

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.31+546.62:

О РАСТВОРЕНИИ ЩЕЛОЧНЫХ ОКИСЛОВ И ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ В БОРСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ

Т. П. ДГЕБУАДЗЕ и Г. И. ЖУРАВЛЕВ

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 5 X 1976

Рассматривается растворение небольших количеств щелочных окислов и оксида алюминия в борсиликатных стеклах с точки зрения известных физико-химических представлений о процессе взаимной растворимости жидкостей.

Показано, что эти представления хорошо согласуются с экспериментально наблюдаемыми фактами изменения свойств и структуры этих стекол.

Библ. ссылок 13.

Представления о стекле, как о переохлажденной жидкости, заложенные Тамманом, сохраняют актуальность до наших дней [1]. Поэтому, явления, характерные для жидкостей, могут проявляться аналогичным образом и в стеклах. В частности, весьма распространенное явление ограниченной взаимной растворимости различных жидкостей наблюдается также в стеклообразных системах в виде неполной смешиваемости компонентов.

Рассмотрение простейших двухкомпонентных систем на основе кремнезема и борного ангидрида [2] приводит к заключению, что многие окислы, в частности, щелочные и щелочноземельные, плохо смешиваются как с кремнеземом, так и с борным ангидридом, образуя довольно обширные области составов ограниченной смешиваемости.

Из диаграмм состояния систем $R_2O-B_2O_3$ и R_2O-SiO_2 с нанесенными на них областями метастабильной ликвидации видно, что при сравнительно небольших количествах щелочных окислов в указанных системах они плохо смешиваются при температурах ниже ликвидуса как с борным ангидридом, так и с кремнеземом. Между тем борный ангидрид и кремнезем хорошо растворяются в больших количествах щелочных окислов, смешиваясь с ними в значительной области составов [2, 3].

Полная взаимная растворимость кремнезема и борного ангидрида, по-видимому, осуществляется только при достаточно высоких температурах. При температурах же ниже линии ликвидуса обнаружена об-

ширная область ограниченной смешиваемости компонентов, которая свидетельствует о трудности растворения кремнезема в борном ангидриде и борного ангидрида в кремнеземе [4]. Структура таких двухкомпонентных борсиликатных стекол представляет собой два взаимопроникающих боркислородный и кремнекислородный каркасы [5].

При введении небольшого количества щелочного окисла в состав такого двухкомпонентного борсиликатного стекла, подвергающегося согласно [4] метастабильной ликвации и, следовательно, состоящего из двух фаз, щелочной окисел должен растворяться в этих фазах. Распределение щелочного окисла в фазах должно в основном зависеть от его растворимости в кремнеземе и борном ангидриде. Как указывалось выше, щелочные окислы растворяются с трудом при температурах ниже ликвидуса как в SiO_2 , так и в B_2O_3 .

Однако имеется определенная разница в растворении щелочных окислов в SiO_2 и B_2O_3 . Если растворение щелочных окислов в SiO_2 в значительной степени зависит от вида щелочного иона и значительно увеличивается с ростом его радиуса [2], то в случае B_2O_3 такая зависимость отсутствует [3].

В связи с этим, очевидно, и наблюдается увеличение щелочных окислов в кремнеземистой фазе борсиликатных стекол с ростом радиуса вводимого в стекло щелочного иона, определяемого из анализа данных исследования электрических свойств. Согласно этим данным, в стеклах, содержащих окись лития, обнаруживающих замкнутые высокопроводящие включения, наблюдаются значительно более четко определяемые релаксационные максимумы на кривых суммарных диэлектрических потерь и меньшие энергии активации проводимости, чем в соответствующих стеклах, содержащих окись натрия. Этот факт свидетельствует о более высоком содержании щелочных окислов в кремнеземистой матрице литиевых стекол по сравнению с натриевыми.

С переходом к калиевым стеклам процесс возрастания количества щелочи (окиси калия) в кремнеземистой фазе в связи с ее большей способностью растворения в кремнеземе должен проявляться в еще большей степени. Нивелирование разницы в концентрациях окиси калия в фазах, по-видимому, является причиной невозможности выявления существования замкнутых включений борсодержащей фазы с помощью электрических измерений.

В борсиликатных стеклах с добавками окиси рубидия или окиси цезия можно ожидать локализации щелочи в основном в кремнеземистой фазе* ввиду ее лучшей растворимости в ней, а не в борсодержащей фазе. Однако этот очевидный вывод требует экспериментального подтверждения.

* Существование несмешиваемости в борсиликатных стеклах, содержащих окись цезия, отмечается в работе [6], стр. 138.

