

Раздел 1. Стекло

Н. М. Бобкова

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СИНТЕЗОМ И СТРУКТУРОЙ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Вопросы теплового прошлого стекла и его влияния на свойства и структуру привлекают в последнее время все большее внимание особенно в связи с работами по изучению стеклокристаллических материалов. Многочисленными исследованиями установлена тесная взаимосвязь между структурой стекла, зависящей от теплового прошлого, и его свойствами. Но эти исследования касаются в основном низкотемпературных термообработок, относящихся к области твердого или размягченного состояния стекла.

Выполненные нами исследования выявили тесную взаимосвязь между структурой стекла и условиями его синтеза [1, 2]. Характерной особенностью структуры силикатных стекол является их микрогетерогенность, которая, по мнению В. А. Флоринской [3], возникает уже в расплаве. На основе изучения инфракрасных спектров ею установлено, что стекла, расплавы которых были выдержаны разное время при 1450° , обладали различной микроструктурой. Микрогетерогенная структура силикатных стекол подтверждена рядом исследований при изучении стекол в электронном микроскопе. На основании этих данных делается вывод о том, что все силикатные стекла — как двух-, трех-, так и многокомпонентные — являются не гомогенными, а состоят из каркаса и многочисленных микронеоднородностей [4].

В тех случаях, когда составы исследуемых стекол попадают в область ликвации, появление микронеоднородной структуры легко объяснимо. Причины же возникновения микрогетерогенной структуры у неликвирующих составов остаются невыясненными.

В данной работе поставлена задача проследить за изменениями, происходящими в процессе синтеза стекла, и проанализировать возможные причины появления микрогетерогенной структуры у неликвирующих стекол.

Опытные стекла варились при различных режимах в платиновых тиглях. Конечную температуру варки изменяли от 1300 до 1600° для щелочных составов и от 1440 до 1600°— для бесщелочных. Низшую температуру варки и наименьшую длительность выдержки при ней выбирали с таким расчетом, чтобы получить хорошо проваренное и осветленное

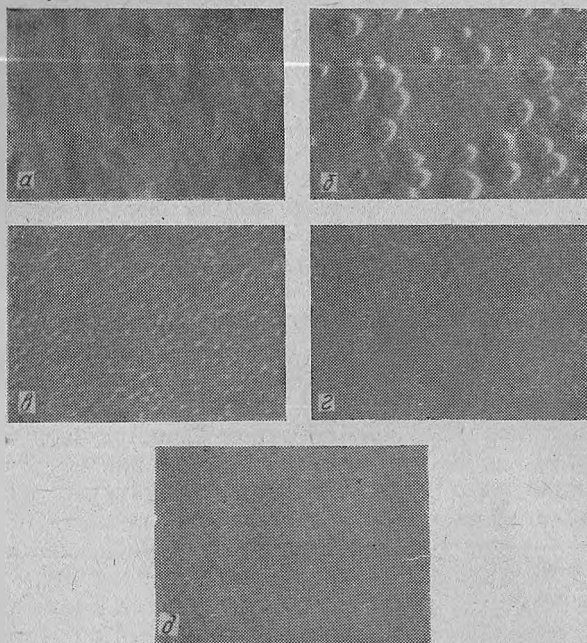


Рис. 1. Электронномикроскопические снимки натриево-кальциево-силикатного стекла с различными условиями синтеза:

а — конечная температура варки 1300°, выдержка при ней — 1 ч; б — соответственно 1400°, 1 ч; в — 1400°, 6 ч; г — 1500°, 1 ч; д — 1500°, 6 ч.

стекло. Полученный расплав подвергали резкой закалке. Образцы исследовались в электронном микроскопе ЭМ-7 по методу реплик с платиноугольным оттенением, снятых с поверхности свежего излома после травления 2%-ной плавиковой кислотой. Кроме этого, на приборе ИКС-14А были сняты спектры поглощения в области 7—14 мк.

На рис. 1 показана структура стекла состава (вес. %) SiO_2 73; CaO 10 и Na_2O 17, полученного при различных ре-

жимах варки. Температура ликвидуса его, согласно диаграмме состояния $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$, — порядка 950° .

