

М. И. КУЗЬМЕНКОВ, В. В. ПЕЧКОВСКИЙ, Л. Н. ЩЕГРОВ,  
М. Б. РЖЕВСКИЙ, А. С. ШУЛЬМАН

*Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова, Минск*

## О СТРУКТУРЕ СТЕКЛОВИДНЫХ МЕТАФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Метафосфаты в стекловидном состоянии являются типичными представителями неорганических полимеров, и поэтому исследование их структуры важно не только для установления природы фосфатных полимеров, но и стеклообразного состояния вообще.

Кроме применения в различных областях техники метафосфаты могут быть использованы в качестве концентрированных фосфорных удобрений. Метафосфатные стекла с введенными в них микродобавками, например, Mo, Mn, Cu, могут служить основой многих удобрений, содержащих микроэлементы.

Цель настоящей работы — выяснение структурных особенностей немодифицированных метафосфатов кальция и метафосфатных стекол с добавками  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MnO}_2$ .

Стекловидные метафосфаты кальция исследовали с помощью электронной микроскопии, спектрально-люминесцентного анализа и термографии.

### Экспериментальная часть\*

Образцы стекловидного метафосфата кальция получены путем плавления монофосфата кальция квалификации «ч.д.а.» в силитовой печи в открытых корундизовых тиглях при 1100 и 1200°. Температуру до заданной величины поднимали в течение 4 ч. Охлаждали их мгновенной отливкой на холодную стальную плиту или оставляли медленно остывать в печи.

Добавки молибдена и марганца (2%) в виде  $\text{MoO}_3$  и  $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  вводили в исходный монофосфат кальция либо в метафосфатное стекло, и эти смеси плавил в указанном выше режиме. Все стекла были, по визуальной оценке, прозрачными и без инородных включений.

Электронномикроскопическое исследование стекол проводили на электронном микроскопе ЭМ-7 по методу реплик, оттененных платиноугольной смесью.

Спектрально-люминесцентные характеристики немодифицированных стекловидных метафосфатов кальция снимали на специально созданной установке. Для этих целей в исследуемые образцы вводили активатор — окись диспрозия в количестве 0,5%. Спектрально-люминесцентные характеристики РЗЭ очень чувствительны к структурным и химическим превращениям той среды, в которой находится ион-активатор [1].

Термограммы записывали на фоторегистрирующем пирометре Курнакова ФПК-59. Эталоном служила свежепрокаленная  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Навеска образца в виде порошка составляла 2 г, скорость нагрева печи 8 град/мин.

### Результаты опытов и их обсуждение

Как следует из электронномикроскопических снимков (рис. 1) стекловидных метафосфатов кальция, полученных при различных режимах (табл. 1), тонкая структура их носит явно выраженный микрогетерогенный характер. Обнаруженные микро неоднородности имеют аморфную структуру, что убедительно подтверждается отсутствием пи-

\* В экспериментальной части работы участвовал В. В. Бысюк.

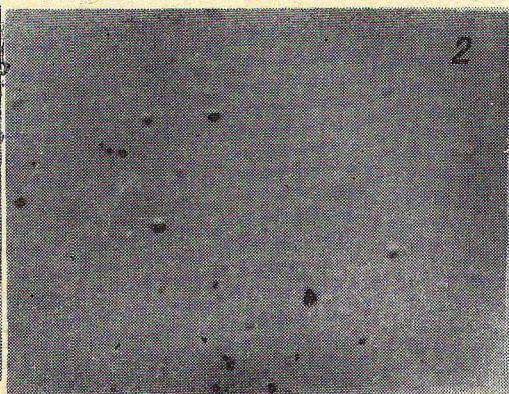




Рис. 1. Электронномикроскопические снимки стекловидных метафосфатов кальция. 1—9 — номера образцов.

ков на рентгеновских спектрах. Природа микронеоднородностей является прежде всего ликвационной.

На электронномикроскопическом снимке образца № 1 (рис. 1) видны ликвационные капли размером до 1 мк. Поскольку температура получения данного образца составляла 1100° без выдержки при конечной температуре, то в расплаве продолжали существовать структурные группировки продуктов твердофазовых реакций. Высокая вязкость расплава и отсутствие достаточного времени для его гомогенизации и привели к тому, что микронеоднородная структура оказалась замороженной в твердом стекле при быстром охлаждении расплава [2].

Увеличение однородности образца № 2 объясняется более продолжительным течением диффузионных процессов, которые обусловили рассасывание крупных ликвационных капель, образовавшихся на первых стадиях получения расплава. Поэтому на электронном снимке данного образца (рис. 1) видны лишь отдельные микронеоднородности размером до 0,1 мк.

