

Г. Г. Скрипко, Л. А. Жунина, В. Н. Шарай,, А. К. Бабосова,
Г. И. Фунтузина, М. М. Геращенко

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУОКИСИ ОЛОВА
И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА НЕКОТОРЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ
ПИРОКСЕНОВОГО СОСТАВА**

Известно [199, 207—211], что SnO_2 значительно влияет на физико-химические свойства стекол: повышает щелочеустойчивость, показатель преломления, плотность и микротвердость стекол. До настоящего времени окислы олова использовались в стекольной промышленности очень редко, в основном из-за недостаточной изученности поведения олова в структуре стекла.

Окислы олова используются в качестве классического глушителя эмалей и глазурей [212] при синтезе оптических стекол с высоким показателем преломления, стекол с окисно-металлическими покрытиями, селективно пропускающими видимую часть спектра, теплозащитных стекол [213], служат материалом при нанесении токопроводящих пленок. Пленки SnO_2 , модифицированные различными добавками (Sb, F, N), используются в радиозащитных стеклах [213].

Известно [69], что SnO_2 используется как катализатор для получения ситаллов, в основном кордиеритового и сподуменового составов. В фотоситаллах двуокись олова применяется в качестве светочувствительной добавки. Иногда SnO_2 вводят как восстановитель для усиления светочувствительности в фотохромные стекла [69].

В таких бинарных диаграммах состояния силикатных систем, как $\text{CaO} - \text{SnO}_2$, $\text{BaO} - \text{SnO}_2$, $\text{CdO} - \text{SnO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{PbO} - \text{SnO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$, $\text{SnO}_2 - \text{TiO}_2$, $\text{SnO}_2 - \text{ZrO}_2$ и других, за исключением $\text{SnO}_2 - \text{SiO}_2$, невозможно получить стеклообразные материалы [65].

Данных по диаграммам состояния трехкомпонентных систем, содержащих SnO_2 , в литературе не имеется, что усложняет исследование оловосодержащих многокомпонентных систем.

М. М. Шульцем и А. А. Белюстиным [214] показана возможность получения щелочеловосиликатных стекол с содержанием SnO_2 до 10 мол. %, а в бесщелочных и щелочных боратных стеклообразных системах до 18 мол. %. В. Н. Вахрамеевым [211] исследовалась система $\text{SiO}_2 - \text{R}_2\text{O} - \text{SnO}_2$, где $\text{R}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}$,

Li_2O . Установлено, что наиболее широкую область прозрачных стекол имеет натриевая система, в которой при содержании 15—30 мол. % Na_2O растворяется 7,5—15 мол. % SnO_2 .

Исследованию свойств и строению оловосодержащих стекол в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2 - \text{GeO}_2$ с содержанием Na_2O до 40 мол. % посвящена работа В. Г. Безродного и др. [215], в которой показано, что область прозрачных стекол расположена вдоль бинарных линий $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$ с максимальным содержанием SnO_2 2,5 и 10 мол. % соответственно.

Двуокись олова весьма трудно вступает в химическое взаимодействие с другими соединениями. В большинстве случаев она дает с ними либо высокотемпературные соединения, либо области несмешиваемости [215].

О структурном положении олова в стекле данные разноречивы [216]. Обычно во всех природных соединениях олово встречается в октаэдрической координации, и только в одном случае отмечается тетраэдрическое состояние в SnO [217]. В. И. Вахрамеевым [216] для определения структурной роли олова, в исследуемых им щелочно-оловянно-силикатных стеклах системы $\text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O} - \text{SnO}_2$ были сняты инфракрасные спектры. Содержание SnO_2 в этих стеклах колеблется от 0 до 10 мол. %, Na_2O от 15 до 30 мол. %.

В многощелочных стеклах, при наличии SnO_2 5 мол. %, полоса поглощения у 780 см^{-1} становится едва различимой. Начиная от 2,5 мол. % SnO_2 , наблюдается значительное поглощение в области $500 - 600 \text{ см}^{-1}$, которое усиливается по мере увеличения содержания олова, и в стеклах с содержанием 10 мол. % SnO_2 появляется в виде полосы поглощения с максимумом у 550 см^{-1} .

