

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ И ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ  
СИСТЕМЫ  $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$   
МЕТОДОМ ЭПР

Ю. С. Радченко<sup>а\*</sup>, И. А. Левицкий<sup>а</sup>, И. И. Уголев<sup>б</sup>

УДК 666.11.01:539.213.1

<sup>а</sup> Белорусский государственный технологический университет,  
220050, Минск, ул. Свердлова, 13а; e-mail: yradchenko@mail.ru

<sup>б</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск

(Поступила 7 февраля 2003)

Методика ЭПР применена для изучения валентного состояния и координационного окружения парамагнитных центров ионов железа в стеклах и стекловидных покрытиях системы  $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ . Обнаружены тетраэдрическая и октаэдрическая координация ионов  $Fe^{3+}$ . Установлен характер изменения спектров ЭПР в стеклообразном и стеклокристаллическом состоянии. Показана связь координационного числа ионов железа с кристаллизационными процессами.

**Ключевые слова:** электронный парамагнитный резонанс, модификатор, кристаллизация, ион железа (III), алюмоборосиликатные стекла.

The EPR method was used for investigating the valent state and coordinational surrounding of the paramagnetic centra of iron ions in glasses and vitreous coatings of the system  $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ . The tetrahedral and octahedral coordinations of the  $Fe^{3+}$  ions have been revealed. The character of the change in the EPR spectra in the vitreous and vitrocrySTALLINE states has been determined. It is shown that the coordination number of iron ions is dependent on the crystallization processes.

**Keywords:** electron paramagnetic resonance, modifier, crystallization, iron ion, alumina borosilicate glasses.

**Введение.** В силикатном стекле ионы железа могут находиться в двух степенях окисления ( $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) и различном координационном состоянии по кислороду: в тетраэдрической координации ионы железа изоморфно замещают ионы кремния и считаются интермедиатами — стеклообразователями, в октаэдрической — ионами-модификаторами, оказывающими разжигающее действие на расплав стекла. В зависимости от степени окисления и координационного состояния ионов железа в структуре стекла изменяются и его свойства.

Практическое значение имеет изучение условий достижения и стабилизации равновесия разновалентных форм ионов железа, так как в двухвалентном шестикоординированном состоянии железо окрашивает стекло в синевато-зеленый или синий цвет. В трехвалентном состоянии оно придает желто-зеленый оттенок, более светлый при низкой координации железа (4) и переходящий в коричневый при более высокой (6). На практике используют ряд способов управления окислительно-восстановительными процессами в расплавах (изменение температурного, газового режимов стекловарения, химического состава стекла и др.). Все они связаны с необходимостью придания расплаву определенного окислительно-восстановительного состояния [1].

Цель настоящей работы — исследование методом ЭПР валентного и координационного состояния парамагнитных ионов  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  в стекловидных и стеклокристаллических материалах системы  $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  (где  $R_2O = Na_2O + K_2O$ ,  $RO = MgO + CaO$ ), определение степени влияния структурного состояния ионов железа на процессы кристаллизации и формирование цветовых характеристик глазурных покрытий.

INVESTIGATION OF GLASSES AND GLAZE COATINGS OF THE SYSTEM  $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  BY THE EPR METHOD

Yu. S. Radchenko<sup>а\*</sup>, I. A. Levitski<sup>а</sup>, and I. I. Ugolev<sup>б</sup> (<sup>а</sup> Belarusian State Technological University, 13a Sverdlov Str., Minsk, 220050, Belarus; <sup>б</sup> Institute of Physical Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk)

**Методика эксперимента.** Стекла и глазури на их основе синтезированы с применением в качестве основного сырьевого компонента магматических железосодержащих пород — метадиабазов с добавкой борсодержащего компонента, кальцинированной соды, кварцевого песка и других химических реагентов [2, 3]. Варка стекол осуществлялась в нейтральной среде в газовых пламенных печах при температуре  $1673 \pm 20$  К. Рассмотрены два сечения системы  $R_2O-RO-Fe_2O_3(FeO)-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  (табл. 1). В каждом из них исследовались две серии стекол: серия 1 (составы 1, 2, 3, 4, 5) — стекла с увеличивающимся содержанием оксида бора за счет снижения  $SiO_2$  при постоянной сумме  $FeO+Fe_2O_3$ ; серия 2 (составы 2, 6, 7, 8) — стекла с возрастающим содержанием оксидов железа при постоянном содержании в составе  $B_2O_3$ . Наплавление глазурных покрытий проводилось путем термообработки нанесенных на керамическую подложку глазурных суспензий с влажностью 50—55 % с последующей сушкой на воздухе и обжигом по скоростным режимам в электрических лабораторных печах в интервале температур 1023—1273 К.

