

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 54, №1–2, 2001 Химический журнал Армении

УДК 553.637 : 666.01.113

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ БОРАТНЫХ
И АЛЮМОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г.Манвеляна
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 8 IX 1999

В работе анализируются накопленный экспериментальный материал с привлечением литературных данных, связанный с образованием стекол в системах $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также структурные факторы, влияющие на протяженность областей стеклообразования. Рассмотрен вопрос о координационном состоянии ионов бора в сетке стекла, о причинах и концентрационных зависимостях его изменения.

На основе изучения ИК и ЯМР спектров стекол выявлено, что изменение концентрации BO_4 групп в зависимости от содержания оксида модификатора в стекле можно описать степенной функцией. Предложено понятие “активность модификатора”, указывающая на долю иона модификатора, способную строить полиэдры с низким координационным числом.

Рис. 2, табл. 1, библиографических ссылок 30.

Стеклообразные твердые вещества на основе типичного стеклообразующего оксида B_2O_3 получают в основном охлаждением расплавов. Расплавы неорганических стекол характеризуются непрерывно изменяющейся структурой, зависящей от внешних факторов (температура, давление). Твердые же стекла характерны относительной стабильностью и неизменностью структуры при изменении внешних условий. Хотя структурные элементы (полиэдры) в кристаллах и стеклах одинаковы, однако в отличие от кристаллов в стеклах они располагаются беспорядочно. В структуре стекла ближний порядок соблюдается в пределах каждого полиэдра, и, по-видимому (учитывая направленный характер химических связей в структуре стекла), в ослабленной форме во второй и третьей координационных сферах. Полимерность строения неорганических стекол

определяет факт отсутствия в этих стеклах образований молекулярного типа. В структурной сетке каждый мостиковый кислород принадлежит одновременно двум элемент-кислородным полиэдрам. Согласно результатам многочисленных структурных исследований, можно считать установленным, что основой структуры как кристаллического, так и стеклообразного B_2O_3 является тригональная структурная единица BO_3 , образующаяся за счет sp^2 -гибридизации атомов бора [1]. Расхождения предложенных моделей стеклообразного B_2O_3 касаются в основном способа сочленения групп BO_3 . В моделях Круг-Му и Уоррена предполагается, что одним из главных структурных мотивов стеклообразного B_2O_3 являются бороксольные кольца B_3O_6 , а наличие слабых молекулярных связей между бороксольными кольцами позволяет объяснить, почему при высокой прочности единичной связи В-О, сравнимой с прочностью связи Si-О, оксид бора имеет гораздо более низкую температуру плавления [2]. Предложена также структура слоисто-цепочечного типа с единицами повторяемости $3B_2O_3$ [3], однако наиболее вероятной следует, по-видимому, считать модель непрерывной сетки из BO_3 треугольников, которые неупорядоченно сочленены в стеклообразной структуре слоистого типа [4,5].

Если для кристаллических соединений существование двух координационных состояний бора является однозначно установленным, то вопрос о координационных переходах бора в сетке двухкомпонентных и более сложных стекол, о причинах и концентрационных зависимостях ее изменения еще остается не полностью выявленным.

Двойные и тройные боратные стеклообразующие системы

Аномальные изменения свойств щелочеборатных стекол при концентрации в них 15-20 мол.% Me_2O (Me – Li, Na, K) объясняются возможностью координационных переходов $BO_3 \rightleftharpoons BO_4$ по реакции:



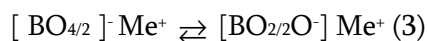
Перевод атомов бора в четверную координацию может быть двояким: донорно-акцепторная связь $B^{IV}-O$ может являться боковой и мостиковой [6]. Только во втором случае эта связь приводит к дополнительному пространственному увязыванию разнородных групп в структурной сетке стекла. Методом ЯМР ^{11}B определена доля четырех координированных атомов бора (N_4) в зависимости от концентрации оксида модификатора; предполагается, что немостиковых атомов кислорода не образуется: $N_4 = X/(1-X)$, (где X – мольная доля щелочного оксида). Спорным вопросом остается определение концентраций Me_2O , при которых величина N_4

принимает максимальное значение, и причины, вызывающие уменьшение относительного количества ранее образовавшихся групп BO_4 [7-9].

