

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА
С ДОБАВКОЙ Cr_2O_3 © 2023 г. М. Ю. Конон^{1, *}, И. Г. Полякова¹, А. С. Саратовский^{1, 2},
Д. П. Данилович², И. Н. Анфимова¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: marina-konon@mail.ru

Поступила в редакцию 29.11.2022 г.

После доработки 08.12.2022 г.

Принята к публикации 12.12.2022 г.

Стекло состава $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ изучено методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциально термического анализа в зависимости от длительности термообработки при температуре 550°C . Установлено, что в процессе термообработки в течение 24–96 ч в исследованном стекле формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами, а также формируется кристаллическая фаза эсколаита — Cr_2O_3 . При максимальной длительности термообработки — 96 ч в объеме стекла образуется кристобалит, что сопровождается уменьшением температуры стеклования маловязкой фазы. Интенсивность пиков эсколаита при этом уменьшается. Кристаллизация фаз Cr_2O_3 и SiO_2 происходит, по-видимому, за счет вещества маловязкой фазы.

Ключевые слова: система $\text{Na}_2\text{O}—\text{B}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2—\text{Cr}_2\text{O}_3$, двухфазные стекла, температура стеклования, кристаллизация, кристобалит, эсколаит

DOI: 10.31857/S0132665122600881, **EDN:** NWDSFG

Щелочноборосиликатные (ЩБС) стекла, легированные оксидами переходных металлов, представляют интерес для создания широкого круга современных материалов, таких как оптические волноводы, линзы, оптические коммутационные устройства, устройства памяти, пористые стекла и матрицы для остекловывания радиоактивных отходов [1–3]. В частности, введение в ЩБС стекла Cr_2O_3 открывает перспективы их использования в качестве защитных экранов от рентгеновского и гамма-излучения [4], в устройствах накопления энергии [1], в качестве перестраиваемых твердотельных лазеров [5] и др.

Данная работа посвящена исследованию влияния низкотемпературной тепловой обработки на фазовое разделение и кристаллизацию в натриевоборосиликатном (НБС) стекле с оксидом хрома(III).

Стекло состава (по синтезу, мол. %) $6\text{Na}_2\text{O} \cdot 22\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ было синтезировано традиционной варкой из шихты, исходными компонентами которой являлись Na_2CO_3 марки “х. ч.”, H_3BO_3 и Cr_2O_3 марки “ч. д. а.” и SiO_2 в виде молотого особо чистого кварцевого стекла. Синтез проводили в платиновом тигле в силитовой печи с постоянным перемешиванием расплава платиновой мешалкой при температуре $1450–1480^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2 ч. Далее стекломассу отливали на подогретую металли-

ческую пластину, а затем помещали в муфельную печь для отжига (температура 510°C, длительность 5 мин). После чего печь выключали, и блок стекла остывал до комнатной температуры вместе с муфелем. После отжига стекло выдерживали при температуре 550°C в течение 24–96 ч для инициации процесса фазового разделения.

Для изучения микроструктуры исследуемых образцов использовалась растровая электронная микроскопия (РЭМ) (TESCAN, VEGA 3SBH). Предварительно свежий скол образцов стекол протравливали в 3 М водном растворе HCl в течение 10 с. Затем на поверхность образцов с целью повышения эффективности стекания заряда с помощью магнетронного напыления наносился тонкий слой углерода. Рельеф анализировали с помощью детектора вторичных электронов, а распределение компонентов — детектора обратно рассеянных электронов в режиме контраста по среднему атомному номеру. При этом ускоряющее напряжение составляло 30 кВ.

Идентификация кристаллических фаз была проведена с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (многофункциональный порошковый дифрактометр Rigaku SmartLab 3, излучение CuK_α , база данных PDF-2).

Дифференциально-термический анализ (ДТА) выполнялся на дериватографе (производство фирмы МОМ, Венгрия). Скорость нагрева образца составляла 10 К/мин, тигли платиновые, вещество сравнения — прокаленный корунд. Образцы перед съемкой растирались и засыпались в тигель, масса навески составляла примерно 0.8 г. Согласно предварительным исследованиям [6], для описанных условий съемки погрешность определения температуры стеклования составляет $\pm 1.6^\circ\text{C}$, температуры начала кристаллизации — 3.8°C .

