

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.1 + 543.5

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ
В АЛЮМОБОРАТНЫХ СИСТЕМАХ

М. М. ГЕВОРКЯН, Г. Г. ЧАЛЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 V 1998

Исследованы стеклообразование и кристаллизационная способность стекол систем $MeB_2O_4-Al_2O_3$ (металл — Zn, Cd, Pb). Изучены концентрационные зависимости температуры ликвидуса (t_n) и температурный интервал кристаллизации ($\Delta t_{кр}$) стекол. Проведен ДТА, РФА и ИК спектроскопический анализ стекол и продуктов их кристаллизации. Сделаны предположения о координационных состояниях бора, алюминия и модифицирующих катионов в структурном каркасе алюмоборатных стекол.

Рис. 2, библиографических ссылок 11.

Создание стеклообразных материалов, обладающих новыми ценными свойствами, является важной задачей современного материаловедения. Алюмоборатные системы представляют интерес в качестве основы для синтеза легкоплавких припоечных стекол, стекол, поглощающих тепловые нейтроны, оптических стекол с особым ходом дисперсии, радиационно-защитных стекол и т.д. [1].

Из оксидов двухвалентных металлов побочных подгрупп периодической системы для синтеза алюмоборатных стекол наи-

более часто применяются ZnO , CdO , PbO . Поведение этих оксидов в целом идентично с поведением щелочно-земельных оксидов, однако в ряде случаев наблюдаются существенные отличия. Стекла, содержащие катионы с внешней оболочкой 18 (Zn^{2+} , Cd^{2+}) или $18+2$ электронов (Pb^{2+}), имеют более низкую температуру размягчения, чем стекла, содержащие катионы того же радиуса, но типа благородного газа с внешней электронной оболочкой из 8 электронов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) [2].

В настоящей работе исследованы стеклообразование и физико-химические свойства алюмоборатных стекол в системах $MeB_2O_4-Al_2O_3$ (где Me — это Zn , Cd , Pb).

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Синтез стекол проводился при температуре $900-1300^{\circ}C$ в течение 60 мин в платиновом тигеле в электрической печи. Составы стекол контролировались химическим анализом. Области стеклообразования лежат в интервале составов, содержащих $0-25$ мол.% Al_2O_3 для системы $ZnB_2O_4-Al_2O_3$, $0-40$ мол.% для системы $CdB_2O_4-Al_2O_3$, и $0-45$ мол.% Al_2O_3 для системы $PbB_2O_4-Al_2O_3$.

ДТА стекол составов ZnB_2O_4 , CdB_2O_4 и PbB_2O_4 показывают 2 ярко выраженных пика, соответствующих низко- и высокотемпературным боратам. Основными кристаллическими фазами являются: в цинкоборатной системе — $4ZnO \cdot 3B_2O_3$ и $\alpha-5ZnO \cdot B_2O_3$, кадмиевоборатной — $2CdO \cdot 3B_2O_3$ и $3CdO \cdot 2B_2O_3$, свинцовоборатной — $\beta-PbO \cdot B_2O_3$ и $\alpha-PbO \cdot B_2O_3$. При введении Al_2O_3 наблюдается постепенное уменьшение до полного исчезновения (при содержании $Al_2O_3 > 20$ мол.%) пика, соответствующего низкотемпературному борату. Одновременно все сильнее проявляются пики кристаллизации с максимумами при температурах $930^{\circ}C$ (система $ZnB_2O_4-Al_2O_3$), $894^{\circ}C$ ($CdB_2O_4-Al_2O_3$) и $785^{\circ}C$ ($PbB_2O_4-Al_2O_3$). Рассмотрение температуры ликвидуса t_L в стеклообразующих системах как критерия стеклообразования целесообразно, т.к. для образования стекол необходимо сочетание высокой силы межатомных связей с низкой температурой плавления [3]. Важную роль в этих закономерностях играет природа модифицирующего катиона. Ионы Zn^{2+} .

