УДК 666.11.01

А. Е. ШИЛО, докт. техн. наук, ***С. А. КУХАРЕНКО***, канд. техн. наук,
ИСМ НАН Украины, г. Киев

КИНЕТИКА ИОНООБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИЛИКАТНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СТЕКОЛ

Було виявлено неоднозначний вплив заряду катіона на глибину ефективної дифузійної зони і його дифузійну рухливість. Ефективні коефіцієнти дифузії катіонів, так як і ширина дифузійної зони, зменшуються по мірі зростання заряду катіона від 1 до 4 ($D_{Na}^{+}>D_{Ba}^{2+}>D_{Fe}^{3+}>D_{Ti}^{4+}$), однак подальше збільшення заряду катіона для вольфраму W^{6+} викликає ріст його коефіцієнта дифузії і ширини дифузійної зони. Це пов'язано з властивостями WO_3 як поверхнево-активної речовини, обумовленими тим, що на взаємодію в дифузійній зоні поряд з потоками катіонів W^{6+} сильно впливають іонні асоціати $(WO_4)^{2-}$, що утворюють з киснем міцні направлені зв'язки. Ці закономірності схожі з закономірностями по змочуванню, електропровідності, в'язкій течії.

The effective ratios of cation's diffusion also decrease so as the width of diffusion zone in during their charge growth from 1 to 4 ($D_{Na}^{+}>D_{Ba}^{2+}>D_{Fe}^{3+}>D_{Ti}^{4+}$). But the increasing of diffusion ratios occurs with subsequent rising of cation's charge. It is connected with properties of WO_3 as a surface-active substance.

В настоящей работе изучены диффузионные процессы катионов на границе контакта тугоплавкого стекла системы $Na_2O – CaO – B_2O_3 – SiO_2$ и легкоплавкого системы $PbO – ZnO – B_2O_3 – SiO_2$. Интерес к таким исследованиям вызван тем, что в последнее время, разрабатываются композиционные материалы, для которых в качестве связующих используют стекла с различной температурой трансформации. Такие материалы находят применение при изготовлении абразивсодержащих инструментов, глазурировании, эмалировании и др. Технологический процесс получения материалов предусматривает смешивание порошков стекол с последующим нагревом, причем размер зерен порошка тугоплавкого стекла в 2 – 3 раза больше, чем легкоплавкого. Нагрев смеси порошков стекол, как правило, приводит к выравниванию химических потенциалов и возрастанию энтропии в системе, которые обусловлены в первую очередь диффузионными процессами на границе раздела стекол.

В настоящей работе исследована диффузия катионов Na^{+}, Ba^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, W^{6+} из тугоплавкого стекла в легкоплавкое. Выбор катионов обусловлен тем, что они выполняют различные функции в структуре стекла.

Обобщенные сведения о предположительной структуре и свойствах титансодержащих стекол содержатся в работах [1, 2]. Существуют различные мнения относительно роли титана в структуре стекол и ее зависимости от состава и температуры. В [1] предполагается, что при введении оксида титана в силикатные стекла, содержащие катионы с малой силой поля, такие, например, как Na^+, K^+, Sr^{2+}, Ba^{2+}, титан вначале выступает в роли стеклообразователя и находится в четверной координации. С повышением его содержания или в присутствии оксидов бора, алюминия, магния, цинка титан переходит в шестерную координацию и оксид титана выкристаллизовывается из стекла в виде рутила или анатаза. Напротив, в [2] автор приводит убедительные, на наш взгляд, данные о координации титана в стеклах системы $Na_2O – TiO_2 – SiO_2$, полученные методом дифракции нейтронов, из которых следует, что титан в этих стеклах находится в шестерной координации и образует октаэдры $TiO_{6/2}^{2–}$, избыточный отрицательный заряд которых компенсируется двумя катионами натрия. Тем самым снижается концентрация немостиковых кислородов, возникает трехмерная титаносиликатная сетка и структура упрочняется. Предполагается, что при дальнейшем повышении содержания титана он способен переходить в пятерную координацию, образуя тетрагональные пирамиды, в вершине которых находятся ионы кислорода, связанные с титаном двойной связью. Хотя такие пирамиды также имеют отрицательный заряд и каждая из них связывает два катиона натрия, дальнейшее упрочнение структуры резко замедляется или даже прекращается, поскольку структура начинает переходить из каркасной в двумерную, слоистую. Если содержание оксида титана превышает содержание оксида натрия, титанокислородные полиэдры начинают соединяться между собой не вершинами, а ребрами, образуя кластеры, структура разупрочняется и стекло кристаллизуется.