Стекло, выдержанное при температуре варки 1300° в течение 1 ч, внешне абсолютно прозрачно и рентгенографически аморфно. При исследовании же в электронном микроскопе оно проявляет наличие крупных областей микронеоднородностей. С повышением температуры получения расплава размеры микронеоднородностей уменьшаются, но и при 1500° в расплаве еще сохраняются микронеоднородности с четко

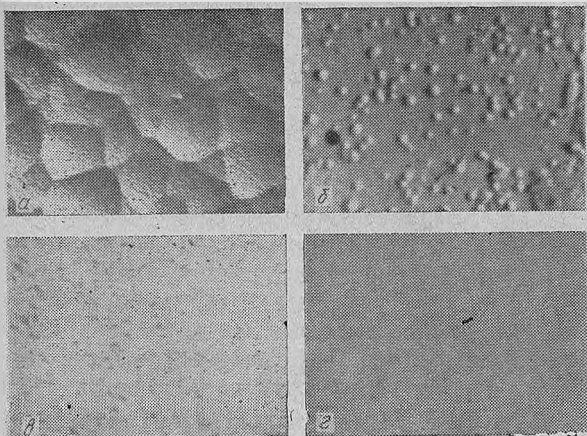


Рис. 2. Электронномикроскопические снимки магниево-кальциево-алюмосиликатного стекла с различными условиями синтеза:

а — 1440° , 1 ч; б — 1440° , 6 ч; в — 1500° , 1 ч; г — 1500° , 6 ч.

выраженными поверхностями раздела. Стекло же, полученное нами при 1600° , при исследовании в электронном микроскопе не проявляет микрогетерогенной структуры, т. е. с повышением температуры получения расплава и с увеличением выдержки при ней наблюдается тенденция к повышению структурной однородности стекла.

Такие же закономерности изменения структуры стекла в процессе синтеза наблюдаются и при исследовании бесщелочного стекла состава (вес. %) SiO_2 54,60; Al_2O_3 16,85; MgO 10; CaO 18,55 (рис. 2). С повышением температуры варки резко сокращается число и размер микронеоднородностей, а расплав становится все более однородным.

Различная степень микрогетерогенности структуры проявляется и при исследовании стекол с различными условиями синтеза методом ИКС.

На рис. 3 представлены спектры щелочно-кальцево-силикатного стекла, описанного выше, пробы которого взяты при постепенном подъеме температуры через каждые полчаса при повышении температуры варки до 1500° и длительной выдержке при этой температуре. В спектрах наблюдается широкая размытая полоса поглощения в области $900\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ с более четким максимумом при 1040 см^{-1} и слабовыраженными максимумами при $1080\text{--}1090$ и 940 см^{-1} . Так же наблюдается полоса в области $760\text{--}780\text{ см}^{-1}$. Остатки кристаллической структуры в данном случае обнаруживаются лишь в пробах 1 и 2, где спектр менее расплывчатый и имеет более четкие максимумы. Все остальные пробы рентгенографически аморфны.

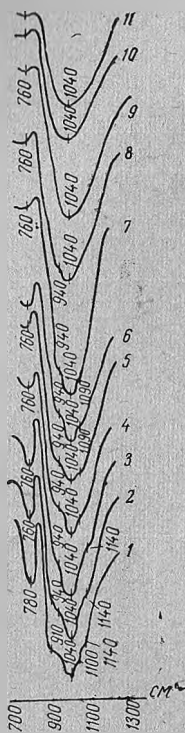


Рис. 3. Инфракрасные спектры натриево-кальцево-силикатного стекла с различными условиями синтеза:

- 1— 1200° ;
- 2— 1280° ;
- 3— 1360° ;
- 4— 1430° ;
- 5— 1500° ;
- 6— 1500° , 1 ч;
- 7— 1500° , 2 ч;
- 8— 1500° , 3 ч;
- 9— 1500° , 4 ч;
- 10— 1500° , 5 ч;
- 11— 1500° , 6 ч.