Соответственно должен изменяться ход направления коннод в области метастабильной ликвиации при возрастании радиуса щелочного иона. В системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по экспериментальным данным различных авторов конноды располагаются под определенным углом наклона к стороне $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ [7]. Для литиевых стекол этот угол, по-видимому, должен еще больше возрасти, а для калиевых стекол—уменьшиться, вследствие чего конноды будут идти почти параллельно этой стороне треугольника. В случае рубидиевых и цезиевых стекол нужно ожидать изменения направления коннод.

Электрические измерения в стеклах, содержащих 2 и 4% Na_2O^* и обнаруживающих высокопроводящие замкнутые включения, показывают, что энергия активации релаксации в щелочноборатных включениях и энергия активации проводимости в кремнеземистой матрице уменьшаются при увеличении общего содержания Na_2O в стекле, что свидетельствует о возрастании числа ионов натрия как во включениях, так и в матрице.

Это, по-видимому, связано с тем, что для каждой определенной температуры в пределах области метастабильной ликвиации рассматриваемой системы отношение концентрации ионов натрия в равновесных борсодержащей и кремнеземистой фазах не должно изменяться при увеличении общего содержания окиси натрия в стекле, как это следует из закона распределения [7]. Для строгого доказательства выполнимости указанной закономерности нужно установить, что коэффициент распределения, представляющий отношение концентраций третьего компонента (при его небольших содержаниях в системе и постоянной температуре) в двух фазах, сохраняется постоянным для различных концентраций этого компонента в рассматриваемой системе. Однако определение точного количественного содержания окиси натрия в фазах экспериментально нелегко. Адсорбционный анализ для этой цели, по-видимому, недостаточен, т. к. при выщелачивания щелочноборатной фазы не исключена возможность перехода в раствор щелочи из кремнеземистой фазы.

Интересно, как должна распределяться окись алюминия в фазах при введении ее в небольших количествах в щелочноборсиликатные стекла, подвергающиеся фазовому разделению. По всей вероятности, целесообразно предположить, что окись алюминия должна растворяться в большей степени в борсодержащей фазе, чем в кремнеземистой, ибо окись алюминия в кремнеземе плохо растворяется [8]. Согласно экспериментальным данным по выщелачиванию легкорастворимой фазы в щелочноборсиликатных стеклах, содержащих небольшие количества окиси алюминия, почти весь алюминий, содержащийся в стекле, переходит в раствор [9]. По мнению автора работы [9], это свидетельствует о том, что алюминий не может находиться в кремнеземистой составляющей. С другой стороны, при исследовании электрических свойств

* Соотношение борного ангидрида и кремнезему в этих стеклах постоянно [6].

боратных стекол с добавками окиси алюминия было замечено, что они становятся более однородными. Все это свидетельствует о том, что, действительно, окись алюминия растворяется в основном в борсодержащей фазе щелочноборатных стекол.

Этот вывод трудно согласовать с представлениями, согласно которым, введение Al_2O_3 в ликвирующее натриевоборсиликатное стекло ослабляет ликвационный распад в связи с разрушением комплекса $[BO_{4/2}]Na$ и образованием комплекса $[AlO_{4/2}]Na$, совместимого с кремнекислородными тетраэдрами [10]. Такие представления о роли «комплексов» для объяснения ликвационных явлений в стеклах даны в недавней работе [11].

Вообще, выяснение причин, определяющих то или иное влияние добавок различных компонентов на явление ликвации в стеклах, весьма важно.

Согласно представлениям, вытекающим из физической химии растворов, введение третьего компонента в систему, состоящую из двух ограниченно смешивающихся жидкостей, должно существенно сказаться на изменении коэффициента распределения системы только при высоких его концентрациях [7].

Однако, если на взаимную растворимость двух компонентов введение небольших количеств третьего компонента не должно существенно оказываться, то его влияние на скорость фазового разделения оказывается часто весьма заметным.

Это вызывается тем обстоятельством, что введение третьего компонента может сильно влиять на основные факторы, определяющие кинетику фазового распада: свободную энергию системы, поверхностное натяжение сосуществующих фаз, коэффициент взаимодиффузии.

Так, введение окиси натрия и в особенности окиси лития в двухкомпонентное борсиликатное стекло заметно повышает критическую температуру метастабильной ликвации. Окись калия в меньшей степени действует на T_d , как впрочем, по-видимому, и окислы рубидия и цезия.

Повышение T_d способствует увеличению скорости фазового распада, как это и проявляется на практике в литиевых и натриевых стеклах. Однако и в калиевых стеклах и, по-видимому, даже в цезиевых, в которых возрастание T_d не очень существенно (так для малощелочных калиевоборсиликатных стекол $T_d \sim 600^\circ$ [6], а в системе $B_2O_3-SiO_2$ $T_d \sim 550^\circ$ [4]), скорость распада значительно выше, чем в бесщелочных борсиликатных стеклах. Возможно, это связано с возрастанием коэффициента взаимодиффузии в связи с уменьшением вязкости стекол с введением в них щелочных окислов.