При исследовании спектра минерала касситерита (SnO_2) обнаружено, что олово находится в шестикоординированном состоянии. В этом спектре наблюдается широкая интенсивная полоса с двумя максимумами в области $500 - 700 \text{ см}^{-1}$, которая характерна для связей $\text{Sn} - \text{O}$ в октаэдрах $[\text{SnO}_6]$ [216, 221]. Формирование октаэдрической координации олова в исследованных стеклах отчетливо видно по появлению полос поглощения в области $500 - 600 \text{ см}^{-1}$, что соответствует полосам поглощения в спектре SnO_2 . Значительное уширение основной силикатной полосы, характеризующей валентные колебания $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ для стекол с содержанием 15 и 20 мол. % Na_2O , начиная от 7,5% SnO_2 , и для стекол с содержанием 25—30 мол. % Na_2O , начиная от 5 мол. % SnO_2 , может свидетельствовать о внедрении олова в силикатную основу стекла в виде октаэдров типа $[\text{SnO}_{6/5}]^{2-}$, на что ранее указывалось А. А. Белюстиным и М. М. Шульцем [214].

По данным [214, 218], SnO_2 может существовать в роли второго стеклообразователя, имея валентность 4, координационное число 6. Наличие четырехвалентного олова в щелочно-оловянно-

силикатных стеклах в октаэдрической координации находит подтверждение при изучении их структуры с помощью эффекта Мессбауэра [218]. К. С. Евстропьев и др. [220] исследовали оловосодержащие боратные, германатные и фосфатные стекла методом ядерного гаммарезонанса. Ими установлено, что олово в этих стеклах, кроме фосфатных, сваренных в окислительных условиях, находится в четырехвалентном состоянии, но в этих же стеклах, сваренных в восстановительных условиях, при увеличении содержания олова в стекле возрастает доля двухвалентного олова при одной и той же кратности восстановителя. Авторы [220] предполагают, что в стекле, по-видимому, существует термодинамическое равновесие $\text{Sn IV} \rightleftharpoons \text{Sn II}$, смещающиеся вправо при увеличении содержания олова в стекле.

Роль окислов олова в стеклах пироксенового состава до сих пор не исследовалась. Использование олова как компонента для получения химически устойчивых пироксеновых стекол и стеклокристаллических материалов представляет большой интерес.

В связи с этим целью данного исследования является изучение стеклообразования, кристаллизации и некоторых физико-химических свойств оловосодержащих стекол пироксеновых составов системы $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{SnO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации SnO_2 . Одновременно ставилась задача исследовать влияние окислительно-восстановительных условий синтеза на изменение комплекса технологических и физико-химических свойств стекла.

Для исследования были взяты составы из оптимальной области пироксеновой группы, на основании которых ранее были получены пироксеновые стекла и ситаллы [219].

Влияние двуокиси олова на варочные, кристаллизационные и некоторые другие свойства изучалось в следующих сериях: I — $\text{CaO} (\text{SnO}_2) - \text{MgO} - \text{SiO}_2$; II — $\text{CaO} - \text{MgO} (\text{SnO}_2) - \text{SiO}_2$; III — $\text{CaO} (\text{SnO}_2) - \text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$; IV — $\text{CaO} - \text{MgO} (\text{SnO}_2) - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$.

Во все серии SnO_2 вводилась методом эквимолекулярного замещения CaO или MgO в количествах 1, 3, 5, 7, 9 мол. %. Стекла варились из материалов марок «ч» и «чда» в 100-граммовых корундизовых тиглях при максимальной температуре варки 1500°C с выдержкой 1,5 часа при окислительных и восстановительных условиях синтеза.

Стекла I и II серий не проварились, очевидно, ввиду отсутствия в их составе щелочей. С целью улучшения провара в стеклах III и IV серий вводилась Na_2O в количестве 5 мол. % сверх 100%. Установлено, что стекла, сваренные в окислительных условиях при содержании в них до 3 мол. % SnO_2 , получают прозрачными. Дальнейшее повышение содержания SnO_2 ведет к выпадению осадка, рентгеноструктурное исследование которого показывает, что он состоит из SnO_2 (рис. 1, а). С помощью петрографического исследования установлено, что осадок в виде

SnO_2 является продуктом кристаллизации стекла, а не нерастворившимся исходным компонентом (SnO_2).

Использование восстановительных условий синтеза позволило несколько расширить область стеклообразования. В шихту дополнительно вводился уголь, количество которого рассчитывали по следующей реакции в зависимости от содержания SnO_2 в стекле $\text{SnO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{SnO} + \text{CO} \uparrow$.