Как указывают термодинамические определения, в стеклообразующих боратных расплавах (как и силикатных, фосфатных) нет свободных оксидов модификаторов (активность щелочных металлов не более 10^{-5}) [10]. Это указывает на полноту пространственной увязанности стеклообразующего и модифицирующих оксидов. Можно из сказанного предположить, что при введении в расплав B_2O_3 оксида модификатора, помимо реакции (1), вероятнее всего, могут происходить замещения элемент-кислородных полиэдров разного состава. Следует также отметить, что ограниченные пределы взаимной смешиваемости могут привести к фазовому разделению (ликвация, кристаллизация) исходного расплава:



Специфично также равновесие между B^{III} и B^{IV} состояниями, т.к. ион бора в стеклообразующем расплаве находится в двух координационных состояниях [10]:



Начиная с определенной концентрации модификатора данное равновесие смещается вправо, т.е. часть кислорода, вводимого с ионом модификатора, превращается в немостиковый. Далее при еще большей концентрации оксида модификатора образование тетраэдров резко сокращается. Таким образом, образование группировок иона модификатора с низким координационным числом осуществляется уже при первых добавках Me_2O (MeO), и не весь кислород расходуется на достраивание BO_4 тетраэдров.

Исходя из вышесказанного следует, что катионам модификатора присуща не только компенсация электрического заряда при координационных переходах бора, но и более активное участие в образовании структуры стекла. Структурные группы иона модификатора с низким координационным числом отличаются более мягкими связями и, по-видимому, обеспечивают дополнительную полимеризацию стеклообразующего расплава. При стекловании и замораживании равновесий скорости перегруппировок становятся ничтожно малыми, и структура твердого стекла в целом повторяет структуру предшествующего расплава.

При структурной интерпретации стеклообразующей способности расплава, а также свойств стекол определенной системы следует учитывать как концентрационные, так и температурные зависимости. Для большей определенности в отношении двух возможных координационных состояний иона модификатора в структуре боратных и алюмоборатных

стекло необходимо рассмотреть протяженность областей стеклообразования в системах B_2O_3 - $Me_2O(MeO)$ и $Me(Me_2)B_2O_4$ - Al_2O_3 . На рис.1 представлены как литературные [11], так и наши данные [12-16], связанные с исследованием областей стеклообразования вышеуказанных систем, содержащих B_2O_3 , Al_2O_3 и оксиды элементов I-IV групп.

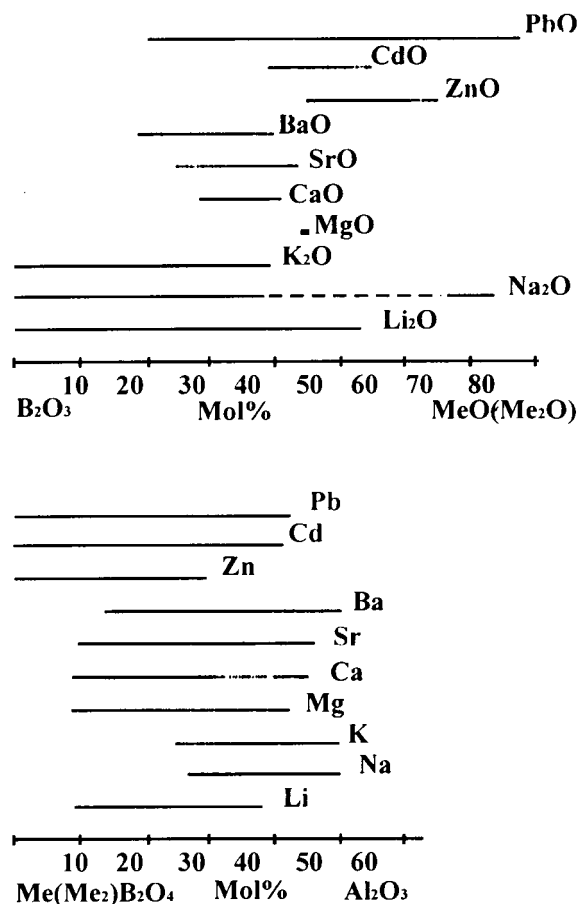


Рис. 1. Протяженность областей стеклообразования для систем B_2O_3 - $Me_2O(MeO)$ и MeB_2O_4 - Al_2O_3 .