Для учета влияния поверхностного натяжения фаз, которое может сильно сказаться на конечных стадиях фазового распада (при переконденсации), необходимо знать, как оно изменяется при растворении той или иной щелочи в фазах. Так, изотермический процесс переконденсации

ции в литневых стеклах протекает значительно быстрее, чем в натриевых, что, по-видимому, определяется в основном способностью окиси лития в большей степени повышать поверхностное натяжение, чем окись натрия [12].

Введение Al_2O_3 в щелочноборсиликатные стекла приводит к хорошо известному уменьшению T_d и скорости фазового распада. Однако с другой стороны наблюдается следующий интересный экспериментальный факт. Так, хотя начальная стадия фазового распада в стекле с алюминием протекает медленнее, чем в стеклах без алюминия, процесс переконденсации происходит быстрее в стекле с алюминием [13].

Этот факт можно объяснить, по-видимому, изменением коэффициента поверхностного натяжения сосуществующих фаз при растворении в них Al_2O_3 . Увеличение σ боратной фазы при растворении в ней Al_2O_3 приводит к повышению скорости процесса переконденсации в щелочноборсиликатных стеклах с добавками Al_2O_3 . Этим можно объяснить более быстрый рост частиц в стекле, содержащем окись алюминия, по сравнению со стеклом, не содержащем ее, хорошо наблюдающимся на электронно-микроскопических снимках [13].

ԲՈՐՍԻԼԻԿԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ ԱԼՎԱԼՎԱՆ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ԵՎ ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

S. Պ. ԴԴԵՐՈՒԱԶԵ և Գ. Ի. ԺՈՒՐԱՎԼՅՈՎ

Ներկա աշխատանքում ֆիզիկա-քիմիական կլասիկ պատկերացումների տեսանկյունից քննարկվել է ալկալական օքսիդների և ալյումինի օքսիդի լուծելիությունը մեթաստաբիլ ֆազային բաժանման հակված բորսիլիկատային ապակիներում: Ստացված արդյունքները հնարավորություն են տալիս ենթադրելու, որ լուծման այդ պրոցեսը ամենայն հավանականությունով կարելի է բացատրել իրար մեջ սահմանափակ խառնվող հեղուկներին բնորոշող օրինաչափություններով:

Այս աշխատանքից բխող հիմնական եզրակացությունը կայանում է նրանում, որ ֆազային բաժանման ընդունակ բորսիլիկատային ապակիներում կոմպոնենտների լուծման պրոցեսը կարող է ընթանալ առանց զգալի քիմիական փոխազդեցության, այսինքն առանց տարբեր տիպի միացությունների, առաջացման:

ON THE DISSOLUTION OF ALKALI OXIDES AND ALUMINIUM OXIDE IN BOROSILICATE GLASSES

T. P. DGEBUADZE and G. I. ZHURAVLYOV

The introduction of small amounts of alkali oxides and aluminum oxide into borosilicate glasses was shown to bring about dissolution in the boron and silica phases.

The distribution of these oxides is determined by their solubility in the phases. The dissolution process obeys the classical solubility laws derived from physical chemistry.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Тамман, Стеклообразное состояние, М.—Л., ОНТИ, 1935.
2. Диаграммы состояния силикатных систем, вып. 1, Изд. «Наука», Л., 1969.
3. R. R. Shaw, D. R. Uhlmann, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 377 (1968).
4. R. J. Charles, F. E. Wagstaff, J. Amer. Ceram. Soc., 51, 16 (1968).
5. С. П. Жданов, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1011.
6. Н. С. Андреев, О. В. Мазурин, Е. А. Пораб-Кошиц, Г. П. Роскова, В. Н. Филипович, Явления ликвации в стеклах, Изд. «Наука», Л., 1974.
7. В. А. Киреев, Курс физической химии, М., Госхимиздат, 1955.
8. J. F. MacDowell, G. H. Beall, J. Amer. Ceram. Soc., 52, 17 (1969).
9. Д. П. Добычин, Сб. «Стеклообразное состояние», М.—Л., Изд. «Наука», 1965.
10. S. P. Zdanov, E. v. Koromaldi, Compt. rend. VII Congr. Int. du verre, v. 2 3С2, 1965.
11. Б. Г. Варшал, О. В. Мазурин, Физика и химия стекла, т. 1, 80, 1975.
12. А. А. Анпен, Химия стекла, Л., Изд. «Химия», 1974.
13. Т. П. Дгебуадзе, В. И. Аверьянов, Сб. «Стеклообразное состояние», т. 5, вып. 1, изд. АН Арм. ССР, Ереван, 1970.