Т а б л и ц а 1. Химический состав (мас. %) глазурных стекол

Состав/сечение	$R_2O+RO$	$FeO+Fe_2O_3$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$SiO_2$
1/1	19.0	5.0	10.0	8.6	57.4
2/1	18.9	5.0	17.5	8.5	50.1
3/1	18,8	5.0	25.0	8.4	42.8
4/1	18.7	5.0	32.5	8.3	35.5
5/1	18.6	5.0	40.0	8.1	28.3
6/1	20.3	5.8	17.5	9.7	46.7
7/1	21.6	6.6	17.5	10.9	43.4
8/1	23.0	7.5	17.5	12.0	40.0
1/2	24.0	5.0	5.0	8.6	57.4
2/2	23.9	5.0	12.5	8.5	50.1
3/2	23.8	5.0	20.0	8.4	42.8
4/2	23.7	5.0	27.5	8.3	35.5
5/2	23.6	5.0	35.0	8.1	28.3
6/2	25.3	5.8	12.5	9.7	46.7
7/2	26.6	6.6	12.5	10.9	43.4
8/2	28.0	7.5	12.5	12.0	40.0

Спектры ЭПР природного метадиабаза, стекол и глазурных покрытий (продуктов кристаллизации) регистрировали на малогабаритном спектрометре ЭПР с компьютерным обеспечением ( $\lambda = 3$  см,  $H_{\text{м}} = 100$  кГц,  $T = 293$  К). Для калибровки магнитного поля использовали контрольный образец  $MgO$  с примесью ионов  $Mn^{2+}$ . Ширина линии ЭПР поглощения измерялась как расстояние между максимумом и минимумом первой производной кривой поглощения. Результаты интегрирования использовали для количественной оценки числа парамагнитных ионов.

Идентификация кристаллических фаз глазури проведена с помощью картотеки ASTM и программы идентификации PD Win 2.0 “Порошковые методы рентгеновского анализа” (НПП “Буревестник”, Санкт-Петербург) по рентгенограммам, полученным на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рентгеновских лучей (излучение  $FeK_{\alpha}$ , детектор — счетчик Гейгера, скорость записи 1—2 град/мин в области углов  $2\theta = 10-70^\circ$ ).

**Результаты и обсуждение.** Атом железа имеет внешнюю электронную конфигурацию  $3d^64s^2$  и в соответствии с этим может образовывать два иона:  $Fe^{2+}(3d^6)$  и  $Fe^{3+}(3d^5)$ . Первый из указанных ионов не дает сигнала ЭПР при температуре выше 77 К [4—7].

В природном метадиабазе методом ЭПР зарегистрировано наличие парамагнитных центров (ПЦ), связанных с ионами  $Fe^{3+}$  (рис. 1). Спектр ЭПР представляет собой аксиально-асимметричную линию, типичную для поликристаллического состояния. Согласно [8], он состоит из нескольких фрагментов с анизотропными магнитными параметрами, принадлежащими оксидам железа, магнетиту и различным включениям шпинельного типа. Ионам железа в стеклах, по данным [7], приписываются резонансные линии с эффективными  $g$ -факторами 4.35; 3.8; 3.1; 2.4; 2.3 и 2.0. ПЦ  $Fe^{3+}$ , имеющие эффективный  $g$ -фактор больше двух, относятся к ромбически- и аксиально-искаженным тетраэдрическим позициям, для которых характерна относительно высокая степень ковалентности связи с кислородом. Центры с  $g \approx 2.3$ , характеризующиеся более ионным характером связи с кислородом, обусловлены магнитосвязанной структурой материала и относятся к внутренним тетраэдрам. Резонансная линия с  $g = 2.0$  принадлежит ионам  $Fe^{3+}$  в аксиально-искаженных октаэдрических позициях [4, 7].

