

## ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

И. А. Левицкий, С. А. Гайлевич, И. С. Шимчик

Белорусский государственный технологический университет

Основу всех наиболее распространенных стекловидных покрытий по керамике, стекол для получения микросфер и другого назначения составляют боросиликатные составы, содержащие  $B_2O_3$  от 5 до 30 % (здесь и далее — массовое содержание). Эти составы, как правило, содержат также различные оксиды-модификаторы, что в совокупности придает требуемые свойства стеклам.

Оксиды двухвалентных металлов, вводимые в состав боросиликатных стекол, обеспечивают широкий диапазон изменения их свойств. Одной из основных причин этого воздействия исследователи видят в изменении структурного состояния бора, что определяется не только количественным соотношением между  $R_2O$ ,  $RO$  и  $B_2O_3$ , но и природой одно- и двухвалентных металлов ( $R_2O$  —  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ;  $RO$  —  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ ,  $ZnO$ ). Значительное влияние такие двухвалентные оксиды оказывают на фазовое разделение в стеклах, исследование которого представляет значительный интерес.

В данной работе изучено влияние катионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на изменение физико-химических свойств стекол во взаимосвязи с их структурой и фазовым составом.

Исследование проводили в системах, содержащих (%):  $10Na_2O$ ,  $xRO$ ,  $yB_2O_3$ ,  $zSiO_2$ . Значения  $x$  изменялись для  $CaO$  и  $ZnO$  от 5 до 30 %, для  $MgO$  и  $SrO$  — от 2,5 до 10 %, для  $BaO$  — от 5 до 20 %. Значения  $y$  находились в интервале от 5 до 50 %,  $z$  — от 30 до 75 %. Шаг изменения содержания всех оксидов составлял 2,5 %.

Исследование варочных и выработочных свойств стекол показало, что составы технологичны, процесс их варки осуществляется в интервале температур 1400 – 1450 °С. Значения выработочной вязкости расплавов колеблются в незначительных пределах и определяются радиусом двухвалентного катиона. Так, наименьшей вязкостью при выработке отличаются магнийсодержащие стекла. Они имеют также наименьший температурный интервал ее снижения. В целом влияние оксидов типа  $RO$  на понижение вязкости и соответственно увеличение продолжительности варки стекол располагается в следующей последовательности:  $BaO < SrO < CaO < ZnO < MgO$ .

Установлено, что в указанных системах преобладают прозрачные стекла, отмечаются также небольшие области опалесцирующих составов для кальций-

цинксодержащих систем. Кроме того, кальцийсодержащая система отличается наличием глушенных и опаловых стекол, которые характеризуются содержанием менее 25 %  $CaO$ . При этом для высококремнеземистых составов (более 50 %  $SiO_2$ ) данная область сужается и соответствует содержанию 10 %  $CaO$ . В цинксодержащей системе граница опаловых стекол соответствует 10 %  $ZnO$  в области высококремнеземистых составов и 35 %  $ZnO$  для составов, содержащих менее 35 %  $SiO_2$ .

Электронно-микроскопическое исследование опаловых и глушенных стекол показало ликвационную природу их фазового разделения, причем ликвация в большинстве случаев капельная. Капли располагаются равномерно и отделены друг от друга прослойками матричной стеклофазы. Количество капель в единице площади поверхности и их размеры изменяются в зависимости от состава стекол. Наиболее крупные капли (свыше 1 мкм) характерны для кальцийсодержащих стекол, в то время как в цинксодержащих стеклах размеры ликвационных неоднородностей значительно меньше (0,05 – 0,50 мкм). Все исследуемые стекла рентгеноаморфны.

Локальный рентгеноспектральный анализ элементного состава с помощью электронного микроанализатора "Сатебах" фирмы "Сатеса" (Франция) [1] был использован для определения состава фаз ликвидирующих стекол. Для исследования кальцийсодержащих ликвидирующих составов выращивали капли размером 2,0 – 2,5 мкм путем длительной термообработки стекол — в течение 24 ч при температуре 750 – 800 °С. Установлено, что при содержании 10 – 20 %  $CaO$  матрица стекол обогащена  $SiO_2$ , в каплях сосредоточены  $CaO$ ,  $Na_2O$  и, очевидно,  $B_2O_3$ . В стеклах, содержащих более 20 %  $CaO$ , матрицу формирует фаза, обогащенная  $B_2O_3$ ,  $CaO$  и  $Na_2O$ , а  $SiO_2$  сосредоточен преимущественно в капельной фазе.