Присутствие полосы $1080\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ позволяет предположить наличие областей с практически ненарушенными связями Si—O—Si, т. е. высококремнеземистых участков с очень высокой степенью полимеризации — тетраэдров — трехмерных комплексов, близких к $(\text{SiO}_{4/2})_n$, почти лишенных избыточных зарядов. Исчезновение этой полосы при повышении температуры получения расплава может быть связано как с деполимеризацией этих группировок, так и с разрушением высококремнеземистых областей в результате диффузионных процессов. Последнее более вероятно, так как при постепенной деполимеризации наблюдалось бы постепенное смещение полосы 1090 см^{-1} в сторону меньших частот. В пробах 1—8 она практически не смещается.

Основная полоса в области 1040 см^{-1} соответствует колебанию кремнекислородных группировок, близких к тем, которые образуются в дисиликатах. Эта полоса не претерпевает существенных изменений при повышении температуры варки и длительности выдержки при ней, что свидетельствует об устойчивости этих комплексов в расплаве.

Полоса поглощения при 940 см^{-1} связывается с образованием немостиговой связи

$\text{Si}-\text{O}^-$ (или ионной связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$). В рассматриваемом стекле таковыми могут быть связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ и $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$. Наличие полосы при 940 см^{-1} позволяет предположить первоначальное образование в расплаве группировок, близких к мета- и ортосиликатам. С повышением температуры получения расплава эта полоса постепенно ослабевает. Следовательно, объем таких группировок постепенно уменьшается. В первых пробах проявляется также полоса при 910 см^{-1} , обусловленная существованием областей с еще большей долей ионных связей, чем метасиликаты.

Таким образом, изучение инфракрасных спектров щелочных стекол с различными условиями синтеза приводит прежде всего к выводу о длительном существовании в расплаве высококремнеземистых областей с высокой степенью полимеризации, близких по структуре к трехмерному комплексу $(\text{SiO}_{4/2})_n$. Эти комплексы разрушаются только при значительном перегреве расплава выше температуры ликвидуса. Наряду с длительным существованием высококремнеземистых областей отмечается также появление группировок, которые отличаются от основной массы расплава значительно большей долей ионных связей и сильно деполимеризованными кремнекислородными группировками. С повышением температуры получения расплава проявляется тенденция к формированию однотипных кремнекислородных комплексов, сопровождающаяся разрушением как высококремнеземистых областей, так и областей с повышенной долей ионных связей.

Чтобы понять природу возникающих микронеоднородностей, рассмотрим кинетику изменения структуры силикатного расплава при температурах выше ликвидуса системы. Наиболее длительным процессом при стеклообразовании в силикатных системах является растворение остаточного кремнезема. Поскольку расплавы силикатных стекол, прошедших стадию гомогенизации и осветления, получают при температурах значительно превышающих температуру ликвидуса системы, то кристаллическая решетка кремнезема, очевидно, практически полностью разрушается, особенно благодаря активному воздействию на процесс разрушения решетки таких подвижных ионов, как Ca^{2+} и Na^+ . Поэтому микронеоднородности, наблюдаемые в сложных силикатных стеклах, вероятно, не связаны с остатками кристаллической структуры исходных материалов. Это подтверждается данными рентгенографии и инфракрасной спектроскопии. Все же замедленность процесса разрушения кремнеземистой решетки долж-

на накладывает отпечаток на структуру силикатных стекол.

Благодаря кинетическим особенностям процесса растворения кремнезема в расплаве длительное время будут существовать сложные комплексные анионные группировки типа $Si_xO_y^{z-}$ с высокой степенью полимеризации. Но наличие выскокремнеземистых областей еще не объясняет причину возникновения микронеоднородностей с явно выраженными поверхностями раздела.