При стекловании метадиабазов спектр  $Fe^{3+}$  существенно изменяется. Наблюдаемое сужение линии при возрастании интенсивности и приближение  $g$ -фактора к двум можно объяснить появлением обменно-

связанных неупорядоченных структурных образований в системе центров  $Fe^{3+}$ , а также увеличением количества таких центров, что согласуется с рентгенофазовыми исследованиями: при термообработке породы происходит переход  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  и образование магнитоупорядоченной фазы — магнетита. Спектр стекла, полученного на основе метадиабазы, характеризуется интенсивной асимметричной линией с  $g$ -фактором 2.0. Данный сигнал ЭПР обусловлен, согласно [9], присутствием ионов  $Fe^{3+}$  в октаэдрической координации. Асимметрия сигнала связана с наличием группировок  $[Fe^{3+}O_{6/2}]$  с различной степенью искажения их симметрии. Кроме того, в метадиабазовом расплаве установлены тенденция к ликвационному расслоению и образование достаточно устойчивых полианионов различной сложности, повторяющих структурные особенности природного сырья. Развитие ликвационных процессов в расплаве, очевидно, исключает полный переход  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ .

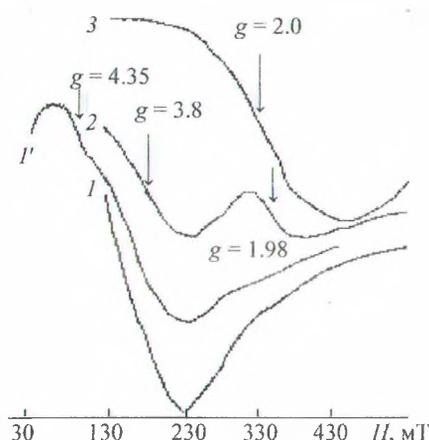


Рис. 1. Спектры ЭПР (усиление 5): 1, 1' — природный метадиабаз (усиление 3); 2 — продукт термообработки при 1273 К; 3 — стекло (метадиабазовый расплав)

В спектрах ЭПР (рис. 2) опытных стекол обнаруживаются две резонансные линии с  $g$ -факторами 4.27 и 2.0, обусловленные ионами  $Fe^{3+}$ , относительные интенсивности которых меняются в зависимости от массы навески, химического состава стекла и концентрации железа. Резонансную линию с  $g = 2.0$  в спектре ЭПР ионов железа в стеклах большинство исследователей относят к октаэдрической конфигурации иона  $Fe^{3+}$ , при этом значение ширины и асимметрия сигнала объясняются наличием сильных аксиальных искажений октаэдра [6—8, 10]. В ряде работ (см., например, [9, 10]) линия с  $g \approx 4.3$  связывается с тетраэдрическими комплексами  $[FeO_{4/2}]$ . Как установлено в [10], тем же  $g$ -факторам могут удовлетворять и модели с октаэдрическим окружением иона  $Fe^{3+}$  (группировки  $[FeO_{6/2}]$ ). Следует отметить, что интерпретация спектров ЭПР ионов в основном  $S_{5/2}$ -состоянии ( $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) с точки зрения влияния симметрии кристаллического поля — сложная задача и зачастую неоднозначная. Однако в настоящей работе при толковании спектров ЭПР  $Fe^{3+}$  мы придерживаемся точки зрения цитируемых авторов.

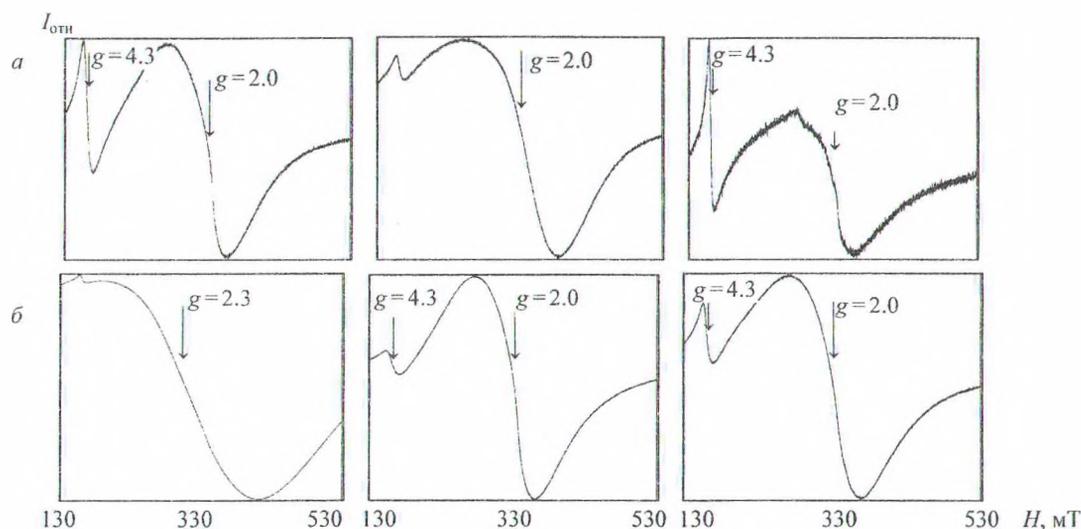


Рис. 2. Спектры ЭПР стекол (а) и глазурных покрытий (б)