Установлено, что в исследованном стекле в процессе термообработки при 550°C в течение 24–96 ч формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами (рис. 1а). Размеры ликвационных каналов составляют около 30–60 нм. На фоне ликвационной структуры для всех режимов тепловой обработки также формируются кристаллические включения хромосодержащей фазы размерами ~ 0.9 –2.0 мкм (имеют белый цвет при съемке в режиме контраста по среднему атомному номеру) (рис. 1б). При максимальной длительности термообработки (96 ч) формируются сферолитные включения со средними размерами ~ 5 мкм (рис. 1б), которые можно отнести к кристобалиту [7]. При съемке в режиме контраста по среднему атомному номеру преимущественно по центру сферолитных образований наблюдаются хромосодержащие включения размерами ~ 1.3 мкм.

На дифрактограммах (рис. 2а) исследованного стекла для всех режимов тепловой обработки наблюдаются пики, соответствующие кристаллической фазе эсколаита — Cr_2O_3 (85-0869). На всех рентгенограммах проявляется также слабый пик кварца (86-1630), внесенного из сырьевых материалов. После термообработок при 24 и 48 ч появляется очень слабый главный пик кристобалита (82-1410) при 21.9° . Увеличение длительности термообработки до 96 ч приводит к возрастанию этого пика более чем в 30 раз, а также к проявлению других слабых пиков кристобалита. При этом на основном пике кристобалита наблюдается “наплыв” со стороны малых углов. Обращает на себя внимание и некоторое уменьшение пиков Cr_2O_3 . Это можно интерпретировать следующим образом. Кристобалит — основная кристаллическая фаза кремнезема при атмосферном давлении. Он отличается высокой чистотой, растворимость других химических элементов (преимущественно щелочей) очень низка. При вхождении посторонних элементов в кристобалит наблюдается политипия — частичное изменение укладки одного из кристаллографических слоев, при котором чередование по типу кристобалита сменяется чередованием по типу тридимита — значительно более емкой в отношении принятия примесей кристаллической структуры [8]. При этом на главном пике кристобалита у подножия со стороны малых углов появляется наплыв, указывающий на политипию. Интенсивность пиков Cr_2O_3 при этом уменьшается по