В проведенных исследованиях по взаимодействию натрийтитаноборосиликатных стекол системы $Na_2O – CaO – B_2O_3 – TiO_2 – SiO_2$ с свинцово-цинкборосиликатным стеклом системы $PbO – ZnO – B_2O_3 – SiO_2$ мы не можем ни подтвердить, ни опровергнуть предположения авторов [1, 2] о координации титана, поскольку в структурном отношении рассматриваемые многокомпонентные стекла очень сложные, и неизвестно в какой пропорции распределяются ионы натрия из одного стекла и ионы свинца из другого, которые должны компенсировать избыточные заряды титанокислородных октаэдров или тетрагональных пирамид. Тем не менее, несмотря на отсутствие прямых доказательств, а основываясь на концентрационных распределениях эле-

ментов во взаимодействующих стеклах с различным содержанием диоксида титана мы полагаем, что при добавках диоксида титана до 5 – 8 мол. % титан входит в структуру стекла в четверной координации, и лишь при дальнейшем повышении содержания диоксида титана начинается его переход в шестерную координацию и образование октаэдров $TiO_{6/2}^{2-}$, избыточный отрицательный заряд которых компенсируется двумя катионами натрия. Этот переход в процессе построения трехмерного титаносиликатного каркаса при одновременном снижении содержания немостиковых ионов кислорода, сопровождается упрочнением структуры, которая может быть условно представлена в виде двух взаимосвязанных составляющих. Первая – сетка (каркас, решетка), образованная полиэдрами катионов-стеклообразователей, соединенных с ближайшим кислородным окружением прочными направленными ионно-ковалентными связями. И вторая – ионная составляющая – катио ны-модификаторы, расположенные в пустотах каркаса и связанные с кислородом слабыми ненаправленными ионными связями. В связи с вышеизложенным, мы остановили свой выбор на натрийборосиликатном стекле с добавкой 10 мол. % диоксида титана.

На рис. 1 показано РЭМ-изображение контактной зоны в различных диффузионных парах, полученное в одинаковых условиях: диффузионный отжиг при 510 ºС в течение 1 ч.

Максимальная глубина контактной зоны (~ 4,6 мкм) наблюдается при взаимодействии с расплавом свинцовоцинборосиликатного стекла натрийборосиликатного с одно- и двухзарядными катионами Na^+ и Ba^{2+} (рис. 1, а). Введение в такое стекло 10 % (мол.) диоксида титана приводит почти к пятикратному уменьшению диффузионной зоны. На рис. 1, б при взаимодействии натрийтитаноборосиликатного стекла с свинцовоцинкборосиликатным ширина переходной зоны ~ 1 мкм.

Можно бы было предположить, что имеет место тенденция уменьшения размера диффузионной зоны при возрастании зарядов катионов от 1, 2 (Na^+, Ba^{2+}) до 4 для Ti^{4+}. Действительно, при уменьшении зарядов катионов от 1, 2 до 3 (Fe^{3+}) для натрийборосиликатного стекла с добавкой Fe_2O_3 в количестве 0,05 г/моля на 100 г расплава диффузионная зона уменьшается двукратно до 2,5 мкм (рис. 2, а). Однако дальнейшее увеличение заряда (W^{6+}) для натрийборосиликатного стекла с добавкой поверхностно-активного оксида WO_3 в таком же количестве, как и Fe_2O_3, вызывает рост глубины контактной зоны до 6 мкм (рис. 2, б) и показывает неоднозначное влияние заряда катиона на

глубину диффузионной зоны.