Все синтезы произведены в платиновом тигле. Из результатов большого числа исследований по определению областей стеклообразования выбраны данные по системам, где стекла образовались при охлаждении расплава. В подавляющем большинстве случаев для разных систем обнаруживается одна и та же закономерность: для систем, содержащих оксиды крупных катионов модификаторов со слабым полем, характерны большие области стеклообразования, связанные с отдачей вносимого кислорода (для некоторых систем практически полная отдача) многозарядному иону

(B^{3+} , Al^{3+}) для образования донорно-акцепторной связи. При введении в систему оксидов элементов с малым радиусом и сильным полем переход кислорода осуществляется не полностью и часть вводимого аниона располагается вблизи координационной сферы модификатора [16]. Образовавшиеся полиэдры катионов-модификаторов как бы “конкурируют” с борокислородными группами BO_3 , BO_4 , AlO_4 и при близких значениях энергетических параметров могут входить в структурную сетку стекла. Совместимость или несовместимость этих групп или увеличивают область стеклообразования, или приводят к расслаиванию (ликвации) или кристаллизации расплава.

Для оценки сравнительной склонности системы к стеклообразованию (а также к фазовому разделению) следует рассматривать полиэдры модификаторов с низким координационным числом как самостоятельные, стабильно образованные компоненты, способные к трехмерному увязыванию с основными стеклообразующими борокислородными полиэдрами. Одновременно немаловажный фактор для образования стекла имеет наличие в структуре стеклообразующего расплава свободных объемов, предопределяющих возможность перераспределения ионов Me^+ , Me^{2+} , в межкаркасном пространстве и увеличивающих способность расплава к стеклообразованию. Таким образом, чем больше значения соотношений мольных объемов приграничного стекла и кристалла, поле кристаллизации которого находится в этой области, тем больше количество модификаторов, способных строить свои координационные полиэдры с низким координационным числом.

Для оценки количества оксида модификатора, образующего в структуре стекла тетраэдры, нами предложено следующее уравнение:

$$\gamma_{MeO} = C \frac{r_B + r_O}{r_{Me} + r_O} \cdot \frac{V_{CT}}{V_{KP}},$$

где C – концентрация оксида модификатора на границе области стеклообразования (мол. доли); $\frac{r_B + r_O}{r_{Me} + r_O}$ – фактор стабильности,

учитывающий соотношения суммы радиусов ионов для BO_4 и MeO_4 тетраэдров [29]; V_{KP} – мольный объем кристаллического бората, поле кристаллизации которого расположено в данной области. V_{CT} – мольный объем приграничного стекла.

В таблице приведены расчетные данные, связанные с мольными долями вводимых оксидов модификаторов, способных строить тетраэдрические группы.

Таблица

Оксид модификатора	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	CdO	PbO
Мольная доля активного оксида	0,60	0,20	0,05	0,55	0,15	0,05	0,01	0,60	0,30	0,30
Напряженность поля катиона модификатора- Z/a^2	0,22	0,19	0,13	0,56	0,34	0,31	0,26	0,60	0,42	0,36

* Z-заряд катиона; a-расстояние между центрами O²⁻ и катиона.

Образование координационных полиэдров иона-модификатора с низким координационным числом (тетраэдр), несмотря на сравнительно высокие значения радиуса центрального иона, нами связывается с эффектом поляризации ионов. Величина поляризации возрастает с увеличением положительного заряда и уменьшением радиуса катиона. Для оценки поляризующих действий ионов (коорд.число=4) в таблице приведены также значения “напряженности поля” по Дитцелью[17].