Для всех исследуемых стекол преимущественной является октаэдрическая координация ионов  $Fe^{3+}$  (максимум с  $g = 2.0$ ). Увеличение содержания оксида бора в стеклах, имеющих одинаковую концентрацию оксидов железа, приводит к уменьшению общего числа ионов  $Fe^{3+}$ , причем снижается количество ионов  $Fe^{3+}$ , дающих резонансный максимум как с  $g = 2.0$ , так и с  $g = 4.27$ . Такое уменьшение общего числа ионов  $Fe^{3+}$  с повышением содержания бора свидетельствует о повышении кислотности стекла (накопление груп-

пировок  $[\text{BO}_{3/2}]$ , что и обуславливает увеличение в стеклах ионов  $\text{Fe}^{2+}$ . Смещение равновесия  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  (повышение концентрации ионов железа с низшей валентностью) при увеличении содержания оксида бора в стеклах подтверждается результатами химического анализа.

На рис. 3 представлены результаты обработки спектров ЭПР стекол в зависимости от содержания в составе  $\text{V}_2\text{O}_5$  и метадиабаз (данный компонент определяет введение оксидов железа). В сечении 1 увеличение содержания в составе ионов бора (серия 1) наряду с уменьшением общего числа парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$  приводит к увеличению в структуре стекол количества октаэдрических групп  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{6/2}]$ . Снижение общего числа ионов  $\text{Fe}^{3+}$  происходит, очевидно, за счет уменьшения числа тетраэдрических узлов  $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_{4/2}]$ , так как интенсивность характерной резонансной линии с  $g = 4.27$  уменьшается. Повышение содержания оксидов железа при постоянной концентрации оксида бора (серия 2) также увеличивает долю ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и уменьшает общее количество ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

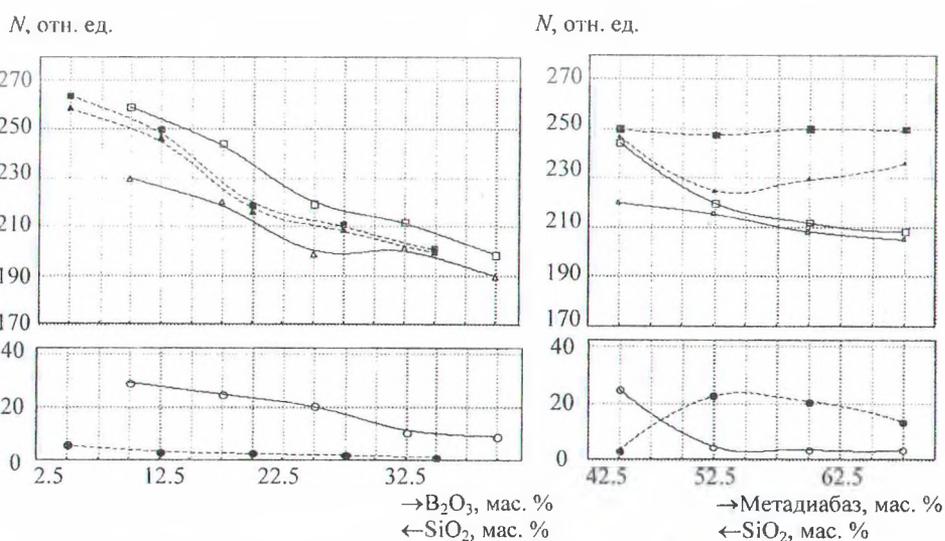


Рис. 3. Зависимость числа ПЦ в стеклах от содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  и метадиабаз в образце: количество ПЦ, дающих сигнал с  $g = 4.27$  (○) и  $g = 2.00$  (Δ); общее количество ПЦ в образце (□); сечение 1 (сплошная линия), сечение 2 (штриховая)