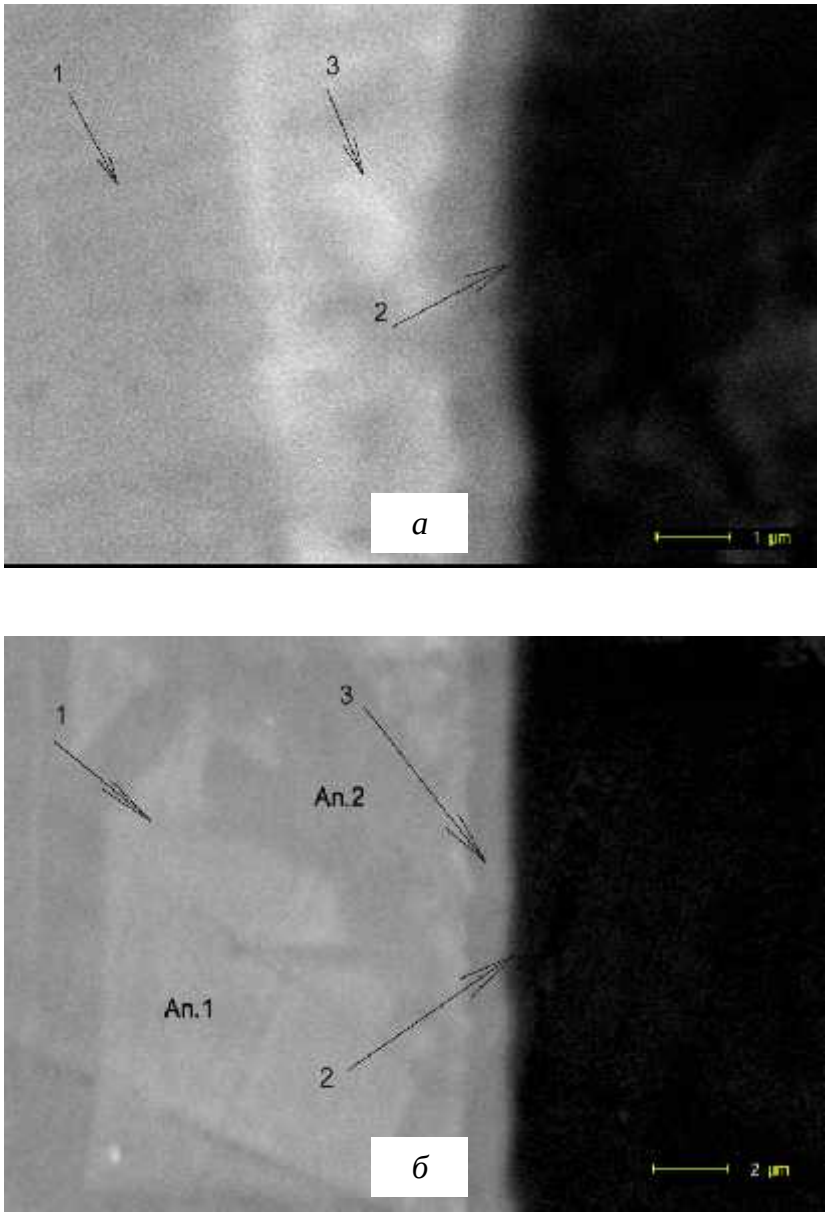

Рис. 1. РЭМ-изображение зоны контакта образцов свинцовоцинкборосиликатного стекла с натрийборосиликатным (*а*) и натрийтитаноборосиликатным стеклом (*б*); 1 – силикатное стекло; 2 – свинцовоцинкборосиликатное стекло; 3 – контактная зона.

Экспериментальные результаты изучения диффузии для пары свинцовоцинкборосиликатного и натрийборосиликатного стекол с добавками BaO, TiO_2, Fe_2O_3, WO_3 в интервале температур 440–510 °C приведены в табл. 1. Величина коэффициента диффузии в изотермических условиях определяется величиной энергии активации диффузии, которая была вычислена из температурной зависимости lg *D* от обратной температуры:

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E_{\text{дифф}}}{2.3RT},$$

где D – коэффициент диффузии при температуре T, K, D_0 – предэкспоненциальный множитель, $E_{\text{дифф.}}$ – энергия активации диффузии, R – газовая постоянная.