Cd^{2+} и Pb^{2+} характеризуются сильно выраженной поляризуемостью и их связь с кислородом имеет ковалентный направленный характер, благодаря чему метабораты цинка, кадмия и свинца можно получить в стеклообразном состоянии. Метабораты щелочно-земельных металлов не стеклуются, несмотря на близость их ионных радиусов с радиусом вышеперечисленных катионов [4-6]. Гомогенные стекла получают начиная с определенного соотношения $\text{B}_2\text{O}_3/\text{MeO}$, при этом область стеклообразования и стабильность стекол возрастают с увеличением ионного радиуса вводимого катиона модификатора в ряду $\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$.

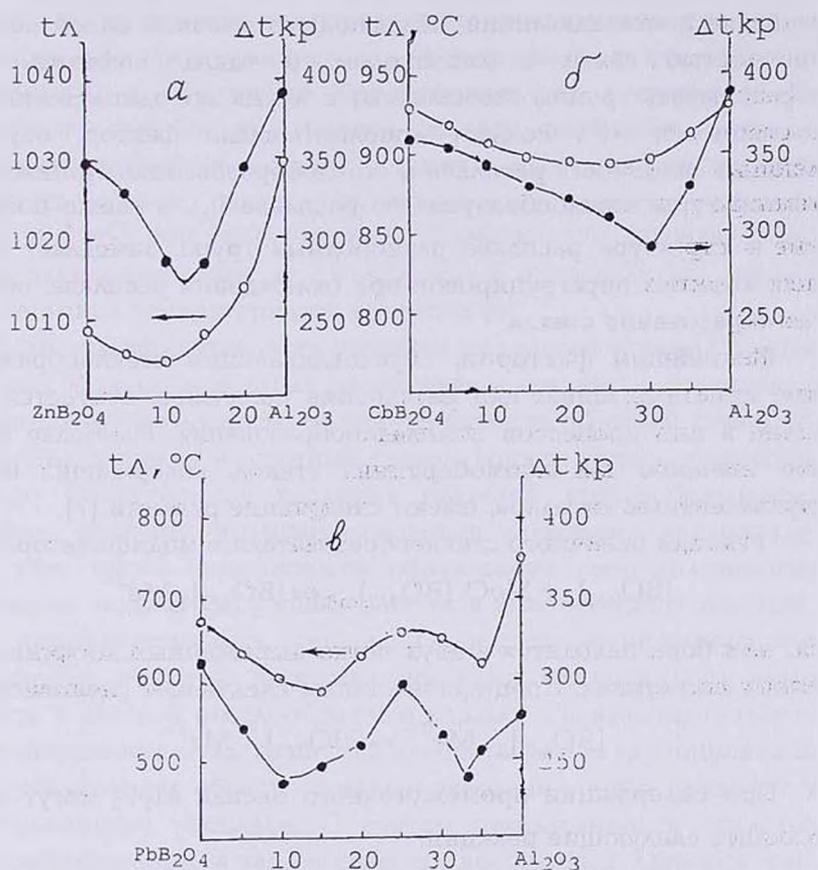
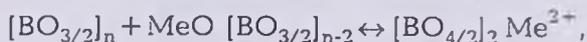


Рис.1. Изменение температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) и температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$) стекол систем: а) $\text{ZnB}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$; б) $\text{CdB}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$; в) $\text{PbB}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$.

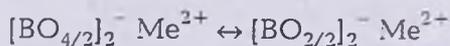
При рассмотрении зависимостей t_A в псевдобинарных системах (рис.1) видно, что при введении Al_2O_3 t_A снижается, кривая проходит через минимум при содержании 10 и 25 мол.% Al_2O_3 для систем $ZnB_2O_4-Al_2O_3$ и $CdV_2O_4-Al_2O_3$, соответственно. Ход температур ликвидуса в этих системах относится к простому эвтектическому типу. Для систем $PbV_2O_4-Al_2O_3$ с появлением дополнительного максимума на кривой t_A образуются не одна, а две эвтектики при содержании Al_2O_3 15 и 25 мол.%. Таким образом, введение алюминия понижает температуру ликвидуса, снижает величину энергии, необходимой для разрыва бесконечных борокислородных цепей с образованием более коротких $B_2O_5^{2-}$, $B_4O_7^{2-}$ групп. Появление в расплаве ионов алюминия, обладающего высокой силой поля и прочностью связи с кислородом, а также возможностью образовывать группы (комплексы) с двумя координационными состояниями Al^{3+} , создает дополнительный фактор, определяющий склонность расплава к стеклообразованию. Понижение температуры стеклообразующего расплава (t_A), а также появление в структуре расплава разнородных групп, замедляет процесс атомных перегруппировок при охлаждении расплава, облегчая образование стекла.