Многочисленными исследованиями реакций между кремнеземом и окисью натрия (или содой) установлено, что первичным продуктом реакции независимо от соотношения между исходными продуктами является метасиликат натрия Na_2SiO_3 [5]. Образование метасиликата одновременно с растворением остаточного кремнезема установлено также и в натриево-силикатных расплавах [6]. Наличие группировок, близких к метасиликату натрия, обнаружено В. А. Флоринской у всех натриево-силикатных стекол, содержащих Na_2O от 17 до 42%. [7], а также подтверждается и нашими данными. Образовавшийся метасиликат лишь постепенно переходит в более сложные силикаты.

Вследствие высокой вязкости и малой подвижности кремнекислородных анионов в расплаве равновесие в силикатных системах достигается с большим трудом. Поэтому в расплавах натриево-силикатного стекла после разрушения решетки остаточного кремнезема будут одновременно существовать обусловленные кинетическими особенностями процесса растворения кремнезема сложные комплексные анионные группировки типа $Si_xO_y^{z-}$ с очень высокой степенью связности тетраэдров и полимеризованные анионы $(SiO_3^{2-})_n$, соответствующие метасиликату (что подтверждается данными ИКС).

Согласно диаграмме состояния системы $Na_2O - SiO_2$, такие анионные комплексы несовместимы друг с другом в присутствии ионов натрия, так как они разделены областью устойчивости аниона $(Si_2O_5^{2-})_n$. Поэтому при одновременном присутствии в расплаве анионов $(SiO_3^{2-})_n$ и $Si_xO_y^{z-}$ в натриевых системах должны наблюдаться очаги расслоения. При постепенном образовании анионов $(Si_2O_5^{2-})_n$, соответствующих дисиликату, и уменьшении количества анионов $(SiO_3^{2-})_n$ степень расслоения будет снижаться и при полном завершении диффузионных и релаксационных процессов расслоение в таком расплаве будет отсутствовать.

В кальциево-силикатной системе кинетически обусловлено первоначальное образование ортосиликата кальция Ca_2SiO_4

и ренкинита $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ [5], приводящих к появлению анионных группировок $(\text{Si}_2\text{O}_7^{6-})_n$ и SiO_4^{4-} , которые, согласно диаграмме состояния системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, также несовместимы с анионными комплексами $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$. В частности, метасиликат кальция вообще образуется только из ортосиликата и ренкинита. Поэтому в присутствии ионов кальция в силикатной системе также существует возможность образования неравносного расслоения. Тем более это относится к системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, в которой установлено первоначальное образование метасиликата натрия [5], а затем тройных метасиликатов [8—9]. Такой анализ может быть проведен и для других систем.

Таким образом, микронеоднородная структура неликвидирующих силикатных стекол, по нашему мнению, обусловлена кинетическими особенностями процесса растворения кремнезема и термодинамическими условиями образования тех или иных силикатов при реакциях между кремнеземом и окислом металла. Естественно, что степень микрогетерогенности силикатных стекол будет определяться не только положением точки на диаграмме состояния, но и температурно-временными условиями получения расплава. При соответствующих температурах и длительности плавки может быть получена структура без признаков расслоения. Однако следует учитывать, что полного смешения в силикатных системах не достигается. Будет отсутствовать лишь структурно обособленная микрогетерогенность.

Следовательно, структура силикатных стекол не может рассматриваться безотносительно к условиям их синтеза.

Литература

1. И. И. Китайгородский, Н. М. Бобкова, В. В. Рудаков. В сб.: Новые стекла и стекломатериалы. Минск, 1965, стр. 98.
2. Н. М. Бобкова, В. В. Рудаков. «Стекло и керамика», 1967, № 6, стр. 11—16.
3. В. А. Флоринская. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 177—194.
4. Ф. К. Алейников. Тр. АН Лит. ССР, сер. Б, вып. 2(29), 1962.
5. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. Реакции в смесях твердых веществ. М., 1961.
6. Ф. Я. Харитонов, Л. Г. Мельниченко. «Стекло и керамика», 1963, № 7, стр. 5—8.
7. В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 156—177.
8. C. Kröger, G. Ziegler. Glastechn. Ber., 1953, Bd. 26, № 11, S. 346—353.
9. C. Kröger. Glastechn. Ber., 1957, № 2, S. 42—55.