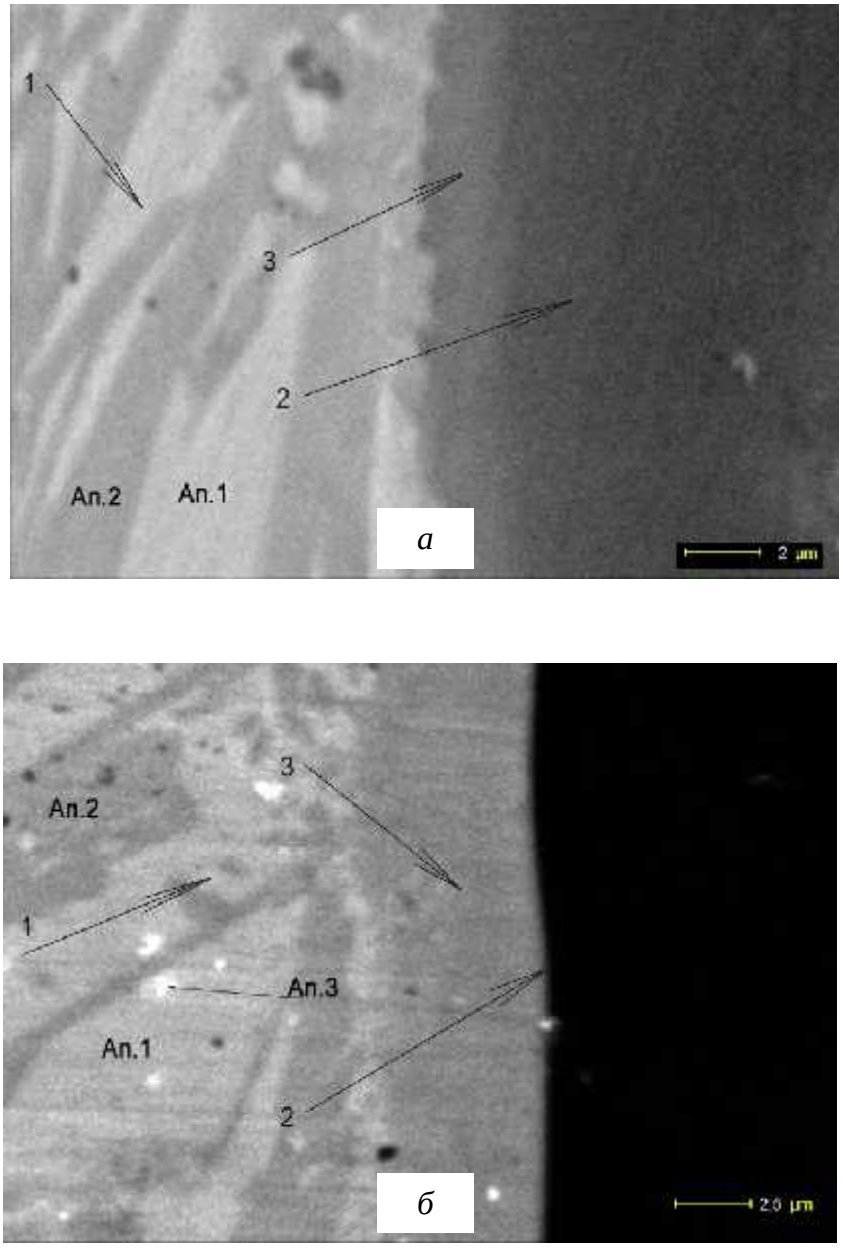

Рис. 2. РЭМ-изображение зоны контакта образцов свинцовоцинкборосиликатного стекла с натрийборосиликатным стеклом с добавками Fe_2O_3 (*а*) и WO_3 (*б*);
1 – силикатное стекло; 2 – свинцовоцинкборосиликатное стекло; 3 – контактная зона.

Таблица 1

Результаты исследования диффузии катионов в диффузионной паре свинцовоцинкборосиликатное и щелочноборосиликатное стекло с различными добавками в интервале температур 440 – 510 °С

Катион	$-\lg (D_o$, см^2/с)	$E_{дифф}$, кДж/моль
Na^+	7,20	261,5
Ba^{2+}	7,90	304,8
Fe^{3+}	8,42	331,6
Ti^{4+}	9,29	345,4
W^{6+}	7,88	302,7

Сопоставление диффузионных характеристик с некоторыми критериями, применяемыми при анализе влияния размера и заряда катиона на их диффузионную подвижность приведены в табл. 2. В качестве критериев нами выбраны ионный радиус r, разность радиусов примесного и собственного катионов в натрийборосиликатном стекле $[r - r_{Na}]$, напряженность поля вводимого катиона или сила поля по Дитцелю P (отношение заряда катиона к квадрату расстояния катион–кислород).

Таблица 2

Сопоставление диффузионных характеристик в диффузионной паре свинцовоцинкборосиликатное и щелочноборосиликатное стекло с параметрами катионов

Катион	r, $\times 10^8$ см	$[r - r_{Na}]$, $\times 10^8$ см	P/P_{Na}	$D_{510°C}$, см^2/с	$E_{дифф}$, кДж/моль
Na^+	0,97	0	1	$6{,}30\cdot 10^{-8}$	261,5
Ba^{2+}	1,06	0,09	1,10	$1{,}25\cdot 10^{-8}$	304,8
Fe^{3+}	0,74	0,23	1,17	$3{,}80\cdot 10^{-9}$	331,6
Ti^{4+}	0,76	0,21	1,29	$5{,}13\cdot 10^{-10}$	345,4
W^{6+}	0,70	0,27	1,09	$1{,}32\cdot 10^{-8}$	302,7

Зависимость диффузионной подвижности катионов с различными зарядами (бария, железа, титана, вольфрама) от силы поля по Дитцелю приведена на рис. 3. Видно, что значения $\lg D$ уменьшаются по мере возрастания поляризующей способности (силы поля по Дитцелю) катионов от однозарядных до четырехзарядных, однако взаимодействие расплавов стекол с шестизарядным катионом вольфрама не согласуется с отмеченной закономерностью.