Важнейшим фактором, обуславливающим стеклообразование, кристаллизацию или расслоение расплавов, считается наличие в них процессов комплексообразования. Наиболее важное значение для алюмообратных стекол, содержащих ионы двухвалентных металлов, имеют следующие реакции [7].

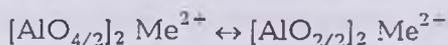
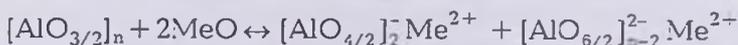
Реакция основного стеклообразователя и модификатора:



т.к. ион бора находится в двух четко выраженных координационных состояниях. Специфично также следующее равновесие:



При содержании промежуточного оксида Al_2O_3 могут происходить следующие реакции:



Однозначно выявлено, что в четырехкоординированном состоянии алюминий выступает в роли стеклообразователя, а шестикоординированный является модификатором [8]. Учитывая также то обстоятельство, что четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора, можно предположить, что ионы алюминия входят в каркас стекол преимущественно в виде групп $[AlO_4]$, а во всем интервале вводимого Al_2O_3 происходят координационные переходы $[BO_4] \rightarrow [BO_3]$.

Таким образом, в присутствии оксидов MeO (где Me—Zn, Cd, Pb), вносящих легкополяризуемые ионы кислорода, ионы Al^{3+} и B^{3+} образуют алюмокислородные и борокислородные комплексы, а прекращение стеклообразования следует рассматривать, по-видимому, как проявление несовместимости борокислородных треугольников и алюминатных тетрагональных комплексов в отсутствие борокислородных тетраэдров. Из сказанного следует, что граница области стеклообразования в изученных системах в своих максимальных значениях может достигать линии эквимолекулярного соотношения оксидов Al_2O_3 и MeO, что неоднократно подтверждено проведенными нами экспериментами и согласуется в определенной мере с имеющимися литературными данными [9].

Если модифицирующие катионы находятся в своих максимальных координационных состояниях и связаны в боратные и алюминатные комплексы, то протяженность областей стеклообразования для всех изученных систем должна быть одинаковой. Однако существенное различие областей стеклообразования систем с разными модифицирующими катионами предопределяет учет также возможности образования координационных полиэдров модифицирующих катионов с возможным наименьшим координационным числом. Полиэдры модифицирующих катионов с низкими координационными числами (4,6) могут входить в единый стеклообразный каркас, а совместимость или несовместимость этих групп с алюмоборатными группировками либо увеличивает область стеклообразования, либо приводит к кристаллизации расплава. С учетом протяженности областей стеклообразования, а также силовых постоянных катионов рассчитаны степени способности катионов к построению своих координационных полиэдров с наименьшим координационным числом Zn — 0,6, Cd — 0,3, Pb — 0,3.

Кристаллизационная способность стекол оценивалась температурным интервалом кристаллизации ($\Delta t_{кр}$) [4]. Ход изменения $\Delta t_{кр}$ стекол коррелирует с изменением температуры ликвидуса. Уменьшение значений $\Delta t_{кр}$ во всех трех системах свидетельствует об увеличении устойчивости стекол к кристаллизации. Стекла, содержащие 10-15% (системы $ZnV_2O_4-Al_2O_3$, $PbV_2O_4-Al_2O_3$) и $\approx 30-33\%$ (системы $PbV_2O_4-Al_2O_3$, $CdV_2O_4-Al_2O_3$), наиболее устойчивы к кристаллизации. Диаграмма указывает также на область составов, наиболее перспективных для разработки практических некристаллизующихся стекол. Среди исследованных стекол свинцовоборатные отличаются как легкоплавкостью, так и высокой стойкостью к кристаллизации.