В стеклах цинксодержащей системы наблюдается метастабильная ликвация, размеры образовавшихся капель весьма малы. Путем длительной (36 ч) термообработки при 750 °С удалось вырастить капли размером 2,0 – 2,2 мкм, которые подвергали анализу. При содержании до 20 %  $ZnO$  матрица цинксодержащих стекол является высококремнеземистой;  $B_2O_3$ , по-видимому, сосредоточен в каплях. Капли обогащены  $ZnO$  и  $Na_2O$ , однако часть этих оксидов все же остается в матрице. Таким образом, с повышением содержания оксидов-модификаторов ( $CaO$  и  $ZnO$ ) наблюдается ин-

инверсия ликвационных фаз при переходе от высококремнеземистых стекол к низкокремнеземистым.

При исследовании методом ЭПР кальций- и цинк-содержащих стекол установлено, что с увеличением объема фазы, обогащенной кремнеземом, растет интенсивность спектра трехкоординированного бора. С повышением объема фазы, обогащенной  $B_2O_3$ ,  $CaO$  и  $Na_2O$  для кальцийсодержащих стекол и  $ZnO$ ,  $B_2O_3$  и  $Na_2O$  для цинксодержащей системы, бор имеет четверную координацию. В стеклах, находящихся за пределами области ликвации, преобладает трехкоординированный бор. В цинксодержащих стеклах кроме парамагнитных центров, связанных с ядрами бора, обнаружены парамагнитные центры, связанные со свободным электроном в цинке. В высококремнеземистой фазе цинк присутствует преимущественно в четырехкоординированном состоянии, что подтверждает вероятность его встраивания в кремнийкислородный каркас, а в фазе, обогащенной бором, — в шестикоординированном.

Установление зависимости физико-химических свойств стекол от их состава для исследованных систем наиболее актуально вследствие их ликвации. Поэтому при анализе свойств необходимо учитывать существование в стекле двух стекловидных фаз различных составов, а результаты следует интерпретировать, основываясь на зависимости свойств двухфазных систем от составляющих их фаз.

Одним из важнейших эксплуатационных свойств стекла является ТКЛР, значения которого определяются главным образом прочностью связи между элементами структуры, силами их взаимодействия и плотностью упаковки. Ослабление указанных характеристик структуры приводит к увеличению ТКЛР стекол. Для однофазных стекол ТКЛР, как известно [2], находится в аддитивной зависимости от состава стекла, для ликвирующих составов эта зависимость усложняется.

Результаты экспериментального определения ТКЛР кальцийсодержащих стекол показывают, что их значения изменяются от  $52 \cdot 10^{-7}$  до  $74 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  и возрастают с увеличением содержания  $CaO$ . На рис. 1 отчетливо фиксируются два перегиба на кривой зависимости ТКЛР кальцийсодержащих стекол, измеренных экспериментально, от состава, в то время как зависимость теоретически рассчитанного ТКЛР по методу А. А. Аппена [2] представляет собой прямую линию. При содержании 15–20 %  $CaO$  наблюдается перегиб на кривой зависимости экспериментальных значений ТКЛР от состава. Такую закономерность можно объяснить исходя из того, что при капельной ликвации основной вклад в ТКЛР вносит матрица, а замкнутые включения играют меньшую роль. При содержании менее 20 %  $CaO$  матрицу формирует высококремнеземистая фаза, для которой характерны более низкие значения ТКЛР. При увеличении содержания  $CaO$  более 20 % наблюдается инверсия фаз. Здесь матрица обогащена  $B_2O_3$ ,  $CaO$  и  $Na_2O$ , что обуславливает существенное повышение ТКЛР стекол. Значения измерен-

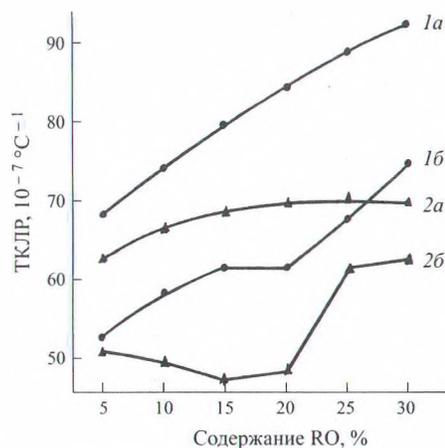


Рис. 1. Зависимость ТКЛР от содержания  $CaO$  (1) и  $ZnO$  (2) а — расчетные значения; б — экспериментальные данные

ного ТКЛР во всех случаях значительно меньше рассчитанного.