В структурном элементе $[BO_{4/2}]Me^+$ В-О связь ослабляется поляризующим действием иона-модификатора, при этом ослабление тем значительнее, чем больше заряд и меньше ионный радиус катиона. Поляризация сопровождается изменением радиуса ионов (в частности, может уменьшаться расстояние между ионами и увеличиваться энергия связи). Чем ближе отношение радиусов ионов $Me^{2+}(Me^+)$ и O^{2-} к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии (для тетраэдрических групп 0,225-0,414), тем вероятнее и предпочтительнее образование элемент-кислородных тетраэдров[1]. Об образовании тетраэдров с центральным ионом катиона-модификатора косвенно подтверждает также тот факт, что не всегда соблюдаются эти пределы устойчивости, например, при отношении радиусов более 0,732 структура типа NaCl (октаэдр) снова становится предпочтительнее структуры CsCl (кубическое расположение анионов вокруг катиона) [30].

Учитывая возможность катиона, помимо модифицирующей роли, строить свои полиэдры параллельно с координационными переходами $BO_3 \rightleftharpoons BO_4$, можно объяснить особенности стеклообразования боратных расплавов, экстремумы (борная аномалия) и их смещение на концентрационных зависимостях свойств стекол.

Присутствие в структуре стекол ионов модификатора в двух координационных состояниях хорошо просматривается при изучении спектров ЯМР ¹¹B и ЯМР ¹⁹F и их температурным поведением во фторсодержащих боратных стеклах систем $B_2O_3-Me_2O(Me'O)-MeF(Me'F_2)$ (где Me и Me'-элементы I-IV групп периодической системы) [7,18-21].

Наличие асимметрии в спектральных линиях указывает на присутствие в стеклах двух фторов в структурно-неэквивалентных позициях, различающихся химическими сдвигами. Равенство химических сдвигов (50 ± 5 м.д.) свидетельствует об одинаковой координации фторов первого типа. При температуре 280-300°K наблюдается значительное сужение высокополевой линии, указывающей на появление движения у ионов фтора, находящихся во второй структурной позиции. Неизменность спектра ЯМР ^{11}B исследованных стекол при появлении движений ионов фтора указывает на отсутствие фторов в ближайшем (координационном) окружении ионов бора, находящихся в разных структурных состояниях.

Проведенный нами расчет (с привлечением литературных данных) количества групп BO_3 и BO_4 для стекол бинарных и тройных систем на основе ИК и ЯМР спектров [22-25] показал, что изменение концентрации BO_4 групп в зависимости от концентрации модифицирующего оксида можно описать степенной функцией:

$$N_{4(\text{BO}_4)} = A[\text{MeO}]^B \cdot C[\text{MeO}],$$

где A , B и C — эмпирически определяемые коэффициенты, зависящие от вида вводимого модификатора (ионный радиус, заряд) и изменяющихся в следующих пределах: A — 700-1000; B — 2,8-3,5; C — 11,1-14,2; $[\text{MeO}]$ — мольная доля вводимого катиона модификатора с учетом коэффициента активности катиона строить свои координационные полиэдры, структурно совместимые с борокислородными группами и образующие с ними единый стеклообразующий каркас. На рис.2 представлены зависимости изменения $N_{4(\text{BO}_4)}$ от концентрации оксидов модификаторов и условного “стеклообразователя” Al_2O_3 для стекол систем $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Me}_2\text{O}$ (MeO) и $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Наиболее распространенные представления о структуре стекол систем $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ сводятся к предположению, что полный переход алюминия в четверную координацию должен быть завершен раньше, чем начнется переход бора в четверную координацию [26]. Образование тетраэдров BO_4 при введении Al_2O_3

