

УДК 666.11.01

С. А. Кухаренко, канд. техн. наук, В. Н. Бычихин, А. Г. Довгань, Е. А. Барановская

Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

КИНЕТИКА ИОНООБМЕННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЩЕЛОЧНОСИЛИКАТНЫХ И СВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ

Выявлено неоднозначное влияние заряда катиона на глубину эффективной диффузионной зоны и его диффузионную подвижность. Эффективные коэффициенты диффузии катионов, как и ширина диффузионной зоны, уменьшаются по мере увеличения заряда катиона от 1 до 4 ($D_{Na^+} > D_{Ba^{2+}} > D_{Fe^{3+}} > D_{Ti^{4+}}$), однако при дальнейшем увеличении заряда катиона для вольфрама W^{6+} повышается его коэффициент диффузии и увеличивается ширина диффузионной зоны. Это связано со свойствами WO_3 как поверхностно-активного вещества.

Ключевые слова: стекло, эффективный коэффициент диффузии, заряд катиона, ширина диффузионной зоны.

В настоящей работе приведены данные о диффузионном взаимодействии 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 разрабатывают композиционные материалы, для которых в качестве связующих используют стекла с различной температурой трансформации. Такие материалы применяют при изготовлении абразивосодержащих инструментов, глазурировании, эмалировании и др. Технологический процесс получения материалов предусматривает смешивание порошков стекол с последующим нагреванием, причем размер зерен порошка тугоплавкого стекла в 2–3 раза превышает размер зерен легкоплавкого. При нагревании смеси порошков стекол, как правило, выравниваются химические потенциалы и возрастает энтропия в системе, что обусловлено прежде всего диффузионными процессами на границе раздела стекол.

Исследуем диффузию 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.

Экспериментальные результаты изучения диффузии для пары свинцовоцинкборосиликатного и натрийборосиликатного стекол с добавками BaO , TiO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 при температуре 440–510 °С 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:

$$\lg D = \lg D_0 - \frac{E_{\text{диф.}}}{2,3RT}, \quad (1)$$

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

Таблица 1. Результаты исследования диффузии катионов в диффузионной паре свинцовоцинкборосиликатное и щелочноборосиликатное стекло с различными добавками при температуре 440–510 °С

Катион	$-\lg(D_0, \text{см}^2/\text{с})$	$E_{\text{диф.}}, \text{кДж/моль}$
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

Результаты сопоставления диффузионных характеристик с некоторыми критериями, применяемыми при анализе влияния размера и заряда катиона на их диффузионную подвижность,

приведены в табл. 2. В качестве критериев выбрали ионный радиус r , разность радиусов примесного и собственного катионов в натрийборосиликатном стекле $[r - r_{\text{Na}}]$, напряженность поля вводимого катиона или силу 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	$r, \times 10^8 \text{ см}$	$[r - r_{\text{Na}}], \times 10^8 \text{ см}$	P/P_{Na}	$D_{510^\circ\text{C}}, \text{ см}^2/\text{с}$	$E_{\text{диф.}}, \text{ кДж/моль}$
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 показана на рис. 1. Как видим, значения $\lg D$

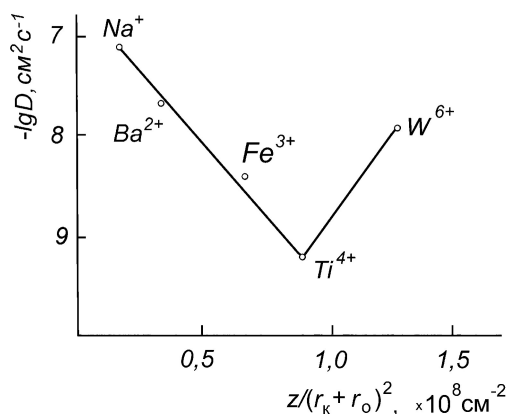


Рис. 1. Зависимость диффузионной подвижности катионов от силы поля по Дитцелю (зона контакта образцов свинцовоцинкборосиликатного стекла с натрийборосиликатным стеклом с добавлением BaO , Fe_2O_3 , TiO_2 и WO_3)

уменьшаются по мере усиления поляризирующей способности (силы поля по Дитцелю) катионов от однозарядных до четырехзарядных. Однако взаимодействие расплавов стекол с шестизарядным катионом вольфрама не согласуется с отмеченной закономерностью.