Более высокая однородность образца № 2, по сравнению с образцом № 1, подтверждается также данными ДТА. Вид кривых ДТА этих образцов (рис. 2) указывает, что экзотермические эффекты, связанные с кристаллизацией метафосфатных стекол,

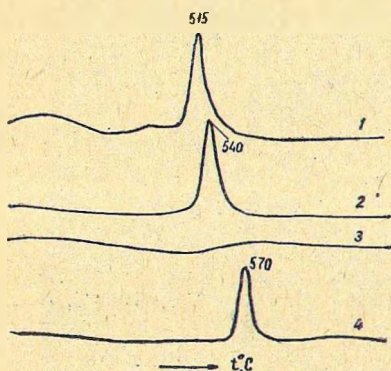


Рис. 2. Кривые ДТА метафосфатных стекол. 1—4 — номера образцов.

расположены в области 540 и 515° соответственно, т. е. чем однороднее структура, тем труднее кристаллизуется данное стекло. Меньшая же устойчивость к кристаллизации сильно расслоившихся стекол (образец № 1) объясняется тем, что данная система имеет большую поверхность раздела фаз по сравнению с образцом № 2 (рис. 1), что облегчает зарождение центров кристаллизации вследствие снижения энергетических барьеров нуклеации [3].

Медленное охлаждение расплава исходного монофосфата кальция (образец № 3, табл. 1) приводит к полной его кристаллизации, при которой образуются кристаллы размером до 2—3 мк (рис. 1). Завершенность процесса кристаллизации подтверждается отсутствием экзотермического эффекта на кривой ДТА данного образца (рис. 2).

Добавка  $\text{MoO}_3$  в исходный монофосфат кальция (образец № 4) повысила устойчивость стекла к кристаллизации. На кривой ДТА экзотермический эффект находится в области более высокой температуры (570°) по сравнению с предыдущими образцами (рис. 2). При модифицировании молибденом произошло образование крупных конгломератов размером 2—3 мк, состоящих из ликвационных капель (0,2—0,3 мк). Причем, смежные ликвационные капли слились в более крупные, в результате чего суммарная поверхность раздела фаз в данной системе уменьшилась, а это, в свою очередь, привело к увеличению энергии активации, необходимой, чтобы закристаллизовать стекло № 4. Поэтому на кривой ДТА (рис. 2) наблюдается сдвиг экзотермического пика в сторону более высокой температуры.

Следует отметить, что расплав с модифицирующей добавкой  $\text{MoO}_3$  при медленном охлаждении застывает в стекло, в то время как расплав фосфата без добавки в аналогичных условиях (табл. 1,

образец № 3) кристаллизуется по всему объему с образованием крупных сферолитов.

При повышении температуры до  $1200^\circ$  с выдержкой в течение часа однородность структуры данного стекла возрастает. Это объясняется тем, что меньшая вязкость расплава вызывает более интенсивное течение диффузионных процессов, приводящих к гомогенизации расплава. Установленная нами закономерность для немодифицированных и модифицированных образцов (рис. 1, 2, 4), полученных при  $1100^\circ$ , в степени их однородности наблюдается и для образцов, синтезированных при  $1200^\circ$  (табл. 1, рис. 1, 5, 6): а именно, введение добавки снижает однородность метафосфатных стекол при прочих равных температурно-временных условиях.

При введении  $\text{MoO}_3$  в исходное стекло однородность полученного образца (№ 7, табл. 1) повышается. На электронномикроскопическом снимке (рис. 1, 7) видны отдельные ликвиционные капли размером до  $0,2 \text{ мк}$ . Увеличение однородности этого образца объясняется прежде всего повторной переплавкой исходного стекла, что повышает продолжительность процесса гомогенизации расплава.

Характер действия добавки  $\text{MnO}_2$  при введении ее в исходный мо-нофосфат кальция и в стекло аналогично таковому с добавкой  $\text{MoO}_3$  (рис. 1, 8, 9).

Таким образом, электронной микроскопией установлено, что все без исключения образцы метафосфатных стекол, полученных при различных режимах, имеют микронеоднородную структуру. Такие результаты могут быть использованы при объяснении неодинаковой растворимости метафосфатных стекол в различных средах.

Однако несмотря на то, что электронная микроскопия является прямым методом исследования, с ее помощью нельзя решить вопрос о структуре микронеоднородностей. Для этих целей использован спектрально-люминесцентный метод. Снятые спектры люминесценции немодифицированных фосфатных стекол (табл. 1, рис. 3, образцы № 1—3) в видимой области имеют две интенсивные широкие полосы с максимумами  $480$  и  $574 \text{ мк}$ . Вид спектров указывает на то, что режим получения стекол повлиял на форму полос (рис. 3, кривые 1, 2) или даже вызвал появление слабо выраженной структуры в спектре люминесценции стекла (образец № 3, кривая 3), из чего следует, что степень упорядоченности среды, окружающей ион диспрозия, увеличивается по мере появления ликвиционных капель, их роста и образования кристаллов.