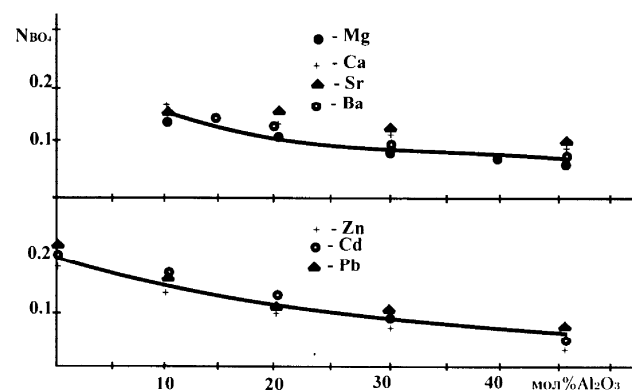
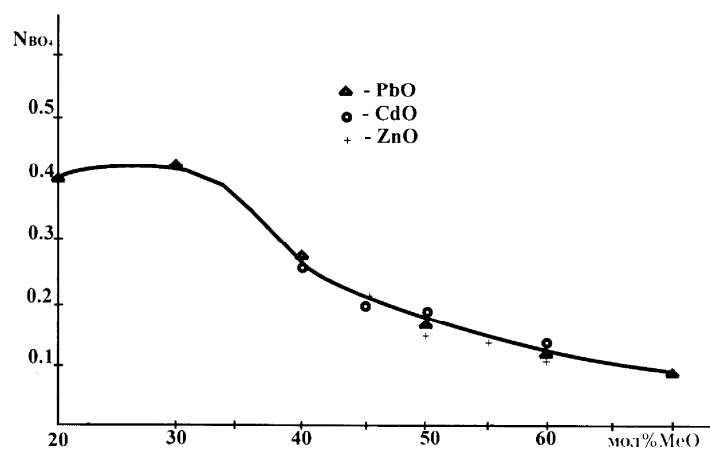
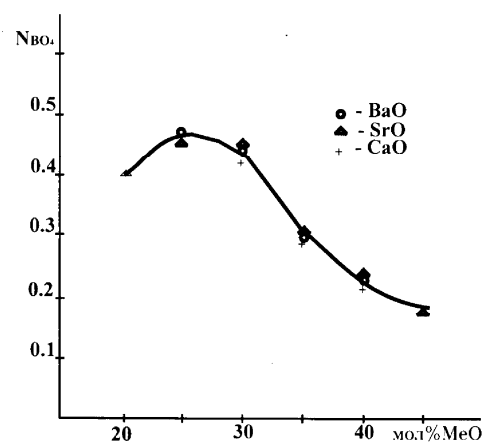
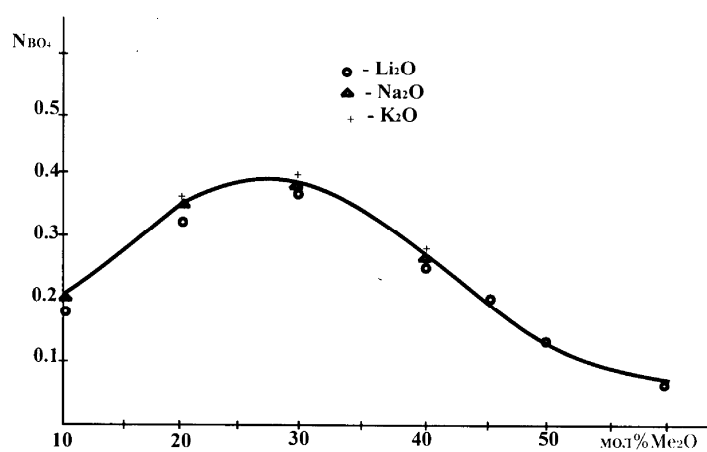


Рис. 2. Доля четырехкоординированных атомов бора $N(BO_4)$ в зависимости от концентрации оксида модификатора в стеклах систем $B_2O_3-Me_2O$, B_2O_3-MeO и $MeB_2O_4-Al_2O_3$.

в боратное стекло за счет кислорода Me_2O или MeO происходит при высоком соотношении $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})/\text{B}_2\text{O}_3 (>1)$. В таких условиях образование и вхождение AlO_4 групп в структурную сетку стекла не меняет координационное состояние бора. Прекращение стеклообразования в алюмоборатных системах следует рассматривать как проявление несовместимости BO_3 и AlO_4 групп при практическом отсутствии борокислородных тетраэдров. Следовательно, расширение области стеклообразования за пределы линии $\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ (с учетом активности модификаторов) связано или с отнесением прозрачных стекол ликвидационной структуры к гомогенным стеклам или растворением атмосферного кислорода в стеклообразующий расплав и способствующим координационным переходам бора. Последнее создает возможность для тетраэдрических алюминатных комплексов встраиваться в пространственную структуру стеклообразующего каркаса, расширяя область стеклообразования.