В результате сопоставления диффузионной подвижности катионов от их заряда отметим, что в первом приближении коэффициенты диффузии катионов, так же как и глубина диффузионной зоны, уменьшаются по мере возрастания их заряда (от 1 до 4) ($D_{\text{Na}^+} > D_{\text{Ba}^{2+}} > D_{\text{Fe}^{3+}} > D_{\text{Ti}^{4+}}$). Однако при дальнейшем увеличении заряда для катиона вольфрама повышается его коэффициент диффузии и увеличивается глубина проникновения. Эту закономерность можно объяснить, вспомнив свойства оксида вольфрама как поверхностно-активного вещества.

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

К сожалению, в литературе очень скудны сведения о диффузионной подвижности катионов, особенно элементов, составляющих анионную матрицу стекла. Однако сопоставив разрозненные данные, отметим, что коэффициенты самодиффузии ионов уменьшаются по мере увеличения их заряда ($D_{\text{Na}^+} > D_{\text{Ba}^{2+}} \geq D_{\text{Ca}^{2+}} > D_{\text{O}^{2-}} > D_{\text{Al}^{3+}} > D_{\text{Si}^{4+}}$).

В 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.

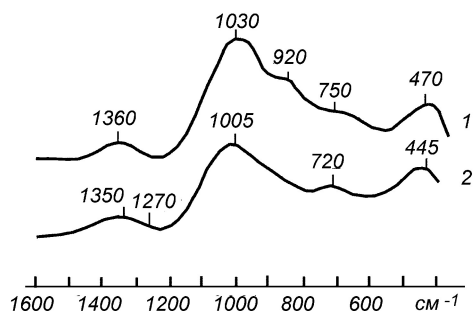
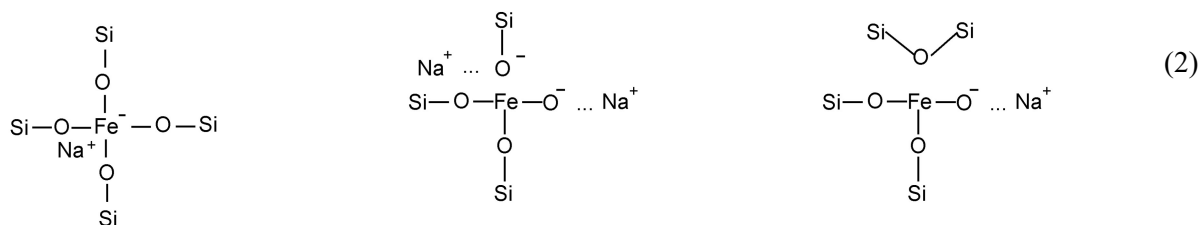


Рис. 2. ИК-спектры отражения натрийборосиликатного стекла исходного (1) и с добавлением Fe_2O_3 (2)

Полосы отражения с максимумом $1360\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ на обоих спектрах указывают на присутствие борокислородных тригональных групп с немостиковыми связями B_3O^- , обращенными к катионам Na^+ и Fe^{2+} . Полоса отражения при 1270 см^{-1} в стекле с добавлением Fe_2O_3 свидетельствует о наличии химических связей $B_3O\text{--}B_3$ в цепочках из борокислородных треугольников, образующихся в присутствии катионов двухвалентного железа в боратной составляющей. Основная полоса отражения с максимумом при $1030\text{--}1005\text{ см}^{-1}$ на обоих спектрах обусловлена колебаниями валентных связей $Si\text{--}O\text{--}Si$, причем на положение и максимум существенно влияет замена катионов Si^{4+} на Fe^{3+} или вхождение тетраэдров $[Fe^{3+}O_4]$ в кремнекислородный каркас. На указанную полосу накладываются также и полосы отражения $1250\text{--}800\text{ см}^{-1}$, обусловленные колебаниями химических связей $B\text{--}O$ в борокислородных тетраэдрах. Полоса отражения при 920 см^{-1} вызывается колебаниями химических связей $Si\text{--}O^-$, обращенных к катионам Na^+ и Fe^{2+} . Полосы отражения с максимумами при $750\text{--}720$ и $470\text{--}445\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям связей бор – кислород и кремний – кислород соответственно в борокислородных треугольниках и кремнекислородных тетраэдрах.