В цинксодержащих стеклах ТКЛР изменяется от  $48 \cdot 10^{-7}$  до  $62 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Следует указать, что для данных стекол значения ТКЛР ниже, чем у аналогичных кальцийсодержащих составов. Это обусловлено различием парциальных чисел вводимых оксидов. Для цинксодержащих стекол также фиксируются два перегиба на кривой зависимости экспериментально измеренного ТКЛР от состава в области 20–25 %  $ZnO$ .

Таким образом, при содержании  $ZnO$  20 % и менее матрица является высококремнеземистой, что резко снижает ТКЛР цинксодержащих стекол. При содержании свыше 20 %  $ZnO$  матрицу формирует натриево-боратная фаза, обуславливая значительное повышение экспериментального показателя ТКЛР. В обоих случаях расчетные значения ТКЛР выше экспериментальных, что связано с ликвационными явлениями в стеклах. Следует отметить более низкие значения ТКЛР стекол цинксодержащей системы по сравнению с кальцийсодержащей.

Экспериментальное определение ТКЛР прозрачных магний-, стронций- и барийсодержащих стекол показало, что увеличение содержания  $BaO$ ,  $SrO$  и  $MgO$  в исследуемом интервале способствует повышению ТКЛР. Наиболее низкие ТКЛР удается достичь при введении в состав стекла  $MgO$  и более высокие — при введении  $SrO$  и  $BaO$ . В результате сравнения экспериментальных и расчетных данных установлено, что несовпадение значений ТКЛР составляет  $(10...15) \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (рис. 2). Как видно, ТКЛР боросиликатных стекол с различным содержанием RO зависят не столько от ионного радиуса катиона-модификатора, сколько от структурного состояния стекла.

Как известно, температура начала размягчения  $t_{нр}$  определяется структурой стекла, количеством немостиковых связей, силой связи катион–анион и является одной из важнейших характеристик.

С целью изучения влияния состава ликвирующих фаз на  $t_{нр}$  рассмотрено ее изменение для кальций- и цинксодержащих стекол (рис. 3). На кривой зависимо-

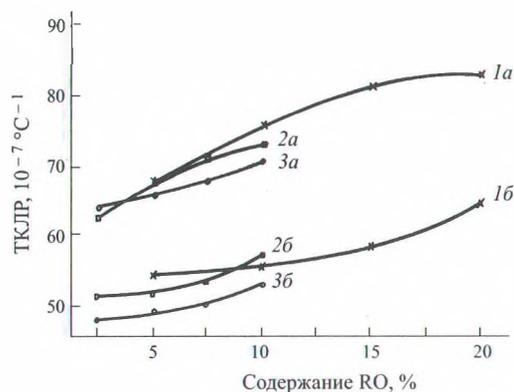


Рис. 2. Зависимость ТКЛР от содержания BaO (1), SrO (2) и MgO (3)  
а — расчетные значения; б — экспериментальные данные

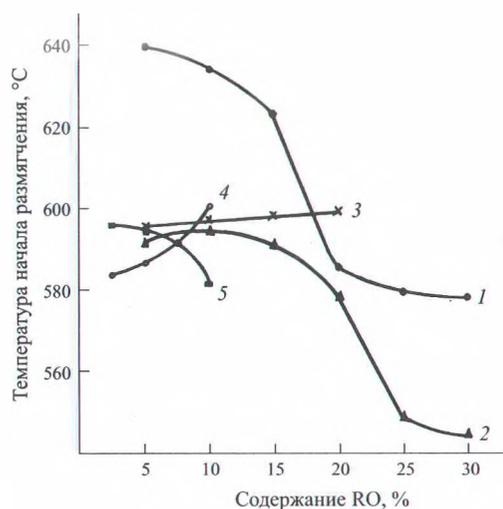


Рис. 3. Зависимость температуры начала размягчения стекол от содержания CaO (1), ZnO (2), BaO (3), MgO (4) и SrO (5)

сти  $t_{н.р}$  от состава также наблюдается перегиб. При содержании CaO 15 % и менее стекла имеют более высокую  $t_{н.р}$ , чем составы с содержанием CaO 20 % и более.

