

Н. Н. Ермоленко

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ ОТ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Одним из важнейших разделов химии стекла и спиталлов является изучение общих закономерностей стеклообразования, роли окислов и химических соединений в формировании структуры стекла.

Согласно гипотезе В. Захариасена [1], стекло является аморфным веществом, в основе которого находится непрерывная трехмерная, беспорядочная сетка, образованная ярко выраженными кислотными окислами, катионы которых обладают большой силой поля и высокой прочностью связей. Это так называемые стеклообразователи. Остальные окислы — модификаторы — расположены статистически в вакантных местах (дырах), образованных кислородными атомами сетки. Они обладают малыми силами связей и низким значением ионного потенциала. К стеклообразователям Захариасен относил в основном окислы, которые в чистом виде дают стекло. И. М. Стевелс [2] на основе выведенного И. Е. Стенворзом [3] понятия электроотрицательности элементов предложил разделить их на реальные стеклообразователи (P, B, As, Si, Ge, Sb), вероятные стеклообразователи (Sn, Ti, Zr, Al) и элементы, которые не могут образовывать стекло, но оказывают более сильное (Be, Mg, Li) или более слабое (Ca, Sr, Ba, Na, K, Rb, Cs) влияние на свойства стекла.

В основу оценки способности окислов к образованию стекла К. Х. Саном [4] была положена прочность единичной связи Me — O, полученная путем деления энергии диссоциации грамм-атома катиона Me, эквивалентно связанного с кислородом, на его координационное число. Все окислы были разделены на три группы: стеклообразователи B, Si, Ge, Al, P, V, As, Sb, Zr — с прочностью связей от 80 ккал и выше, модификаторы Sc, La, Y, Sn, Ga, In, Th, Pb, Mg, Li, Zn, Ba, Ca, Sr, Cd, Na, K, Rb, Hg, Cs — с прочностью связей менее 60 ккал и промежуточные Ti, Zn, Pb, Al, Th, Be, Zr, Cd — от 60 до 80 ккал/число Авогадро.

Непрерывным условием получения стекла, если исходить из изложенных выше положений В. Захариасена, И. М. Стевелса,

K—X. Сила и их последователь, должно быть превалирующее количество в его составе окислов — стеклообразователей, достаточное для образования непрерывной структурной сетки.

Это условие не подтверждается практикой синтеза стекол в разных системах.

Как показало изучение систем, не имеющих в своем составе «привычных» стеклообразующих окислов (по Захариасену), в них можно синтезировать стекла, обладающие сравнительно прочной, устойчивой структурной сеткой.

В системе $Al_2O_3—CaO—PbO$ установлена область стекол [5] с содержанием PbO от 75 до 100 мол. %. Получены также расплавы, застывающие в виде стекла, в системах $Mn_2O_3—Fe_2O_3—CaO$ [6] и $Cr_2O_3—CaO$ [7].

Разработаны и запатентованы стекла в системах $TiO_2—ZrO_2—PbO$ [8, 9] и $WO_3—Nb_2O_5—TiO_2—TeO_2—Bi_2O_3—PbO$ [11].

Особенно характерны в этом отношении так называемые алюминатные стекла, которые также не содержат в своем составе стеклообразующих окислов.

Алюминат кальция $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ был получен в стеклообразном состоянии Н. А. Тороповым и Б. В. Волконским [12].

На основе эвтектик, находящихся в системе $Al_2O_3—CaO$ между соединениями $3CaO \cdot Al_2O_3$ и $CaO \cdot Al_2O_3$, путем введения в них добавок таких окислов, как SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , BeO , MgO , SrO , CdO , BaO , Na_2O , K_2O , Cu_2O и других, получены стекла, которые представляют определенный научный и практический интерес [13—21].

Алюминатные стекла синтезированы в системе $Al_2O_3—MgO—L_2O$ [22], которая также не содержит общепринятых стеклообразователей.

Это же можно сказать и о галлатных стеклах, полученных [23, 24] в системе $Ga_2O_3—CaO$ и содержащих в своем составе 35—70 мол. % Ga_2O_3 .

Приведенный здесь обзор литературы подтверждает сделанный ранее [7] вывод, что деление окислов, входящих в стекло, на стеклообразователи и модификаторы, вытекающее из гипотезы В. Захариасена, является чисто условным и не соответствует своему смыслу в стеклах. Несостоятельность деления окислов на стеклообразователи и модификаторы иллюстрирует и исследование диэлектрических свойств и структуры стекол системы $SiO_2—Bi_2O_3—CdO$, проведенное В. И. Рао [25].