Как следует из ИК-спектров, железо находится в трехвалентном состоянии, а координационное число атомов железа равно четырем. Это подтверждают и исследования [6] эффекта Мессбауэра или ядерного гамма-резонанса (ЯГР) в стеклах системы $Na_2O\text{--}Fe_2O_3\text{--}SiO_2$. Согласно полученным результатам, поскольку атомы железа входят в структуру стекла при обязательном участии атомов натрия, причем на каждый атом железа приходится один атом натрия, а координационное число атома железа равно четырем, ближайшее окружение атома железа можно представить в виде следующих трех моделей:



В первой модели (2) атом железа тетраэдрически окружен четырьмя атомами кислорода, причем все четыре связи $Fe\text{--}O$ одинаковы. Комплекс FeO_4 имеет отрицательный заряд, который компенсируется расположенным поблизости ионом натрия. В этой модели в силу высокосимметричного тетраэдрического окружения градиент электрического поля на ядре атома железа равен нулю, и, следовательно, в спектре ЯГР должна наблюдаться синглетная линия. Однако в спектре обнаружена дублетная линия, что указывает на непригодность рассматриваемой модели. В двух других моделях (2) атом железа окружен неэквивалентными атомами кислорода, два из них, через которые атом железа связан с атомами кремния, мостиковые. Один атом кислорода, связанный

только с атомом железа, немостиковый, возле него располагается ион натрия. Четвертый атом кислорода химически не связан с атомом железа и может быть немостиковым, как во второй (2), или мостиковым, как в третьей модели (2).

Полученным в [6] квадрупольным расщеплением линии ЯГР объясняется несимметричное окружение атома во второй и третьей моделях (2). Однако на основании имеющихся данных в исследованиях невозможно сделать однозначный выбор какой-то из указанных моделей.

Для того чтобы выбрать модель, использовали электронный парамагнитный резонанс (ЭПР), позволяющий определить симметрию и координацию для стеклообразующих комплексов, а также характер химических связей в стеклах.

Как известно, в оксидных стеклах с тетраэдрическими сеткообразующими узлами в основе, таких как щелочносиликатные, ионы Fe^{3+} могут находиться как в тетраэдрической, так и октаэдрической координации. При этом считается, что находящиеся в тетраэдрической координации ионы дают сигнал в спектрах ЭПР с g -фактором, равным 4,3, а в октаэдрической координации – с $g = 2,0$.

Начиная с исследований, приведенных в [7], спектры ЭПР Fe^{3+} в стеклах рассматриваются на основе спинового гамильтониана следующего вида:

$$\hat{H} = g_0\beta HS + DS_z^2 + E(E_x^2 - S_y^2), \quad (3)$$

где $g_0 = g$ – фактор свободного электрона; β – магнетон Бора; $S = 5/2$; D , E – параметры расщепления основного состояния на тонкую структуру в лигандном поле, отражающие его симметрию. При доминировании первого члена, т. е. при $g_0\beta H > D$, E , наблюдается сигнал с $g = 2,0$, соответствующий комплексам с малыми аксиальными и ромбическими искажениями. При доминировании последнего члена, т. е. при $E > g_0\beta H$, D , наблюдается сигнал с $g = 4,3$, соответствующий комплексам с ромбическими искажениями. Изменения в соотношениях трех входящих в спиновый гамильтониан членов существенно влияют на форму спектра и приводят к возникновению асимметрии и дополнительных плеч на линиях спектра. С увеличением ромбических искажений (последний член в спиновом гамильтониане) ширина сигнала с $g = 4,3$ увеличивается, а сигнала с $g = 2,0$ уменьшается.

