетки стекла.

Катионы в стеклах способны создавать тетраэдрические координационные группы, когда соотношение радиусов катиона и аниона находится в пределах 0,225–0,414, и октаэдрические группы, когда оно расположено в пределах 0,414–0,645. По убывающей способности образовывать тетраэдрическую координацию в стеклах вышеперечисленные катионы можно расположить в следующей последовательности: $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{B}^{3+}$.

Целью работы является изучение поведения оксида железа в структуре натриевых боро- и алюмосиликатных стекол.

Условием участия катионов Fe^{3+} в стеклообразовании является соблюдение соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1$. При этом ионы Na^+ , обладающие слабым силовым полем, легко отдают анионы кислорода на построение групп $[\text{FeO}_4]$, участвующих в формировании структурной сетки.

Синтез стекол проводился в газовой пламенной печи периодического действия при максимальной температуре 1470 ± 20 °С с выдержкой при ней 1 ч. Отжиг стекол осуществлялся в муфельной печи при температуре 570 ± 5 °С.

По результатам изучения варочно-выработочных свойств установлено, что стекла, включающие 12,5–15,0 мол. % Fe_2O_3 , характеризуются наличием кристаллических включений, свидетельствующих об их склонности к фазовому разделению в процессе выработки. По результатам электронной микроскопии в образцах стекол присутствуют кристаллы игольчатой формы размером порядка 5–15 мкм.

По результатам градиентной кристаллизации установлено, что минимальной склонностью к кристаллизации обладают боросиликат-

ные стекла, включающие до 10 мол.% Fe_2O_3 , и алюмосиликатные стекла, содержащие в своем составе до 7,5 мол.% Fe_2O_3 . При этом боросиликатные стекла, модифицированные Fe_2O_3 , характеризуются большей устойчивостью стеклообразного состояния, чем аналогичные железосодержащие стекла на алюмосиликатной основе.

Склонность указанных материалов к кристаллизации подтверждается данными дифференциально-сканирующей калориметрии. Для боросиликатного стекла с содержанием 15 мол. % Fe_2O_3 наблюдается экзоэффект в интервале 700–800 °С, свидетельствующий об интенсивном характере кристаллизации, и эндоэффект в интервале 840–940 °С, обусловленный, по-видимому, растворением образовавшихся кристаллов. Для алюмосиликатного стекла с содержанием 15 мол. % Fe_2O_3 характерно наличие также экзоэффекта, но в более широком интервале, составляющем 650–800 °С.

Структурное состояние железа в стеклах было изучено методами инфракрасной и рамановской спектроскопии.

В ИК-спектрах всех стекол присутствуют полосы пропускания с максимумами в областях 440–460, 690–710, 775–785, 785–800, 900–1200 и 1350–1400 см^{-1} .

ИК-полосы около 440–460 и 1050–1090 см^{-1} обусловлены деформационными и асимметричными валентными колебаниями связей Si-O-Si в сложных силикатных анионах, и их интенсивность в спектрах определяется долей оксида SiO_2 в составе стекла. Замена SiO_2 на Fe_2O_3 отражается на положении основной полосы поглощения, характерной для тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, смещение которой от 1010 до 980 см^{-1} , вероятно, есть следствие деполимеризации кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ и образования связей мостикового типа $\text{Fe}^{+3}-(\text{O-Si})$. Это подтверждает полоса поглощения в области 530–550 см^{-1} , которая относится к связям $\text{Me}^{+3}-(\text{O-Si})$, где трехвалентные ионы находятся в тетраэдрическом окружении по кислороду, а ее частота зависит от расстояния $\text{Me}^{+3}-(\text{O-Si})$.

Полоса в области 760–800 см^{-1} относится к кольцевым мотивам, состоящим из тетраэдров $[\text{SiO}_4]$. С увеличением количества Fe_2O_3 , вводимого взамен SiO_2 , уменьшается доля кольцевых структурных мотивов, состоящих из $[\text{SiO}_4]$ тетраэдров, т.е. наблюдается более глубокая полимеризация структуры стекла. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности полосы в области 760–800 см^{-1} .

Полоса в области 1350–1400 см^{-1} связана с валентными колебаниями связи B-O в составе треугольников $[\text{BO}_3]$, и изменение их интенсивности отражает изменение доли трехкоординированного бора в структуре стекол.

С увеличением содержания оксида железа, вводимого взамен SiO_2

в количестве 2,5–15,0 мол. %, в структуре алюмосиликатных стекол наблюдается аналогичная закономерность. Особенность состоит в менее выраженной полосе поглощения при 530–550 см⁻¹, что указывает на наличие незначительной доли тетраэдрических группировок [FeO₄] в структуре стекла.

В случае рамановской спектроскопии полосы отражения в высокочастотной области (1000–1200 см⁻¹) указывают на степень связности кремнекислородной составляющей структурного каркаса опытных стекол. Данная полоса связана с проявлением валентных колебаний немоستيковых связей Si–O в структурных единицах Q3, Q2 и Q1. Так, полоса при 1060 см⁻¹, точнее ее плечо, характеризует наличие кремнекислородных тетраэдров с 4 мостиковыми атомами кислорода (Q4), а в области 950–980 см⁻¹ – тетраэдров [SiO₄], в котором присутствует 3 мостиковых атома кислорода (Q3). Видимо, кремнекислородная составляющая характеризуется незначительным числом структурных разрывов. С повышением содержания оксида железа пик данной полосы смещается в область низких частот до значений 900–920 см⁻¹, что свидетельствует о глубокой деполимеризации кремнекислородной составляющей структурного каркаса и вероятном формировании в структуре стекла тетраэдров Q2 и Q1.

Приведенные спектры для алюмосиликатных стекол, содержащих Fe₂O₃ в количестве 2,5–15,0 мол.%, имеют некоторые отличия от подобных для стекол боросиликатных составов. Структура алюмосиликатных стекол при введении Fe₂O₃ в количестве 5 мол. % характеризуется более высокой степенью полимеризации за счет вероятного формирования в структуре стекол тетраэдрических групп [AlO₄] (об этом свидетельствует более выраженная полоса при 1060 см⁻¹). При этом введение оксида железа в количестве 15 мол.% вызывает, на наш взгляд, значительную деполимеризацию структурного каркаса стекла, чем аналогичное введение в стекла боросиликатных составов о чем свидетельствует смещение полосы до значения 880–890 см⁻¹.

Таким образом, изучение ИК-спектров и рамановских спектров боросиликатных и алюмосиликатных стекол показало, что наиболее значимые изменения наблюдаются в области частот 460–530, 780–800 и 1000–1200 см⁻¹, что свидетельствует об изменении координационного состояния железа и степени связности тетраэдров [SiO₄]. При этом формирование железокислородных тетраэдрических групп наиболее осуществимо в стеклах боросиликатных составов.