Гипотеза В. Захариасена подвергалась критике многими исследователями [26—34].

Согласно В. Захариасену, структурная сетка стекла построена из координационных многогранников (тетраэдров или треугольников), внутри которых расположены ионы-стеклообразователи (кремний, бор, фосфор и др.), а по вершинам — ионы кислорода. Кислородные ионы могут быть или «мостиковыми», когда один кислород принадлежит сразу двум многогранникам,

или «немостиковыми», когда атом кислорода принадлежит только одному многограннику. Избыток отрицательного заряда сетки компенсируется ионами-модификаторами, такими, как литий, натрий, калий, магний, кальций, барий и другие, которые находятся в «дырах» сетки.

Для характеристики структурного состояния сетки стекла М. Л. Хюггинс [35] пользовался отношением $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$.

Мерой степени связанности кремнекислородного каркаса, по мнению Х. Х. Блау [36] и А. А. Аллена [37], может служить коэффициент f_{Si} , равный отношению числа атомов кремния к числу атомов кислорода Si/O , или обратная величина — кислородное число $R = \text{O}/\text{Si}$, которой пользовались О. А. Есин с сотрудниками [38, 39].

Степень связанности стеклообразной сетки И. Нарай-Сабо [40] выражена числом R , которое представляет собой отношение числа кислородных ионов к числу стеклообразующих ионов ($\text{Si} + \text{B} + \text{P} + \dots$). Если значение R находится между 2 и 2,5, то стеклу характерна трехмерная сетка [41].

А. Г. Репа [42] предложил для характеристики структуры, а также физических и технологических свойств пользоваться «кислородным потенциалом» стекол $K_n = \sum \text{O} / \sum \text{Me}$, который выражается отношением числа грамм-ионов кислорода к суммарному числу грамм-ионов металлических элементов, содержащихся в стекле. Для кварца $K_n = 2$. Оптимальными свойствами обладают стекла, имеющие $K_n = 2$.

И. М. Стевелс [43] характеризует структуру стекла, основываясь на гипотезе В. Х. Захарисена, величиной Y , которая представляет собой среднее число мостиковых ионов кислорода на полиэдр, образуемый ионом-стеклообразователем с кислородом.

Кроме Y , он использует величину X — среднее число немостиковых ионов кислорода на полиэдр, R — среднее число ионов кислорода на один образующий структурную сетку ион и Z — среднее суммарное число атомов кислорода на полиэдр, т. е. среднее координационное число.

Между этими величинами существует следующая зависимость: $X + Y = Z$, $X + \frac{1}{2} Y = R$ или $X = 2R - Z$ и $Y = 2Z - 2R$.

Для силикатных и фосфатных стекол число $Z = 4$, а R легко может быть вычислено из состава по количеству присутствующих в стекле ионов-модификаторов (Li^+ , Na^+ , K^+ и др.) К модификаторам были отнесены и такие ионы, как Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} и др.

Стекла, характеризуемые величиной Y , больше 2, по мнению Стевелса, имеют полимерное строение. При $Y = 2$ структура стекла цепочечная. К таковым относятся двойные щелочно-силикатные и щелочно-боратные стекла с содержанием SiO_2 и B_2O_3 , равным 50 мол. %.

Структура стекол, у которых Y меньше двух, сформирована главным образом окислами-модификаторами и цепочками ограниченной длины, образованными окислами-стеклообразователями. Такие стекла названы «инвертными» или обратными. Как показывают расчеты известных стекол, выполненные Стевелсом, к инвертным можно отнести только стекла, в составе которых имеются двухвалентные ионы-модификаторы, которые, по его мнению, не являются участниками образования пространственной структурной сетки стекла и повышают содержание немостиновых ионов кислорода в нем.

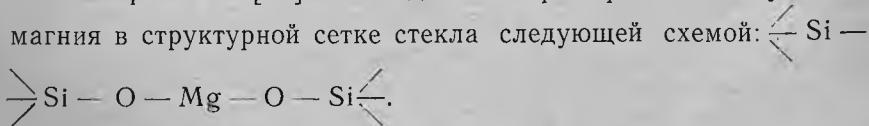
По-видимому, однозначную квалификацию двухвалентных (и трехвалентных) ионов как модификаторов следует считать ошибочной.

В. Э. С. Тернер в одной из своих публикаций [44] обращал внимание на то, что введение в щелочно-силикатные стекла, легко поддающиеся разрушающему действию воды, окислов кальция или свинца даже в небольшом количестве приводит к повышению их химической устойчивости. Это значит, что окислы свинца и кальция в данном случае укрепляют структуру щелочно-силикатного стекла.