Результаты исследования методом ЭПР показали, что в стекле системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ с добавлением 0,05 г/моль на 100 г расплава в исходном состоянии Fe_2O_3 (рис. 3,а) парамагнитными центрами служат ионы Fe^{3+} с $g_1 = 4,19$, внесенные в шихту натрийборосиликатного стекла в виде добавки и соответствующие комплексам с ромбическими искажениями. Линия 2 с $g_2 = 1,99$ связана с электронными центрами на междоузельных ионах щелочных металлов.

При температуре 440 °С, когда вязкость стекла высока и каркас стекла еще жесткий, при ионном обмене спектры ЭПР изменяются. При температуре 510 °С, когда несколько снижается вязкость при достаточно жестком еще каркасе стекла, при замещении меньшего иона на больший (например, замена катионов Si^{4+} на Fe^{3+} или входение тетраэдров $[Fe^{3+}O_4]$ в кремнекислородный каркас) в силу того, что каркас стекла еще жесткий, входящий ион, занимая больше места, электронным облаком подходит ближе к кислороду, чем в исходном стекле, и оттягивает на себя отрицательные заряды и в спектрах ЭПР наблюдается линия с $g_2 = 2,06$, обусловленная дырочными центрами на немостиковых кислородных атомах SiO_4 -тетраэдров.

О существовании таких центров асимметрии говорится в [8; 9]. Результаты исследований показали, что в щелочносиликатных стеклах и стеклах со щелочноземельными оксидами присутствует линия ЭПР с $g = 2,01$, которая может иметь дублетный характер и вызвана существованием двух типов дырочных центров на немостиковых кислородных атомах, различающихся тем, что в непосредственной близости от одного из них расположен щелочной ион, а вблизи второго – вакансия щелочного иона.

Из данных ЭПР-спектров с большой долей вероятности можно предположить, что для ближайшего окружения атома железа предпочтительнее является вторая модель (2).

На спектрах ЭПР после спекания стекла системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ с добавлением 0,05 г/моль на 100 г расплава Fe_2O_3 при температуре 600 °С (рис. 3,б) и последующей термообработки при температуре 510 °С в течение 1 и 2 ч соответственно (рис. 3,в, г) присутствует линия 1 с $g = 4,28$, характерная для иона Fe^{3+} в искаженном тетраэдрическом окружении. В области магнитного поля 330 мТ на всех спектрах имеется линия 2 с $g_2 = 2,06$. Эту линию предположительно можно объяснить присутствием ионов железа в октаэдрической координации. Как видно из спектров, в результате

спекания стекла и его последующих отжигов происходит явное усиление линии 2. Такое усиление обусловлено диффузией ионов железа в шестикоординатное окружение либо других ионов стекла, что приводит к формированию такого окружения для ионов Fe^{3+} .