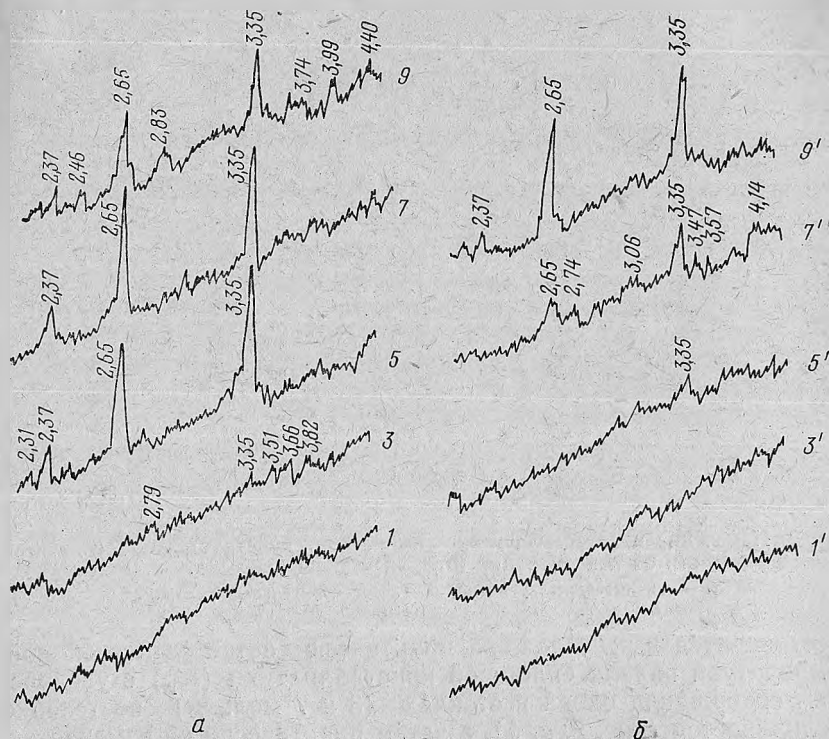


Рис. 1. Рентгенограммы осадка, выпавшего при варке оловосодержащих стекол, при разных условиях синтеза:
 а — % SnO_2 1, 3, 5, 7 — окислительные условия; б — % SnO_2 1', 3', 5', 7', 9' — восстановительные условия.

Максимальная растворимость окислов олова составила в стеклах 5—7 мол. %. Дальнейшее повышение содержания SnO_2 ведет к выпадению осадка (рис. 1, б).

Подобные результаты растворимости олова в оловосодержащих стеклах были получены К. С. Евстропьевым и др. [220].

Выявление влияния SnO_2 на некоторые физико-химические свойства стекол (рис. 2) было прослежено на составе 66 (IV серия) при различных условиях синтеза. Установлено, что температура кристаллизации стекол растет по мере увеличения содержания SnO_2 (рис. 2, а, б). Кристаллизуются стекла с поверх-

ности. Температура деформации (t_d) также возрастает с увеличением содержания SnO_2 до 3 мол. % (окислительные условия синтеза, рис. 2, а), и до 5—7 мол. % (восстановительные условия, рис. 2, б). Дальнейшее увеличение содержания SnO_2 в стекле почти не изменяет температуру деформации.

С началом кристаллизации степень оплавленности (t_n) образцов увеличивается и при содержании SnO_2 в стеклах до 3 мол. %, сваренных в окислительных условиях, и до 7 мол. % в