Г. И. Бейр [45] в результате изучения свинцово-силикатных стекол пришел к выводу, что в них каждый атом кремния тетраэдрически окружен четырьмя кислородами, часть из которых соединяет между собой ионы кремния, а часть — ионы кремния с ионами свинца, и что каждый атом свинца должен быть соединен с двумя атомами кислорода. Как видно на схеме (рис. 1, а), опубликованной И. Е. Стенворзом [46], свинец в свинцово-силикатном стекле выполняет роль переходных связующих элементов между кремнекислородными тетраэдрами.

Н. В. Соломин [47, 48], высказывая мнение о возможности цепочечного строения стекла, допускал наличие в нем связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Me}-\text{O}-\text{Si}\equiv$, где атом металла принимает участие в формировании структурной сетки стекла.

Это мнение было подтверждено позднее Т. Н. Кешишяном и М. В. Эпельбаумом [49], а также И. И. Китайгородским и Сильвестровичем [50]. Последние авторы представили участие магния в структурной сетке стекла следующей схемой:



Я. С. Бобович и Т. П. Тулуб [51] на основе изучения спектров комбинационного рассеивания стекол установили наличие в них ковалентных связей $\text{Pb}-\text{O}$, $\text{Mg}-\text{O}$, $\text{Ba}-\text{O}$, $\text{Ca}-\text{O}$ и $\text{Zn}-\text{O}$.

В. А. Колесова [52], исследуя спектр поглощения натриево-магниевосиликатных стекол, обнаружила, что с ростом количества окиси магния полоса поглощения при 1100 см^{-1} , характерная для кристаллических модификаций кварца, плавно смещается в

область меньших частот. Такое изменение полосы поглощения было объяснено разрывом связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ и образованием связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Mg}$.

Существование связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$ в стекле показал В. А. Кожеуров [53].

На основе ряда определений расширения натриево-кальциево-силикатных стекол О. Кнап [33] приходит к представлению о микростроении стекла, отличному от гипотезы В. Захарясева

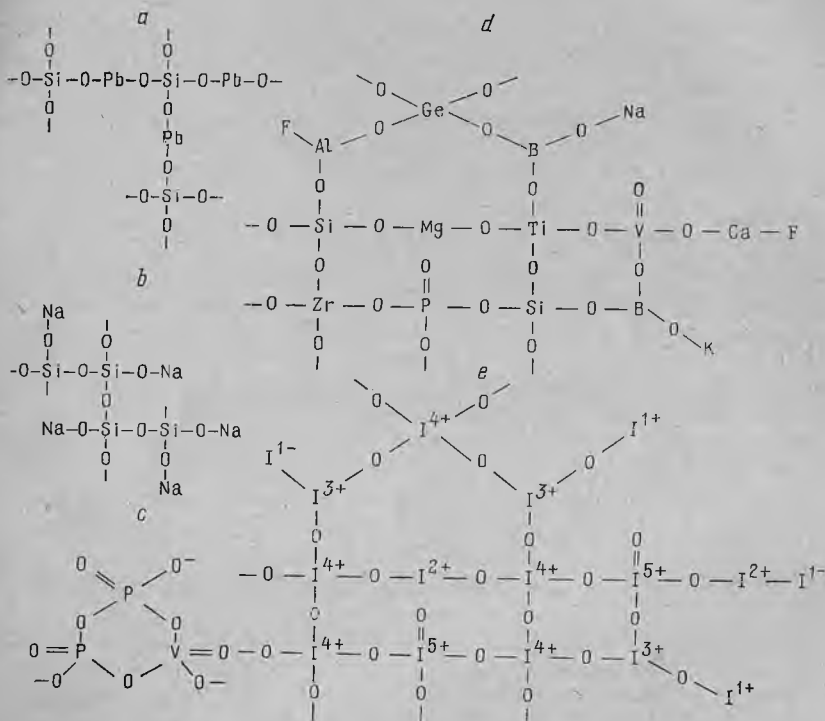


Рис. 1. Схематическое изображение строения стекол:

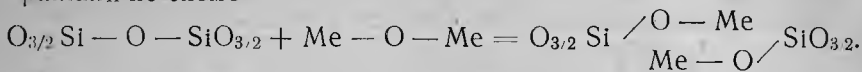
a — свинцовосиликатного [45, 46], *в* — натриевосиликатного [46, 59], *с* — фосфорнованадатного [19], *д* — предположительная схема строения стекла, содержащего P_2O_5 , V_2O_5 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , E_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O и F ; *е* — предположительная общая схема строения стекла.