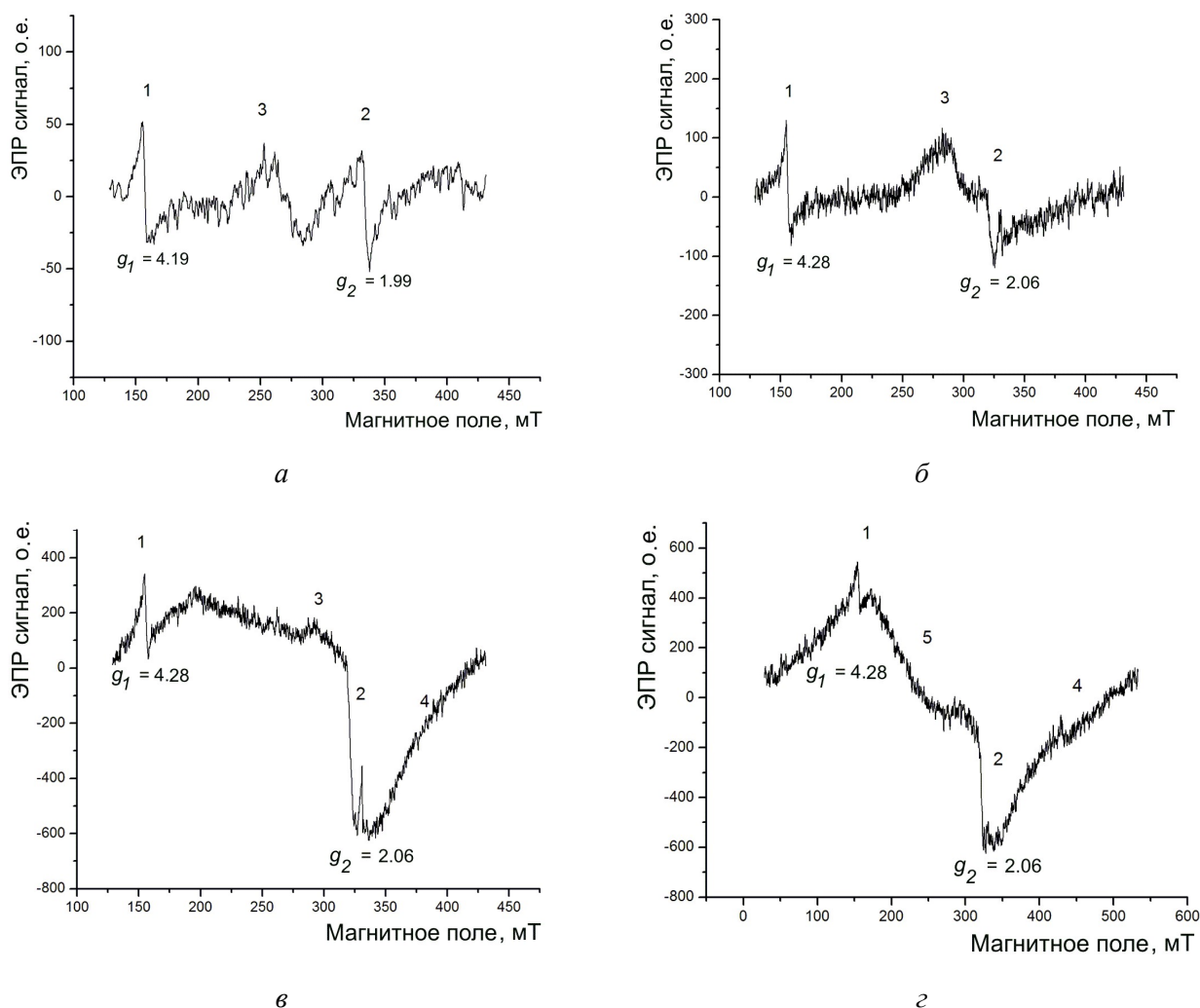


Рис. 3. Спектры ЭПР стекла системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$: а – с добавлением 0,05 г/моль на 100 г расплава в исходном состоянии Fe_2O_3 ; б – после спекания при температуре 600 °С; в – после обработки при температуре 510 °С в течение 1, г – 2 ч

Стекло системы $Na_2O-CaO-B_2O_3-SiO_2$ с добавлением Fe_2O_3 является удобным объектом для наблюдения последовательности возникновения парамагнитных дефектов в процессе термообработки (спектры на рис. 3,б–г). Как видим из спектров, в процессе обработки при температуре 510 °С с увеличением продолжительности с 1 до 2 ч усиливается ионообменное взаимодействие, приводящее к уменьшению доли Fe^{3+} в тетраэдрической координации и увеличению доли Fe^{3+} в октаэдрической координации, а также увеличению его общего содержания (интенсивность линии с $g_1 = 4,28$ снижается).

Таким образом, результаты исследования с помощью спектров ЭПР показывают, что диффузионный отжиг стекла приводит к снижению интенсивности линий с $g_1 = 4,28$ и появлению линий с $g_2 = 2,06$ вследствие упорядочения структуры стекла, а также образованию вокруг иона железа собственного локального поля осевой симметрии.