Итак, введение $\text{Me}_2\text{O}(\text{MeO})$ в стеклообразный борный ангидрид сопровождается как перестройками борокислородной сетки стекла с координационными переходами бора $\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{BO}_4$, так и образованием группировок катионов модификатора с низким координационным числом, которые могут изоморфно замещать BO_4 группы в структурной сетке стекла. Изменение доли BO_4 групп в зависимости от концентрации оксида модификатора описывается степенной функцией в виде экспоненциального уравнения. При совместном присутствии B_2O_3 и Al_2O_3 в стекле идет процесс преимущественного образования AlO_4 групп. Прекращение стеклообразования в системах $\text{MeO}(\text{Me}_2\text{O})\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ в основном связано с несовместимостью образовавшихся металлоксидных групп с борокислородными группами.

ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԵՎ ԱԼՅՈՒՍՈՐԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԿԱՌՈՒՑՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՌԱՆՁՆԱՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ն. Բ. ԿՆՅԱՉՅԱՆ

Ուսումնասիրվել են բորատային և ալյումոբորատային Me_2O ($\text{Me}(\text{O})\text{-B}_2\text{O}_3$ և $\text{Me}(\text{B}_2\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Me-Li, K, Na, Me(-Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb)$) ապակեգոյացնող համակարգերում ապակեգոյացման ընդհանուր օրինաչափությունները: Քննարկված է ապակիների կառուցվածքային առանձնահատկությունների ազդեցությունը ապակեգոյացման տիրույթի մեծության, անիոնային և կատիոնային խմբերի կառուցվածքային դիրքի ազդեցությունը $\text{BO}_3 \rightleftharpoons \text{BO}_4$ կոորդինացիոն փոփոխությունների վրա:

Առաջարկված է "մոդիֆիկատորի ակտիվություն" հասկացությունը, ըստ որի մոդիֆիկատորի իոնները ընդունակ են ստեղծելու ցածր կոորդինացիոն թվով կառուցվածքային խմբեր, որոնք կարող են իզոմորֆ տեղակալել BO_4 , AlO_4 խմբերին: Պարզվել է, որ BO_4/BO_3 կառուցվածքային խմբերի քանակական

հարաբերության կախվածությունը մոդիֆիկատոր կատիոնի տեսակից և քանակից ապակիների բաղադրությունում, կարելի է արտահայտել աստիճանական ֆունկցիայի տեսքով: Ապակիներում Al^{3+} իոնների առկայությամբ BO_4 խմբերի առաջացումը պայմանավորված է: Ապակեգոյացման տիպի սահմանային ապակիների կառուցում բորի ատոմները հիմնականում գտնվում են երեք կոորդինացիոն թվով:

STRUCTURAL PECULIARITIES OF BORATE AND ALUMOBORATE GLASSES

N. B. KNYAZYAN

Boron ion coordination state, its concentration dependences and the reasons of change in the glass structure of the $Na_2O(MeO)-B_2O_3$ and $MeB_2O_4-Al_2O_3$ systems is investigated. Addition of the cation-modifier oxides into the vitreous boron anhydride is accompanied both by the restructuring of the boron-oxygen lattice structure with $BO_3 \leftrightarrow BO_4$ coordination transitions, and the formation of cation-modifier groups possessing low coordination number, as it was shown by our investigations.