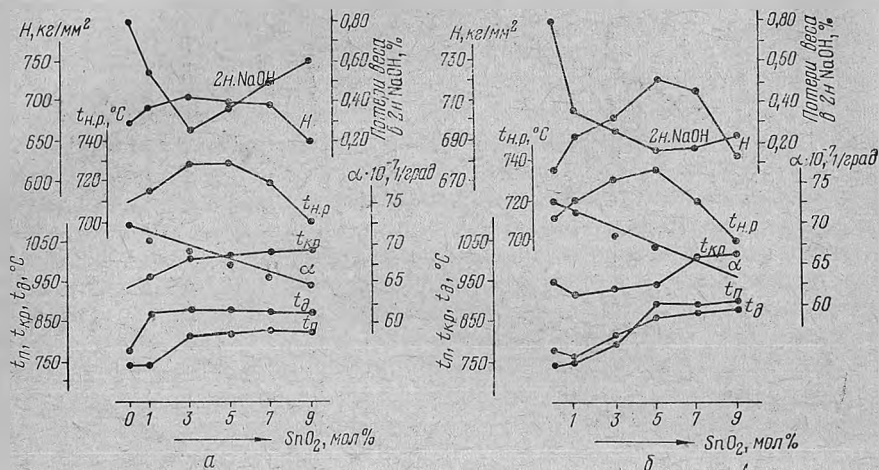


Рис. 2. Изменение некоторых физико-химических свойств стекол в зависимости от концентрации SnO_2 и условий синтеза:

а — окислительные условия; б — восстановительные условия.

восстановительных условиях, практически остается постоянной. Температура начала сплошной кристаллизации ($t_{кр}$) с увеличением содержания олова в стеклах (3 и 7 мол. %) постепенно увеличивается (рис. 2, а, б), а затем практически не изменяется.

Химическая устойчивость к 2 н NaOH определялась по методу порошка. Увеличение содержания SnO_2 ведет к увеличению щелочестойкости при максимальном содержании SnO_2 3 и 5 мол. %, сваренных в окислительных и восстановительных условиях, соответственно (рис. 2, а, б). Дальнейшее увеличение содержания олова несколько снижает химическую устойчивость стекол к 2 н NaOH (рис. 2, а, б). Микротвердость, определенная на приборе ПМТ-3, увеличивается при введении от 1 до 3 и 5—7 мол. % при окислительных и восстановительных условиях синтеза соответственно (рис. 2, а, б), а затем постепенно снижается.

Температура начала размягчения ($t_{нр}$) образцов растет с увеличением содержания SnO_2 от 1 до 3 и 5 мол. % в стекле в зависимости от условий синтеза (рис. 2, а, б). Коэффициент линейного термического расширения стекол α определялся на дилато-

метре системы Шевенар. С ростом содержания Sn_2O от 1 до 9 мол. % в стеклах и в окислительных и в восстановительных условиях синтеза КТР стекол понижается (рис. 2, а, б).

На основании анализа и обобщения результатов экспериментов можно сделать следующие выводы.

Изучение стеклообразования позволило установить, что при окислительных условиях варки стекол IV серии системы $\text{CaO} - \text{MgO} (\text{SnO}_2) - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ растворяется до 3 мол. % SnO_2 , а при восстановительных условиях варки до 5—7 мол. %, после чего она выделяется в стекле в виде мельчайших кристаллических образований (SnO_2), не катализируя процесс кристаллизации стекла.

Кристаллизационная способность стекол снижается по мере растворения олова в стекле.

Физико-химические свойства стекла (температура деформации и размягчения, щелочеустойчивость, микротвердость, коэффициент линейного термического расширения) существенно изменяются в зависимости от концентрации олова в стекле и условий синтеза. Перегибы в изменении указанных свойств наблюдаются при содержании SnO_2 в стекле 3 мол. % (окислительные условия) и 5—7 мол. % (восстановительные условия).

На основании установленных закономерностей в изменении стеклообразования, кристаллизации, деформационных и физико-химических свойств стекол в системе $\text{CaO} - \text{MgO} (\text{SnO}_2) - \text{SiO}_2 - \text{Na}_2\text{O}$ в зависимости от концентрации SnO_2 и окислительно-восстановительных условий синтеза можно полагать, что эти изменения связаны с переходом координационного состояния олова $[\text{SnO}_4] \rightarrow [\text{SnO}_6]$ в зависимости от его концентрации в стекле.

При восстановительных условиях синтеза в результате дефицита кислорода преимущественно образуются структурные группы $[\text{SnO}_4]$, составляющие анионную часть стекол (5—7 мол. % SnO_2), являющиеся стеклообразователями и упрочняющие структуру стекла.

При окислительных условиях синтеза и убытке кислорода возможно образование укрупненных структурных групп $[\text{SnO}_6]$, составляющих катионную часть стекла (3 мол. % SnO_2) и выступающих в роли модификатора, ослабляющих структуру стекла.

Проведенное исследование показало, что при синтезе олово-содержащих составов, особое значение приобретают окислительно-восстановительные условия синтеза стекла.