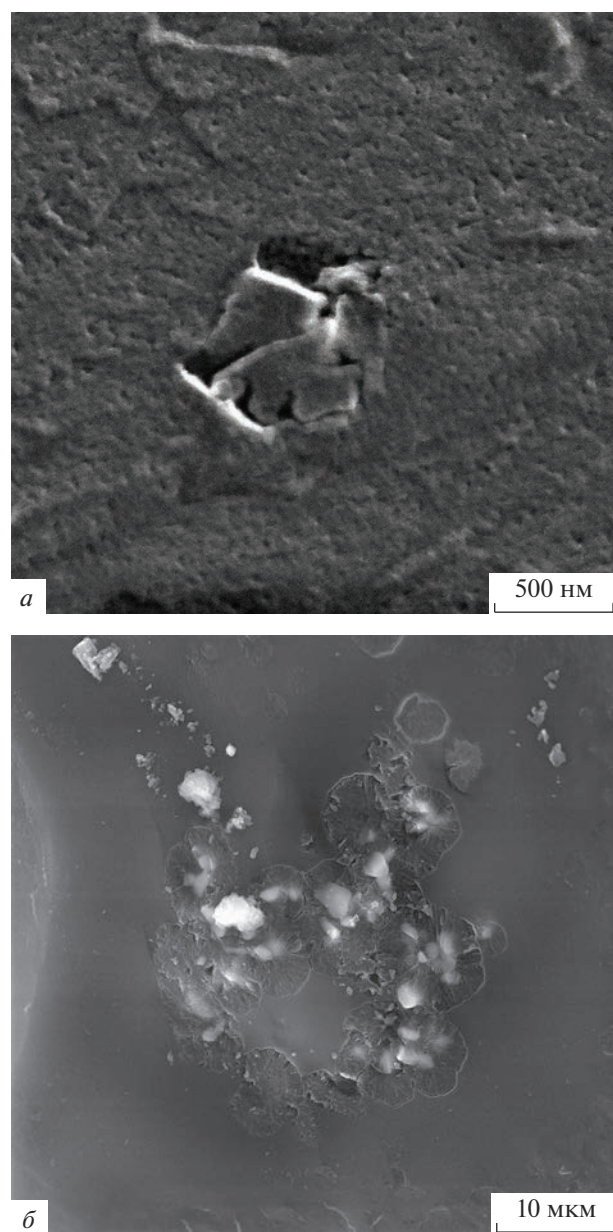


Рис. 1. Микрофотографии исследованного стекла, термообработанного при 550°C в течение 24 ч (*a*) и 96 ч (*б*). Микрофотографии сняты с помощью детектора вторичных электронов (рельеф) (*a*), в режиме контраста по среднему атомному номеру (*б*).

сравнению с образцами, выдержанными при 550°C меньшее время, следовательно, можно предположить, что его атомы частично встроились в “тридимитные” слои.

На кривых ДТА как исходного стекла (после отжига), так и для образцов всех видов тепловой истории наблюдаются две температуры стеклования (T_{g1} и T_{g2}) (рис. 2б), что

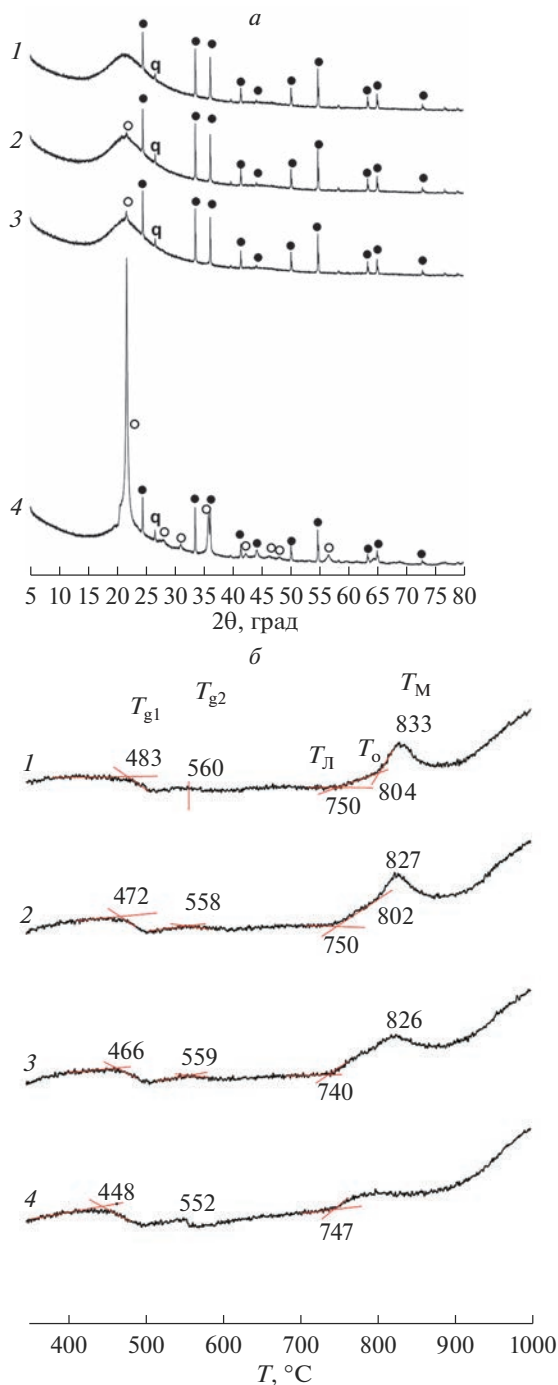


Рис. 2. Дифрактограммы исследованного стекла после отжига (кривая 1) и термообработанного при 550°C в течение 24 ч (кривая 2), 48 ч (кривая 3) и 96 ч (кривая 4). Обозначения кристаллических фаз: черная точка — Si_2O_3 , пустая (белая) точка — кристобалит, q — кварц (а). Кривые ДТА исследованного стекла с разной тепловой историей: отжиг (кривая 1), термообработка при 550°C в течение 24 ч (кривая 2), 48 ч (кривая 3) и 96 ч (кривая 4) (б).