В этих же спектрах (рис. 3,б–г) наблюдается тенденция к формированию нескольких широких линий ЭПР. Такое явление в научной литературе не описано. В образцах, полученных авторами, при спекании стекла при температуре 600 °С увеличивается пористость, следовательно, внутренняя

поверхность пор является местом сосредоточения различных дефектов и оборванных связей, что облегчает диффузию ионов из объема зерен стекла на поверхность пор и обратно. Таким образом, существенное различие спектров (рис. 3,б-г) связано с влиянием пор на формирование парамагнитных центров в изученных образцах. Подтверждением такого предположения является необычная легкость образования новых парамагнитных центров в образцах стекла. В то время, как правило, парамагнитные центры в стеклах создаются при рентгеновском либо гамма-облучении.

Таким образом, можно считать, что катионы Fe^{3+} создают прежде всего тетраэдрические комплексы $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^- \text{Na}^+$, переводя катионы V^{3+} из четырех- в трехкоординированное состояние. При этом катионы железа разделяются на структурные составляющие: заряженные тетраэдры $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]^-$ не могут соседствовать, поэтому изоморфно замещают тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ и прочно закрепляются в смешанном каркасе, а катионы Fe^{2+} локализируются возле борокислородных треугольников боратной составляющей, замедляют ее растворение и повышают водоустойчивость натриевоборосиликатного стекла вследствие образования прочных связей с кремнекислородными тетраэдрами.

Виявлено неоднозначний вплив заряду катіону на глибину ефективної дифузійної зони і його дифузійну рухливість. Ефективні коефіцієнти дифузії катіонів, як і ширина дифузійної зони, зменшуються в міру зростання заряду катіону від 1 до 4 ($D_{\text{Na}^+} > D_{\text{Ba}^{2+}} > D_{\text{Fe}^{3+}} > D_{\text{Ti}^{4+}}$). Проте за подальшого збільшення заряду катіону для вольфраму W^{6+} збільшується його коефіцієнт дифузії і ширина дифузійної зони. Це пов'язано з властивостями WO_3 як поверхнево-активної речовини.

Ключові слова: скло, ефективний коефіцієнт дифузії, заряд катіону, ширина дифузійної зони.

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 ($D_{\text{Na}^+} > D_{\text{Ba}^{2+}} > D_{\text{Fe}^{3+}} > D_{\text{Ti}^{4+}}$). 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.

Key words: glass, effective diffusion coefficient, cationic charge, width of diffusion zone.

Литература

1. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1970. – 352 с.
2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. – М.: Изд-во МГУ, 1967. – 188 с.
3. Инфракрасные спектры щелочных силикатов / А.Г. Власов, А.Ф. Позубенков, Н.А. Савченко и др. – Л.: Химия, 1970. – 344 с.
4. Власова Е.В., Валяшко М.Г. Инфракрасные спектры поглощения водных боратов // Журн. неорган. химии. – 1966. – 11, № 7. – С. 1539–1547.
5. Чеховский В.Г. Интерпретация ИК спектров щелочноборатных стекол // Физика и химия стекла. – 1985. – 11, № 1. – С. 24–33.
6. Митрофанов К.П., Сидоров Т.А. Спектры ЯГР и структура железосодержащих стекол // Стеклообразное состояние: тр. пятого всесоюз. совещ.– Л.: Наука, 1971. – С. 219–221.
7. Castner T., Newell C.S., Holton W.C., Slichter C.P. Note on the paramagnetic resonance of iron in glass // J. Chem. Phys. – 1960. – 32, N 3. – P. 668–673.
8. Юдин Д.М., Карапетян Г.О., Петровский Г.Т. Исследование структуры стекол методом ЭПР-спектроскопии // Стеклообразное состояние: тр. четвертого всесоюз. совещ.– М.-Л.: Наука, 1965. – С. 194–197.
9. Бреховских С.М., Викторова Ю.Н., Тюлькин В.А. Электронные спектры, резонансное поглощение и термовысвечивание силикатных стекол в широком диапазоне составов // Стеклообразное состояние: тр. четвертого всесоюз. совещ.– М.-Л.: Наука, 1965. – С. 197–201.

Поступила 02.06.15