Analysis of the ranges of vitrification of binary and pseudo-binary systems as well as IR and NMR spectra showed that the change of the share of the BO_4 groups depended upon the content of the modifying oxide can be described by an exponential equation. Upon the co-presence of B_2O_3 and Al_2O_3 in the glass, AlO_4 groups are formed predominantly. End of vitrification is mainly linked with incompatibility of metal-oxide groups with boron-oxygen groups that formed.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Нарай-Сабо И.* Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд. АНВ. 1969, с.504.
- [2] *Wright A.C., Leadbetter A.J.* // J. Phys. and Chem. Glasses, 1976, v.17, №5, p.122.
- [3] *Тарасов В.В.* Проблемы физики стекла .М., Стройиздат, 1979, с.256.
- [4] *Dunlevey F.M., Cooper A.R.* // Bull.Amer.Ceram.Sos., 1972, v. 51, №4, p.374.
- [5] *Soppe W, van der Marel C, van Gunsteren W.F., den Hartog H.W.* // J.non-Cryst., solids., 1988, v. 103, №213, p.201.
- [6] *Шульц М.М., Мазурин О. В.* Современное представление о строении стекол и их свойства. Л., Наука, 1988, с.198.
- [7] *Брей Ф.Дж., Харис И.А., Бухольц Ф., Гайсбергер А.Е.* Стеклообразное состояние. Л., Наука, 1983, с.55.
- [8] *Svanson S.E., Forslind E, Krogh-Moe J.* // J. Phys. Chem., 1962, v. 66. p.174.
- [9] *Brey P.J., O'Keefe J.G.* // Phys. Chem. Glasses, 1963, v. 4, №2, p.37.
- [10] *Griscom D.L.* Borate glass structure. Washington., 1976, p.149.
- [11] *Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П.* Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник., Л., Наука, 1975, т. II, с. 632
- [12] *Кумкумаджян Е. В., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №6, с. 356.
- [13] *Галоян К.К., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1987, т. 40, №7, с. 438.
- [14] *Князян Н.Б., Тороян В.П., Абрамян Г.М., Галоян К.К., Кумкумаджян Е. В.* // Материалы Всесоюзного совещания. "Фторидные, фосфатные и халькогенидные стекла, Рига, 1990, с.202.
- [15] *Абрамян Г.М., Князян Н.Б.* // Арм. хим. ж., 1991, т. 44, №5, с. 283.

- [16] *Геворкян М.М., Чалян Г.Г., Князян Н.Б., Костанян К.А.* // Хим. ж. Армении, 1999, т. 52, №1-2, с.11.
- [17] *Dietzel A.* // *Glastechn. Ber.*, 1948, v.22, p.41.
- [18] *Geissberger A. E., Bucholtz F., Brey P.J* // *J.Non-Crystalline Solide*, 1982, v. 49, №1-3, p.117.
- [19] *Вопилов В.А., Князян Н.Б. Григорян С.А., Гурова Н.Н.* // Материалы IX Всесоюзной конференции по физ-химии ионных расплавов. Свердловск. 1987, т. 3, ч.1, с. 119.
- [20] *Вопилов В.А., Князян Н.Б., Григорян С.А., Вопилов Е.А., Гурова Н.Н.* // Радиоспектроскопия, 1989, №19, с.63.
- [21] *Гурова Н.Н.* Автореф. дисс. “Экспериментальные исследования и разработка методики анализа ионопроводящих стекол методом ЯМР” канд. хим. наук. Красноярск. 1990.
- [22] *Колесова В.А.* // Физика и химия стекла, 1986, т. 12, №1, с.4.
- [23] *Чеховский В.Г.* // Физика и химия стекла, 1985, т. 11, №1, с.24.
- [24] *Oganesian R.M., Knyazian N.B., Toroian V.P., Kostanian K.A.* // XIII Inter. Cong. On Glasses. Hambing, 1983, p. 141.
- [25] *Knyazian N.B., Kostanian K.A. Gevorkian M.M.* // XVIII Inter. Cong. On Glasses. San-Francisco, 1998.
- [26] *Аппен А.А.* Химия стекла, Л., Химия, 1974, с. 352.
- [27] *Moore N., Mcmillan P.W.* // *J. Soc. Glasses Tech.*, 1956, v.40, №193, p.66.
- [28] *Шульц М.М.* Стеклообразное состояние, М., Мир, 1971, с.304.
- [29] Химия и периодическая таблица, М., Мир, 1982, с. 320.
- [30] *Креббе Г.* Основы кристаллохимии неорганических соединений, М., Мир, 1971, с.304.