указывает на формирование двух ликвационных фаз, и находится в соответствии с данными РЭМ. На всех кривых также виден изгиб при температуре $T_{\text{л}}$, вызванный смещением фаз при нагревании выше границы купола ликвации и растеканием образца [9], что приводит к изменению условий теплопроводности в образце. При дальнейшем повышении температуры на кривых 1–3 проявляется пик кристаллизации, температура начала которого (T_0) не изменяется при увеличении времени термообработки. Термообработка (кривые 2–4) приводит к понижению T_{g1} и почти не влияет на T_{g2} . Температура термообработки стекол существенно выше T_{g1} , но ниже T_{g2} . Можно предположить, что хром, инициирующий кристаллизацию кристобалита, выходит преимущественно из жидкой натриевооборотной фазы. Температура ликвации ($T_{\text{л}}$) также практически не меняется. Выпадение кристобалита при максимальной длительности тепловой обработки приводит к сдвигу состава остающейся аморфной части маловязкой фазы стекла в сторону уменьшения SiO_2 , что понижает T_{g1} почти на 20°C ($T_{g1} = 448^\circ\text{C}$), в то время как на T_{g2} влияет незначительно. Это означает, что кремнезем, как и хром, выходит преимущественно из жидкой маловязкой фазы. Количество образовавшегося кристобалита при этом невелико — интенсивность эффектов стеклования T_g практически не уменьшается. После 96 ч выдержки образование кристобалита закончено, поэтому на кривой 4 пик кристаллизации отсутствует.

Cr_2O_3 является известным нуклеатором кристаллизации в стеклах [10]. В данном случае в двухфазном НБС стекле он инициирует объемную кристаллизацию кристобалита при чрезвычайно низкой для него температуре.

Установлено, что в процессе термообработки при 550°C в хромсодержащем НБС стекле формируется ликвационная структура с взаимопроникающими фазами. Помимо фазового разделения в результате тепловой обработки также происходит кристаллизация фаз эсколаита и кристобалита. Высказано предположение, что низкотемпературная кристаллизация кристобалита инициируется атомами хрома и интенсифицируется после значительного (более 48 ч) инкубационного периода.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00086 с использованием оборудования инжинирингового центра СПбГТИ(ТУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rao L.N., Rao M.V.S., Tirupataiah Ch., Aruna V., Naga Lakshmi M. Influence of chromium ions on photonic applicability of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system // Optics Communications. 2021. V. 480. P. 126496.
2. Ebrahimi E., Rezvani M. Optical and structural investigation on sodium borosilicate glasses doped with Cr_2O_3 // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2018. V. 190. P. 534–538.
3. Marzouk S.Y., Gaafar M.S. Ultrasonic study on some borosilicate glasses doped with different transition metal oxides // Solid State Communications. 2007. V. 144. P. 478–483.
4. Aktas B., Yalcin S., Dogru K., Uzunoglu Z., Yilmaz D. Structural and radiation shielding properties of chromium oxide doped borosilicate glass // Radiation Physics and Chemistry. 2019. V. 156. P. 144–149.
5. Ravi Kumar G., Gopi Krishna M., Rao M.C. Cr^{3+} doped $\text{NaF}-\text{ZrO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass ceramic materials for optoelectronic device application // Optik. 2018. V. 173. P. 78–87.
6. Polyakova I.G. The Criterion for the Crystallization Ability Assessment as Applied to Borate Glass Powders and Monoliths // Entropy. 2019. V. 21. P. 994–1014.
7. Breneman R.C., Halloran J.W. Kinetics of Cristobalite Formation in Sintered Silica // J. Am. Ceram. Soc. 2014. V. 97. № 7. P. 2272–2278.
8. Городецкая Л.И., Мицюк Б.М. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Наукова Думка, Кте. 1980. 236 с.
9. Полякова И.Г., Морозова Э.В. Определение положения купола ликвации методом ДТА на примере натриевоборосиликатных стекол // Физ. и хим. стекла. 1988. Т. 14. № 1. С. 140–143.
10. Sandu V., Nicolescu M. S., Kuncser V., Damian R., Sandu E. Magnetic glass-ceramics // J. Advanced Ceramics. 2012. V. 1(2). P. 138–143.