ПРОПУСКАНИЕ \longrightarrow

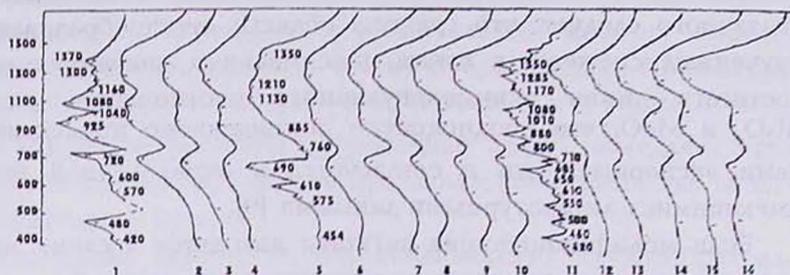
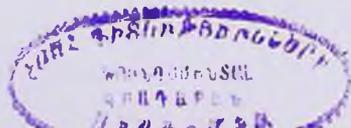


Рис.2. ИК спектры поглощения стекол и продуктов их кристаллизации в системах $MeV_2O_4 - Al_2O_3$ (Me-Zn, Cd, Pb): 1 - ZnV_2O_4 закрис. стекло; 2 - ZnV_2O_4 стекло; 3 - 10, 4 - 20 мол % Al_2O_3 ; 5 - CdV_2O_4 закрис. стекло; 6 - CdV_2O_4 стекло; 7 - 10, 8 - 20, 9 - 30; 10 - 40 мол % Al_2O_3 ; 11 - PbV_2O_4 закрис. стекло; 12 - PbV_2O_4 стекло; 13 - 10, 14 - 20, 15 - 30, 16 - 40 мол.% Al_2O_3 .

ИК спектры поглощения стекол исследованных систем (рис.2) содержат ряд полос в областях проявления валентных колебаний связей В-О и VO_3 группировок ($1350-1220\text{ см}^{-1}$), VO_2 группировок ($1050-960\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний связей В-О ($750-400\text{ см}^{-1}$) VO_4 группировок ($1050-960\text{ см}^{-1}$) и деформационных колебаний связей В-О ($750-400\text{ см}^{-1}$) [10]. На спектре кристаллического метабората цинка наблюдаются поглощение в области проявления колебаний тетраэдрических группировок бора ($1080, 1040, 420\text{ см}^{-1}$) и очень незначительные полосы поглощения, соответствующие колебаниям тригональ-

ных группировок бора ($1370, 1300, 1240 \text{ см}^{-1}$). При переходе в стеклообразное состояние происходит резкое увеличение количества группировок BO_3 ($1350, 1260 \text{ см}^{-1}$) за счет координационного перехода $\text{B}^4 \rightarrow \text{B}^3$, причем интенсивность поглощения в области проявления колебаний связей в группировках BO_3 выше, чем в области поглощения колебаний BO_4 группировок. Соединение состава метабората кадмия CdB_2O_4 в системе $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$ не обнаружено. Он является эквимолекулярной смесью двух боратов состава $3\text{CdO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_4$ и $2\text{CdO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_4$. Структурный мотив обоих боратов строится полиионами из BO_3 треугольников. Сравнение ИК спектров стекла состава $\text{CdO-B}_2\text{O}_3$ и продуктов его кристаллизации показывает следующее: в спектре закристаллизованного стекла отчетливо проявляются полосы, характерные только для колебаний атомов в группировках BO_3 с максимумами в диапазоне $1250-1100 \text{ см}^{-1}$, а наличие полос поглощения с максимумами $1350, 1260$ и $1050, 950 \text{ см}^{-1}$ указывает на наличие в стекле бора как тригональной, так и тетраэдрической координации, причем значения интенсивностей полос поглощения в обоих областях соизмеримы. ИК спектры стекла состава PbB_2O_4 и закристаллизованного стекла указывают в обоих случаях на наличие бора как в тройной, так и в четверной координации по кислороду. Во всех случаях в тонкой структуре полос в спектре стекла отчетливо обнаруживаются полосы поглощения в тех спектральных областях, где находятся минимумы в спектре закристаллизованного стекла. ИК спектры стекол, содержащих до 20 мол.% Al_2O_3 , по своему характеру очень близки к спектрам соответствующих стеклообразных боратов. Наиболее существенные изменения происходят в области $1100-800 \text{ см}^{-1}$ (уменьшается общая интенсивность полос) и $700-400 \text{ см}^{-1}$ (усиливается поглощение с максимумом 420 см^{-1}), т.е. происходит уменьшение тетраэдрических групп BO_4 в связи с переходом их в тригональные. Координационные переходы $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ происходят во всем интервале вводимого Al_2O_3 , что еще раз указывает на подавляющее действие иона алюминия при образовании тетраэдров BO_4 в стекле. В спектрах стекол, содержащих более 30 мол.% Al_2O_3 , появляется и усиливается широкая полоса $500-550 \text{ см}^{-1}$, приписываемая нами колебаниям связей Al-O в тетраэдрах AlO_4 . Смещение этой полосы в низкочастотную область, по сравнению с