Анализ данного обстоятельства с позиции кислотно-основных отношений [1, 11] приводит к обратному выводу: по мере накопления в расплаве группировок основного характера ( $[\text{BO}_{4/2}]$ ,  $[\text{AlO}_{4/2}]$ ) и уменьшения группировок кислотного типа ( $[\text{SiO}_{3/2}]^+$ ,  $[\text{OSiO}_{3/2}]^+$ ) должна повышаться его основность, вызывая повышение концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Очевидно, в данном случае в процессе стеклообразования наблюдается конкуренция за слабосвязанный кислород между катионами железа и бора, а возможно, и алюминия. Кислород, вносимый оксидами металлов, расходуется на удовлетворение потребностей иона бора при построении им тетраэдров  $[\text{BO}_{4/2}]$ . Именно нехватка кислорода для осуществления перехода  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  предопределяет присутствие ионов железа в двухвалентной форме. Этот процесс усиливается, очевидно, ликвационным расслоением, характерным для данной стеклообразующей системы, и способствует, по нашему мнению, обособлению повышенного количества ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в капельной фазе по сравнению с матрицей.

Для стекол сечения 2 картина несколько меняется. Вследствие увеличения содержания доноров кислорода ( $\text{R}_2\text{O} + \text{RO}$ ) за счет дополнительного введения 5 %  $\text{CaO}$  и понижения содержания конкурирующего оксида бора следовало предположить смещение равновесия  $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$  и ожидать повышения общего количества парамагнитных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . Однако суммарное их содержание находится на уровне сечения 1. Очевидно, введение  $\text{CaO}$  усиливает ликвационное расслоение, тем самым приводя к формированию сосуществующей капельной фазы пироксенового состава. Такое изменение структуры стекол способствует интенсивному вхождению в состав данной фазы ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , что предотвращает окисление  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ . Не исключено, что ионы  $\text{Fe}^{2+}$  вступают во взаимодействие с компонентами шихты на стадии силикатообразования. Кроме того, с повышением содержания суммы оксидов железа (серия 2) в данном сечении, как и в сечении 1, происходит увеличение доли двухвалентного железа, но при этом число ионов  $\text{Fe}^{3+}$  постоянно, что также подтверждает предположение о влиянии наряду с конкуренцией за кислород каких-то структурных особенностей, в качестве которых могут выступать ликвационные явления.

В ходе исследований определено, что термообработка стекол вызывает смещение равновесия  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  в сторону увеличения двухвалентного железа (суммарное число ПЦ, дающих сигнал ЭПР, уменьшается), связано это, как установлено исследованием электронной микроскопии, с перестройкой ликвационной структуры стекол: структурные группировки перестраиваются в более выгодное термодинамическое положение. Как известно [12], обменное взаимодействие между разновалентными ионами железа происходит в том случае, если ионы находятся в структуре стекол в октаэдрической координации. В связи с этим можно предположить, что образующиеся ионы  $Fe^{2+}$  занимают октаэдрические позиции.

Количественный анализ числа парамагнитных ионов  $Fe^{3+}$  в продуктах кристаллизации (глазурных покрытиях) позволил установить их корреляцию с процессами кристаллизации. Согласно данным рентгенофазового анализа, процессы кристаллизации в глазурях начинаются около 1023 К. С повышением температуры процессы кристаллизации интенсифицируются и в температурном интервале 1123—1273 К происходит выделение кристаллических фаз. Основными кристаллическими образованиями являются плагиоклаз ( $0.7NaAlSi_2O_8 \times 0.3CaAl_2SiO_2O_8$ ) и пироксеновая фаза, натриевый магнево-железистый силикат ( $Na_2(Mg,Fe)SiO_4$ ), гематит ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) и  $\gamma$ -маггемит. В фазовом составе ряда покрытий присутствует магнетит ( $Fe_3O_4$ ). Кроме того, обнаружено наличие  $\alpha$ -кварца, обусловленное вводом мельничной добавки при помолу фритты.

Наличие в продуктах кристаллизации ПЦ  $Fe^{3+}$ , дающих резонансную линию с эффективным  $g$ -фактором 4.27, нами не связывается с кристаллизационными процессами, а относится к тетраэдрам  $[Fe^{3+}O_{4/2}]$  стеклофазы. Число таких группировок в глазурных покрытиях, как и в исходных стеклах, невелико, о чем свидетельствует невысокая амплитуда резонансных линий спектров. Для исследуемых глазурей преимущественной является октаэдрическая координация иона  $Fe^{3+}$  (максимум с  $g = 2.0$ ), что и обуславливает интенсивное выделение гематита. Кроме того, октаэдрическое кислородное окружение ионов железа обеспечивает вхождение таких группировок в структуру пироксенового твердого раствора  $Ca(Mg,Fe,Al)(Si,Al)_2O_6$ . Присутствие в фазовом составе ряда покрытий магнетита, установленное рентгенофазовым анализом, подтверждается данным исследованием: в спектре ЭПР наблюдается сильно асимметричная линия с эффективным  $g$ -фактором больше 2.0. Поглощение и, как следствие, смещение результирующего  $g$ -фактора к значению 2.3 обусловлены ферромагнитными свойствами образующейся фазы [12]. Асимметрия сигнала продуктов кристаллизации свидетельствует о наличии октаэдрических группировок  $[Fe^{3+}O_{6/2}]$  с различной степенью искажения их симметрии. С повышением температуры наплавления отмечается увеличение упорядоченности окружения парамагнитных ионов железа.