В составах, содержащих до 20 % CaO, матрица сформирована высококремнеземистой фазой — этим и объясняется более высокая  $t_{н.р}$  стекол. Поскольку силы связи катионов с кислородом в указанной фазе выше, чем в обогащенной бором, куда входит основное количество  $Ca^{2+}$  и  $Na^+$ , имеющих более низкие значения силы единичной связи катион — анион кислорода, это приводит к снижению  $t_{н.р}$ .

Следует отметить, что  $t_{н.р}$  выше у стекол с высококремнеземистой матрицей, что закономерно, так как высококремнеземистое стекло более тугоплавкое и вследствие этого более высоковязкое.

На кривых, приведенных на рис. 3, наблюдается перегиб при содержании 20 – 25 % ZnO, что указывает на инверсию фаз. Для стекол с высококремнеземистой матрицей характерна более высокая  $t_{н.р}$ , что связано с более прочными силами связи катион – анион в этой фазе. При переходе к стеклам, матричная фаза которых обогащена бором,  $t_{н.р}$  резко снижается.

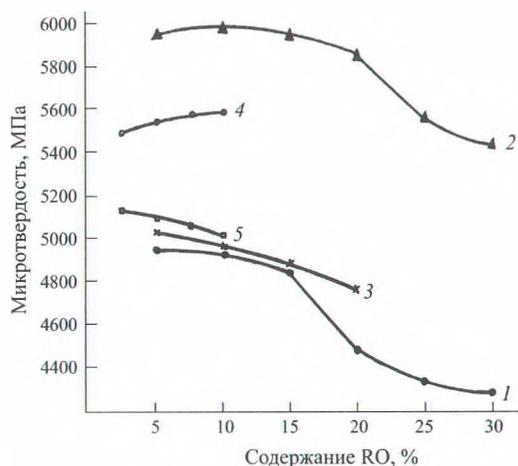


Рис. 4. Зависимость микротвердости от содержания оксидов двухвалентных металлов  
1, 2, 3, 4 и 5 — соответственно CaO, ZnO, BaO, MgO и SrO

Температура начала размягчения кальцийсодержащих стекол несколько выше, чем цинксодержащих. Это объясняется более высоким флюсующим действием ZnO по сравнению с CaO.

Таким образом, температура начала размягчения ликвирующих стекол кальций- и цинксодержащих систем существенно зависит от характера распределения ликвирующих фаз. При инверсии фаз на кривых появляются перегибы.

Зависимости температуры начала размягчения стекол от содержания оксидов двухвалентных металлов (SrO, MgO и BaO) также приведены на рис. 3.

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что температура начала размягчения опытных стекол, содержащих MgO и BaO, повышается с увеличением их количества; SrO снижает  $t_{н.р}$  и наиболее существенно при содержании 5 – 10 %.

Микротвердость стекол является сложной функцией их химического состава, и на ее величину влияют структурное состояние стекла и характер химических связей.

Установлено, что микротвердость кальций- и цинксодержащих стекол уменьшается, находясь в пределах 4950 – 4380 и 6000 – 5480 МПа соответственно. На рис. 4 можно выделить две области составов — с более высокой микротвердостью, где ее значения постепенно уменьшаются с увеличением количества CaO и ZnO, и с более низкой микротвердостью, где изменение ее значений в зависимости от состава также идет плавно. Между двумя этими областями наблюдается перегиб, соответствующий содержанию 15 – 20 % CaO и 20 – 25 % ZnO. Более высокая микротвердость присуща стеклам с высококремнеземистой матрицей, более низкая — с матрицей, обогащенной  $B_2O_3$ ,  $Na_2O$  и CaO для кальцийсодержащих стекол и  $Na_2O$ , ZnO и  $B_2O_3$  для цинксодержащих. Такое распределение значений микротвердости вполне естественно, поскольку в высококремнеземистой фазе ионы связаны более прочными связями, а в фазе, обогащенной  $B_2O_3$ , прочность связей должна быть меньше из-за большого ко-

личества катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  в кальцийсодержащей системе и  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  — в цинксодержащей.