и Л. А. Лебедева. Он допускает наличие связи между кальцием и структурным каркасом кремнекислородных тетраэдров, которую считает мостиковой.

О. С. Молчанова [54] указывала, что ион натрия в стекле находится в структурных группах $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Na}$ и $\equiv \text{B}-\text{O}-\text{Na}$. Наличие в стеклах этих групп было подтверждено работами С. П. Жданова и А. Я. Кузнецова [55], В. А. Флоринской [56], В. А. Колесовой [57], Л. А. Пахомовой [58].

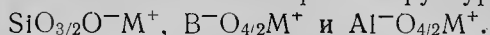
Р. В. Дуглас [59] полагает, что структура натриевосиликатного стекла может быть представлена схемой, которая показана на рис. 1, *b*.

В. И. Филиппович и Д. Д. Дмитриев [60] на основе упрощенных представлений о структуре и атомно-ионных взаимодействиях процесс растворения молекулы Me_2O в SiO_2 в стекле изображали по схеме



По их мнению, растворение первых порций MeO в SiO_2 , вероятно, происходит по такой же схеме с образованием вместо мостика $-\text{O}-$ группы $-\text{O}-\text{Me}-\text{HO}^-$.

Р. Л. Мюллер [61] указывал, что щелочные катионы в стеклах прочно связаны с отрицательно заряженными атомами кислорода, бора или алюминия в полярных структурных единицах



По представлениям В. Ф. Кокориной [66], стекла системы $\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{N}_2\text{O}$ состоят из структурных узлов $\text{SiO}_{4/2}$, $\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-\text{Na}^+$ и $(\text{SiO}_{3/2}\text{O}^-)_2\text{Ca}^{2+}$.

Подобно щелочным ионам, одновалентные галогены F^- , Cl^- , Br^- , I^- способствуют разрыву структурного каркаса стекла [61] и таким образом влияют на многие физико-химические его свойства: химическую устойчивость, вязкость, температуру размягчения и другие. Уменьшение вязкости под действием фтора объясняется [62] тем, что фтор, замещая собой часть ионов кислорода и имея заряд иона вдвое меньший, вызывает разрыв структурных связей между тетраэдрами.

Изображение структуры фосфатованадатных стекол по представлениям С. Охаши и Т. Мацумура [19] показано на рис. 1, *c*.

Принимая во внимание цитированные выше экспериментальные данные в схеме структуры, можно полагать, что все ионы в стекле находятся в постоянной взаимосвязи, определяемой их зарядом, размерами и прочностью связей, и все они являются участниками образования структурного каркаса стекла. Ионы, несущие высокий заряд (P^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ce^{4+} , B^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} и др.), образуют с кислородом пространственные полиэдры. Ионы, обладающие зарядом, равным 2 (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и др.), выполняют в структурном каркасе роль переходных элементов между полиэдрами. Несомненно, что связующим звеном между положительно заряженными ионами должны быть отрицательно заряженные ионы, с зарядом ядра не менее двух, например кислород в кислородных стеклах.

Ионы щелочных металлов и другие одновалентные ионы, например галогены, присоединяясь к структурному каркасу, нарушают его непрерывность. Они не могут давать продолжение каркаса.

Схематически такой структурный каркас в общем виде возможно было бы изобразить так, как показано на рис. 1, *d* и 1, *e*.

В таком случае средний фактор связанности (разветвленности) структурного каркаса Y , представляющий собой среднее число мостиковых ионов кислорода, связанных с положительно заряженными ионами, участвующих в образовании пространственной непрерывной сетки (заряд такого иона должен быть не меньше 2), можно выразить следующим уравнением:

$$Y = \frac{\sum I_i^{z>1} \cdot Z_i - \sum I_j^{z=1}}{\sum I_i^{z>1}},$$

где $\sum I_i^{z>1}$ — сумма ионов с положительным зарядом больше 1;

$\sum I_j^{z=1}$ — сумма ионов с зарядом, равным 1 (ионы щелочных металлов и галогены);

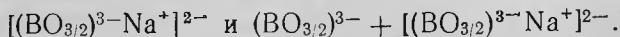
Z — заряд иона.