Сопоставление диффузионной подвижности катионов от их заряда, позволяет отметить, что в первом приближении коэффициенты диффузии катионов, так же как и глубина диффузионной зоны уменьшаются по мере воз-

растания их заряда от 1 до 4 ($D_{Na}^{+} > D_{Ba}^{2+} > D_{Fe}^{3+} > D_{Ti}^{4+}$), однако дальнейшее увеличение заряда для катиона вольфрама вызывает рост его коэффициента диффузии и глубины проникновения. Эта закономерность находит объяснение, если вспомнить о свойствах оксида вольфрама как поверхностно-активного вещества.

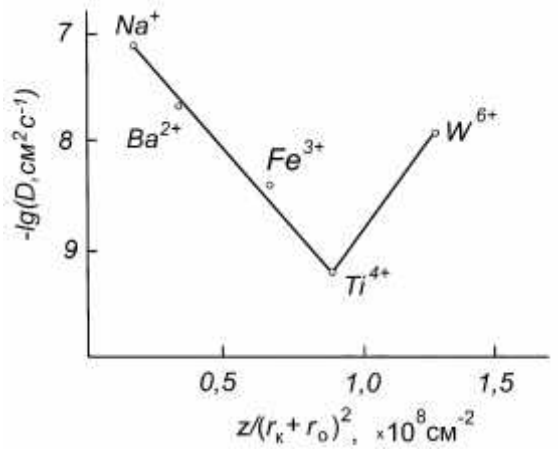

Рис. 3. Зависимость диффузионной подвижности катионов от силы поля по Дитцелю (зона контакта образцов свинцовоцинкборосиликатного стекла с натрийборосиликатным стеклом с добавками BaO, Fe_2O_3, TiO_2 и WO_3).

Известно [1], что поверхностно-активные вещества, такие как оксиды ванадия, хрома, молибдена, вольфрама, серы (V_2O_5, CrO_3, MoO_3, WO_3, SO_3) уже при небольших концентрациях способны сильно понижать поверхностное натяжение силикатных расплавов. Это свойство поверхностно-активных веществ мы использовали путем введения оксида вольфрама в натрийборосиликатное стекло в количестве 0,05 г/моля на 100 г расплава. Оксид вольфрама, снижая величину поверхностного натяжения расплава стекла, существенно ускоряет диффузию, следовательно, снижается энергия активации диффузии. Так энергия активации диффузии катиона W^{6+} составляет 302 кДж/моль, что меньше таковой для катионов титана, железа и практически на одном уровне с двухзарядным катионом бария (табл. 2). Об этом свидетельствует и зависимость диффузионной подвижности, представленная на рис. 3. Коэффициент диффузии шестизарядного вольфрама и его диффузионная подвижность находятся на одном уровне с двухзарядным катионом бария.

К сожалению, в литературе сведения о диффузионной подвижности катионов, особенно элементов, составляющих анионную матрицу стекла, весь-

ма немногочисленны. Сопоставление разрозненных данных позволяет, однако, отметить, что коэффициенты самодиффузии ионов уменьшаются по мере возрастания их заряда $D_{Na^+} > D_{Ba^{2+}} \geq D_{Ca^{2+}} > D_{O^{2-}} > D_{Al^{3+}} > D_{Si^{4+}}$.

При анализе влияния различных факторов на диффузионные характеристики необходимо учитывать не только прочность закрепления катиона в окружающем его кислородном полиэдре, но и возможные локальные изменения структуры стекла, обусловленные природой диффундирующего катиона. Рассмотрим это на примере катиона железа.

Оксиды железа оказывают значительное влияние на строение натрийборосиликатных стекол и повышают их химическую стойкость и водоустойчивость. Свидетельством этого могут служить ИК–спектры отражения натрийборосиликатного стекла в исходном состоянии и с добавкой Fe_2O_3, представленные на рис. 4. Образцы стекол были термообработаны при температуре 510 ºС в течение 1ч.