**Заключение.** В результате плавления метадиабазы образуется расплав, в котором проявляется ликвационное расслоение, при этом имеют место достаточно устойчивые полианионы различной сложности, повторяющие структурные особенности природного сырья. В процессе плавления происходит частичный переход ионов  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  с формированием октаэдрических комплексов  $[Fe^{3+}O_6]$  с различной степенью искажения их симметрии. Полный переход  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  исключает, очевидно, развитие ликвационных процессов в метадиабазовом расплаве. Предположено, что катионы  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Fe^{2+}$  входят в состав пироксеновой капельной фазы.

Проведенный анализ показывает, что ионы железа практически не принимают участия в построении стеклообразного каркаса. Число тетраэдрических узлов  $[Fe^{3+}O_{4/2}]$ , дающих резонансную линию с  $g = 4.27$ , в структуре стекол исследуемой системы не превышает 12 %, и с увеличением общего содержания ионов железа и бора их относительное количество уменьшается. Основными звеньями структурного мотива опытных стекол являются кремне- и алюмокислородные тетраэдры, боратные тетраэдры и треугольные группы  $[BO_{3/2}]$ . Ионы  $Fe^{3+}$  характеризуются координационным числом 6 и, так же как ионы  $Fe^{2+}$ , выполняют роль модификаторов. Возрастание относительного содержания оксида бора в составе стекол приводит к увеличению числа ионов  $Fe^{2+}$  в октаэдрической координации, разрушению магнитоупорядоченных кластеров и, возможно, более равномерному распределению ионов железа в объеме материала. Отмечено повышение симметрии группировок  $[Fe^{3+}O_{6/2}]$  с увеличением содержания ионов железа и бора. В исследуемой системе на равновесие  $Fe^{2+} \leftrightarrow Fe^{3+}$  влияет как конкуренция между ионами бора и железа за слабосвязанный кислород при стекловании (и процессы силикатообразования), так и ликвационное расслоение.

В процессе кристаллизации глазурных стекол происходят упорядочение и симметризация координационных сфер ионов железа. Формирование кристаллических фаз в покрытиях облегчается в присутствии октаэдрической координации ионов железа.

- [1] М.М.Шульц. Физика и химия стекла, **10** (1984) 129—138
- [2] И.А.Левицкий, Ю.Г.Павлюкевич, Ю.С.Радченко, Н.В.Аксаментова. Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук, № 1 (2001) 75—79
- [3] Ю.С.Радченко, И.А.Левицкий. Стекло и керамика, № 12 (2000) 20—23
- [4] С.А.Альтшулер, Б.И.Козырев. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп, Москва (1972)
- [5] С.А.Степанов. Физика и химия стекла, **2** (1976) 228—233
- [6] В.А.Шмуклер, П.В.Сернов, В.В.Пузь. Стекло и керамика, № 4 (1986) 16
- [7] Э.А.Петраковская, В.Ф.Павлов, О.А.Баюков и др. Физика и химия стекла, **21** (1995) 299—304
- [8] Б.Ф.Алексеев, А.М.Белоногов, Ю.В.Богачев и др. Магнитный резонанс при изучении природных образований, Ленинград (1987)
- [9] Г.О.Карапетян, В.А.Цехомский, Д.М.Юдин. ФТТ, **5** (1963) 627—633
- [10] Н.Р.Яфаев. Тр. Всесоюз. симпоз. "Стеклообразное состояние", под ред. Е.А.Порай-Кошиц, Москва (1965) 251—254
- [11] В.И.Княн, А.Б.Атракская, Ю.И.Машир. Стекло и керамика, № 12 (2001) 9—13
- [12] В.В.Горбачев, А.Б.Клюкин, Д.В.Хлестов. В сб. "Катализируемая кристаллизация стекла", под ред. А.В.Стрекалова, Москва (1986) 124—130