Надо заметить, что в выражении $\sum I_i^{z>1} \cdot Z_i$ под Z_i надо иметь в виду заряд полиэдра, образованного положительно заряженными ионами с кислородом. Для всех полиэдров, где каждый ион кислорода связан с центральным ионом одной связью, число Z_i равно заряду центрального иона. Для всех щелочных ионов $Z=1$, для щелочноземельных — 2 и т. д.

Но для фосфора и, возможно, для ванадия, которые при образовании металлокислородных полиэдров с одним кислородом связаны двойной связью [63], число $Z=3$ и схематически такие полиэдры можно обозначить $[\text{PO}_4]^{3-}$ и $[\text{VO}_4]^{3-}$.

Структурное выражение этих полиэдров будет иметь вид: $(\text{PO}_{3/2}\text{O})^{3-}$ и $(\text{VO}_{3/2}\text{O})^{3-}$. Структурные фрагменты однокомпонентных стекол состава SiO_2 с $Y=4$ и B_2O_3 с $Y=3$ можно записать $(\text{SiO}_{4/2})^{4-}$ и $(\text{BO}_{3/2})^{3-}$. Двухкомпонентное стекло $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ с $Y=3$ можно считать состоящим из фрагментов $[(\text{SiO}_{4/2})^{4-} \cdot \text{Na}^+]$, а $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ с $Y=2$ — из фрагментов $[(\text{SiO}_{4/2})^{4-} \cdot 2\text{Na}^+]^{2-}$.

Фрагменты структуры фосфатных стекол состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ с $Y=2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5$ с $Y=2,5$ можно изобразить $[(\text{PO}_{3/2}\text{O})^{3-} \cdot \text{Na}^+]^{2-}$ и $(\text{PO}_{3/2}\text{O})^{3-} + 2[(\text{PO}_{3/2})^{3-} \cdot \text{Na}^+]^{2-}$. Фрагменты боратных стекол $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с $Y=2$ и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ с $Y=2,5$ можно записать следующим образом:



При расчете Y стекол по их составу в форму вместо $\sum I_i^{z>1}$ и $\sum I_j^{z=1}$ подставляются их концентрационные выражения $\sum nM$, где n представляет число катионов (атомов металлов) в молекуле соответствующего окисла или число атомов фтора во фторидах и M — концентрация окислов или фторидов в стекле, выраженная в молях или молярных процентах.

Результаты подсчета среднего фактора связанности (разветвленности) структурного каркаса мостиковых связей показали,

что его значения для силикатных, фосфатных и боратных стекол, не содержащих одновалентные ионы, находятся в пределах от 2 до 4.

При таких значениях Y образуется непрерывный структурный каркас. При $Y=2$ структуру стекла в идеальном случае можно представить в виде одномерного каркаса — бесконечных цепочек.

Практически же в зависимости от условий синтеза в сложных стеклах, характеризуемых средним фактором связанности, равным 2, можно допустить существование структурных фрагментов с Y как меньше, так и больше 2. В идеальном случае при Y меньше 2 структура не будет иметь непрерывного каркаса, а будет состоять из цепочек ограниченной длины, характеризующейся величинами от бесконечно большого количества звеньев (членов) до двучленных и изолированных структурных фрагментов.

При таких условиях нельзя считать возможным образование стекла при Y меньше 2. Но в случае формирования смешанной структуры, состоящей из фрагментов с $Y=2$ и $Y=0$, т. е. из бесконечных цепочек и изолированных фрагментов, при значениях Y , близких к 2, практически можно получать стекла, что и подтверждается рядом исследований [64, 65].

Учитывая указанные выше соображения, теоретически пределы областей стеклообразования в окисных системах можно определить значениями среднего фактора связанности структурного каркаса более 2.

Практически в реальных стеклах в зависимости от тепловых условий их получения (температура варки, длительность варки, режим затвердевания), а также от склонности стекол к дифференциации структуры (ликвация, кристаллизация) границы областей стеклообразования отличаются от теоретических.

Надо заметить, что наменченному нами условию стеклообразования, определяемому величиной Y больше 2, отвечают все описанные в литературе, в том числе и «инвертные», стекла в системах с преимущественным содержанием элементов, которые относятся согласно гипотезе Захариасена к модификаторам, а также в системах, не содержащих или содержащих в незначительных количествах элементы, называемые стеклообразователями.

Знания теоретических границ стеклообразования, определяемых средним фактором связанности структурного каркаса Y , предопределяют возможности синтеза новых стекол.

Изложенные здесь общие представления о стеклообразовании дают основание для поиска новых составов стекол не только в системах, включающих в себя известные по Захариасену и его последователям стеклообразователи, но и без таковых.