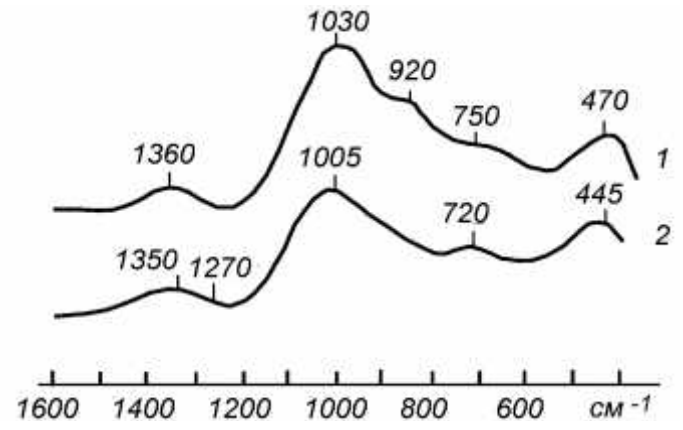

Рис. 4. ИК–спектры отражения натрийборосиликатного стекла исходного (1) и с добавкой Fe_2O_3 (2)

На основании сходства спектров отражения и поглощения и с учетом данных по спектрам, представленных в работах [3 – 6], ИК–спектры отражения натрийборосиликатного стекла исходного и с добавкой Fe_2O_3 можно интерпретировать следующим образом.

Полосы отражения с максимумом 1360 – 1350 $см^{-1}$ на обоих спектрах указывают на присутствие борокислородных тригональних групп, имеющих немостиковые связи $B_3–O^-$, обращенные к катионам Na^+ и Fe^{2+}. Полоса отражения при 1270 $см^{-1}$, присутствующая в стекле с добавкой Fe_2O_3 свидетельствует о наличии химических связей $B_3–O–B_3$ в цепочках из борокислород-

ных треугольников, образующихся в присутствии катионов двухвалентного железа в боратной составляющей. Основная полоса отражения с максимумом при 1030 – 1005 $см^{-1}$ на обоих спектрах обусловлена колебаниями валентных связей Si–O–Si, причем на положение и величину максимума существенно влияет замена катионов Si^{4+} на Fe^{3+} или вхождение тетраэдров $[Fe^{3+}O_4]$ в кремнекислородный каркас. На указанную полосу накладываются и полосы отражения в интервале 1250 – 800 $см^{-1}$, обусловленные колебаниями химических связей B–O в борокислородных тетраэдрах. Полоса отражения при 920 $см^{-1}$ вызывается колебаниями химических связей $Si–O^{-}$, обращенных к катионам Na^{+} и Fe^{2+}. Полосы отражения с максимумами при 750 – 720 и 470 – 445 $см^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связей бор–кислород и кремний–кислород в борокислородных треугольниках и кремнекислородных тетраэдрах соответственно.

Таким образом, можно считать, что катионы Fe^{3+} в первую очередь создают тетраэдрические комплексы $[Fe^{3+}O_4]^{-}$ Na^{+}, переводя катионы B^{3+} из четырех- в трехкоординированное состояние. При этом происходит разделение катионов железа по различным структурным составляющим: заряженные тетраэдры $[Fe^{3+}O_4]$ не могут быть соседями, поэтому они изоморфно замещают тетраэдры $[SiO_4]$ и прочно закрепляются в смешанном каркасе, а катионы Fe^{2+} локализуются возле борокислородных треугольников боратной составляющей, замедляют ее растворение и повышают водоустойчивость натриевоборосиликатного стекла за счет образования прочных связей с кремнекислородными тетраэдрами.

Список литературы: 1. *Аппен А. А.* Химия стекла. – Л.: Химия, 1970. – 352 с. **2.** *Ходаковская Р. Я.* Химия титансодержащих стекол и ситаллов. – М.: Химия, 1978. – 286 с. **3.** *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 188 с. **4.** *А. Г. Власов, А. Ф. Позубенков, Н. А. Савченко и др.* Инфракрасные спектры щелочных силикатов. – Л.: Химия, 1970. – 344 с. **5.** *Власова Е. В., Валяшко М. Г.* Инфракрасные спектры поглощения водных боратов // Журн. неорган. химии. – 1966. – Т. 11, № 7. – С. 1539 – 1547. **6.** *Чеховский В. Г.* Интерпретация ИК спектров щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. – 1985. – Т. 11, № 1. – С. 24 – 33.

Поступила в редколлегию 26.10.07