Изучено затухание люминесценции этих стекол. Кривые затухания сложные и в интервале  $3 \cdot 10^{-4}$ — $40 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$  описываются суммой двух экспонент, характеризующихся двумя различными значениями  $\tau$  (табл. 2). Это свидетельствует о наличии в стеклах двух центров свечения, в которых ион диспрозия имеет разную координацию, что указывает на существование в исследуемых образцах двух фаз, отличаю-

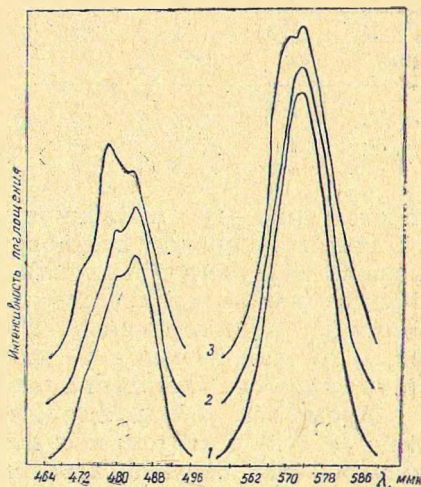


Рис. 3. Спектры люминесценции метафосфатных стекол. 1—3 — номера образцов.

Таблица 1

## Характеристика условий получения метафосфатных стекол при 1100°

№ образца	Исходный компонент	Время термообработки при конечной температуре, ч	Способ охлаждения
1	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Доведен до конечной температуры	Быстрая закалка
2	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1	»
3	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Доведен до конечной температуры	Медленное охлаждение
4	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$	1	Быстрая закалка
5	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} (1200^\circ)$	1	»
6	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MoO}_3$	1	»
7	$[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n + \text{MoO}_3$	1	»
8	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	»
9	$[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]_n + \text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	»

щихся по своей структуре. Проследив за величиной длительности регистрации центров свечения первого типа (табл. 2), не трудно заметить, что она уменьшается от образца № 2 к образцу № 3. Это хорошо согласуется с данными электронной микроскопии (рис. 1, 1, 2, 3), из которых видно, что в образце № 3

Таблица 2

Длительность возбужденного состояния ( $\tau$ ) иона диспрозия и регистрации ( $\Delta t$ ) центров свечения первого типа в метафосфатных стеклах

№ образца	$\tau_1, 10^4$ сек	$\tau_2, 10^3$ сек	$\Delta t, 10^4$ сек
1	8,3	1,15	12
2	8,4	1,15	14
3	8,4	1,16	8,4

появляется кристаллическая фаза, вследствие чего суммарный объем стекловидной фазы уменьшается. При этом снижается интенсивность свечения центров первого типа и сокращается время, в течение которого регистрируется их излучение.

Следовательно, центры свечения первого типа нужно отнести к матрице стекла, а центры свечения

второго типа — к ликвационным каплям.

Режим получения стекловидных метафосфатов кальция мало сказывается на структуре матрицы и ликвационных капель, о чем говорят почти одинаковые значения  $\tau_1$  и  $\tau_2$  (табл. 2). Это подтверждает точку зрения В. Н. Филипповича [3] о том, что природа ликвационных капель в стеклах, несмотря на их разную величину, одинакова и не зависит от способов охлаждения расплава.

Кроме того, обнаружено, что закристаллизованные участки в образце № 3 не светятся, т. е. ион диспрозия не входит в кристаллическую решетку образца, вероятно, вследствие своих сильно отличающихся от ионов кальция и фосфора кристаллических параметров. Это приводит к тому, что инородный ион диспрозия вытесняется из кристалла в матричное стекло.

## Выводы

1. Установлена микронеоднородность структуры стекловидных метафосфатов кальция. Размер и количество микронеоднородностей зависят от режимов получения образца и модифицирующей добавки.

2. С помощью спектрально-люминесцентного метода выявлено

структурное подобие микронеоднородностей стеклообразных метафосфатов кальция.

3. Показано, что при увеличении однородности исследуемых образцов метафосфатов кальция на кривых ДТА экзотермические эффекты сдвигаются в сторону более высоких температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ельяшевич М. А. Спектры редких земель. М., Госиздат, 1953.
  2. Weyl W. A.—«Sprech saal», 1960, 93, № 6, 128
  3. Филиппович В. Н. В сб.: «Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах». М.—Л., «Наука», 1965, стр. 49.
-