ее обычным положением ($800-600 \text{ см}^{-1}$) [11], связано, по-видимому, с взаимодействием боратных и алюминатных группировок, слагающих структурный каркас стекла. При прекращении стеклообразования атомы бора, как показывают ИК спектры, находятся преимущественно в тройной координации.

Таким образом, показано, что стеклообразование в алюмоборатных системах имеет место лишь при определенном соотношении тригональных и тетраэдрических группировок $[\text{BO}_3]$, $[\text{BO}_4]$ и $[\text{AlO}_4]$. В случае наличия только тригональных группировок бора стеклообразование прекращается.

ԱԼՅՈՒՄԻՆԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԳԵՅՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱԼՅՈՒՄՈՐՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔԻ ԵՎ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Մ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ, Գ. Հ. ՉԱԼՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են $\text{MeB}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$) համակարգի սպակիների սպակետառացման հատկությունները: Քննարկվել է սպակիների բազադրոթյունների կախվածությունները I_1 և ΔI_{12} արժեքներից: Կատարվել է վերահիշյալ համակարգի սպակիների և նրանց բյուրեղացման արդյունքների ԴՖՍ, ՌՖՍ և ԻԿ սպեկտրոսկոպիկ անալիզ:

Առաջարկված են ալյումորորատային սպակիների կառուցվածքների կմաղբուժումը, ալյումինի և կատիոնային մոդիֆիկատորների կոորդինացիոն վիճակներին վերաբերող վարկածներ:

INFLUENCE OF ALUMINIUM OXIDE ON PROPERTIES AND STRUCTURE OF ALUMOBORATE GLASSES

M. M. GEVORGYAN, G. H. CHALYAN,
N. B. KNYAZYAN and K. A. KOSTANYAN

The glass formation and crystallization tendencies in $\text{MeB}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ systems, where $\text{Me}=\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$ have been investigated. Crystallization products of $\text{MeB}_2\text{O}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ systems have been investigated by means of IR spectroscopy, X-ray and thermal phase analysis.

On the basis of IR spectral data assumption have been made about the coordination state of the boron and aluminum atoms in the glasses in questions. It has been shown that coordination transitions of $[\text{BO}_4] \rightarrow [\text{BO}_3]$ take place in the whole interval of introduced concentrations of Al_2O_3 .

On the basis of data obtained the conclusion about the nature Al_2O_3 influence on the properties and structure of alumoborate glasses has been made.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Справочник по производству стекла. т.1, М., с.1026.
- [2] *Weyl W.* // Journ.Phys.Chem., 1955, v.59, №2, p.147.
- [3] *Роусон Г.* Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970, с.312.
- [4] *Галоян К.К., Князян Н.Б., Костаян К.А.* // Арм.хим.ж. 1989, т.42, №9, с.563.
- [5] *Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б.* // Арм.хим.ж. 1987, т.40, №6, с. 356.
- [6] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Арм.хим.ж. 1991, т.44, №5, с. 283.
- [7] *Шульц М.М., Мазурин О.В.* Современные представления о строении стекла и их свойствах. Л., Наука, 1988, с.198.
- [8] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., Химия, 1974, с. 352.
- [9] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Шванконская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник, т.3, ч.2, Л., Наука. 1979, с.486.
- [10] *Weir C.E., Schoeder R.A.* // J. Res. Nat. Bur. Stand., 1964, v.68A, №5, p.465.
- [11] *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов, Л., 1968, с.348.