Микротвердость стекол цинксодержащей системы несколько выше, чем стекол аналогичного состава кальцийсодержащей системы. Это может быть объяснено исходя из данных А. А. Аппена [2], установившего, что микротвердость стекол, содержащих ионы двухвалентных металлов, возрастает с уменьшением ионных радиусов этих металлов. Ион  $\text{Zn}^{2+}$ , обладая малым ионным радиусом, придает стеклу большую микротвердость, чем ион  $\text{Ca}^{2+}$ . Однако, как показали экспериментальные данные, несмотря на значительную разницу ионных радиусов, по микротвердости цинксодержащие стекла ненамного превышают кальцийсодержащие.

Зависимости микротвердости стекол от содержания  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{BaO}$  носят линейный характер. Микротвердость снижается по мере увеличения содержания  $\text{SrO}$  и  $\text{BaO}$ , и ее значения находятся в интервале 4920 – 4760 и 4859 – 4660 МПа соответственно. Что касается  $\text{MgO}$ , то он наиболее существенно повышает микротвердость стекол. В исследованном интервале содержания  $\text{MgO}$  микротвердость незначительно возрастает, составляя 5320 – 5550 МПа.

Плотность стекол зависит от вида входящих в их состав оксидов, от рода связи между ними, упорядоченности структурной сетки, плотности упаковки структурных элементов и в целом является структурно-чувствительным свойством.

Как и предполагалось, данная зависимость обладает положительной кривизной. Наблюдается некоторое уменьшение плотности при преобладающем количестве высококремнеземистой фазы в составе стекол кальцийсодержащей системы. Это объясняется присутствием трехкоординированного бора в указанной ликвационной фазе, который способствует разрыхлению кремнекислородного каркаса, так как четырехкоординированный бор встраивается в структурную сетку стекла, упрочняя ее. С увеличением количества четырехкоординированного бора, содержащегося в основной фазе, обогащенной  $\text{V}_2\text{O}_5$ , плотность повышается и составляет 2360 – 2600  $\text{кг/м}^3$ .

В цинксодержащей системе данная зависимость также обладает положительной кривизной и не имеет

сингулярных точек, что характерно для ликвидирующих составов. При преобладающем количестве высококремнеземистой фазы, содержащей бор в трехкоординированном состоянии, отмечается некоторое снижение плотности. С повышением объема фазы, обогащенной  $\text{V}_2\text{O}_5$ , в которой бор находится преимущественно в тетраэдрической координации, плотность стекол несколько возрастает. Для исследованной области системы плотность находится в интервале 2370 – 2780  $\text{кг/м}^3$ .

Что касается введения  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$  и  $\text{BaO}$ , то плотность зависит от ионного радиуса катиона, увеличение которого способствует повышению плотности. Стронцийсодержащие стекла имеют плотность 2380 – 2560  $\text{кг/м}^3$ , барий- и магнийсодержащие — 2320 – 2380 и 2420 – 2750  $\text{кг/м}^3$  соответственно.

Химическая стойкость стекол также является одним из свойств, позволяющим получать некоторые сведения об их структуре. Кроме того, химическая стойкость — одно из определяющих свойств стекол, касающихся их применения.

Определение химической стойкости стекол по отношению к воде показало, что все исследуемые стекла водостойчивы — потери массы не превышают 0,5 %. Зависимости водостойкости стекол от содержания оксидов-модификаторов носят прямолинейный характер. Исключения составляют стекла кальций- и цинксодержащих систем, где на кривых имеются перегибы, связанные, вероятно, с инверсией фаз. Четкого влияния радиуса катиона-модификатора на водостойкость стекол не установлено ввиду малых потерь массы, соизмеримых с ошибкой опыта.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить неоднозначное влияние двухзарядных катионов на свойства боросиликатных стекол, которое определяется как ионным радиусом катионов, так и структурным состоянием стекол.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Левицкий И. А.* Глушеные глазури на основе ликвидирующих стекол малощелочных составов // *Стекло и керамика.* — 2000. — № 12. — С. 7 – 11.
2. *Аппен А. А.* Химия стекла: 2-е изд., испр. — Л.: Химия, 1974. — 352 с.



**ЭКСПОЦЕНТР**  
МЕЖДУНАРОДНЫЕ ВЫСТАВКИ И ЯРМАРКИ

**ПРИГЛАШАЕТ НА ВЫСТАВКУ**  
**19 – 23 апреля**

**VT XXI–2004**

Высокие технологии XXI века

Адрес: **123100, Москва, Краснопресненская набережная, 14**  
Телефон: **(095) 255-37-99**