

СТЕКЛА СЕРЕБРБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (1 - x)\text{V}_2\text{O}_3$,
ГДЕ $x = 0.5\text{--}47$ мол. %: СИНТЕЗ, АНАЛИЗ, СВОЙСТВА

© 2019 г. Г. А. Сычева¹, *, Т. Г. Костырева¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: Sycheva_galina@mail.ru

Поступила в редакцию 19.04.2018 г.

После доработки 21.09.2018 г.

Принята к публикации 08.10.2018 г.

Проведен синтез стекол серебряборатной системы $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (1 - x)\text{V}_2\text{O}_3$, где $x = 0.5\text{--}47$ мол. % при различных режимах синтеза. Химический анализ показал, что в процессе синтеза происходит изменение состава стекла по сравнению с рассчитанным. Показано, что при температуре синтеза 850°C и времени 90 мин относительное уменьшение содержания Ag_2O составляет 3–6% при содержании Ag_2O от 5 до 30%. При этом режиме синтеза потери минимальны при содержании Ag_2O в интервале 20–30%. При температуре синтеза 1050°C и времени синтеза 60 мин относительные потери резко возрастают с ростом содержания Ag_2O от 30 до 47%. Повышение температуры синтеза приводит к заметному росту относительных потерь. Расширена область стеклообразования в серебряборатной системе.

Ключевые слова: стекла серебряборатной системы, синтез, анализ, свойства

DOI: 10.1134/S0132665119010104

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие в литературе появился ряд работ, посвященных изучению антибактериальных свойств серебра, помещенного в матрицу биоактивных стекол различного состава: фосфатные, цинковоборатные натриевокальциевосиликатные, боросиликатные и серебряборатные [1]. Как правило, даже в состав не серебряборатных стекол Ag_2O вводили в виде соединений $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (1 - x)\text{V}_2\text{O}_3$. Изучение особенностей синтеза, анализа и свойств стекол серебряборатной системы актуально. В табл. 1 приведены составы стекол в серебряборатной системе по данным различных авторов.

Из табл. 1, видно, что только в [2, 3, 8] состав стекол приведен по данным химического анализа.

На рис. 1 представлен фрагмент области стеклообразования в системе $\text{SeO}_2\text{--Ag}_2\text{O--V}_2\text{O}_3$ по данным [12], относящийся к системе $\text{Ag}_2\text{O--V}_2\text{O}_3$.

Как видно из рис. 1, область стеклообразования в бинарной системе $\text{Ag}_2\text{O--V}_2\text{O}_3$ по данным [12] простирается до 33 мол. % Ag_2O , по данным [7] до 35 мол. %, по данным [5] до 40 мол. %. Т. к. ни в [7], ни в [12], ни в [5] химический анализ стекол не проводился, то данный разброс в значениях максимального содержания Ag_2O вполне вероятен.

Цель настоящей работы – получение серебряборатных стекол в области стеклообразования системы $\text{Ag}_2\text{O--V}_2\text{O}_3$, проведение химического анализа полученных стекол, сопоставление результатов химического анализа с данными по синтезу и определение

Таблица 1. Составы стекол в серебряборатной системе по данным различных авторов

Год	Ag_2O , мол. % по синтезу	Ag_2O , мол. % по анализу	Номер ссылки, автор
1941	Данные не приведены	3.2–28.8	[2, 3], Маркин
1967	9.69–33.92	Данные не приведены	[4], Кохер
1971	0–40	Данные для некоторых составов	[5], Болус
1974	25	Данные не приведены	[6], Ван Гермет
1976	35	Данные не приведены	[7], Крейдл
1977	Данные не приведены	29.3	[8], Сакка
1985	0–30	Данные не приведены	[9], Пижо
1992	0–25	Данные не приведены	[10], Двайведи
1999	0–25	Данные не приведены	[11], Сычева
2008	33	Данные не приведены	[12], Дмитриев

величины изменения содержания $\Delta\text{Ag}_2\text{O}$ в составах серебряборатных стекол в процессе их синтеза и изучение некоторых их свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихту для синтеза стекол готовили из азотнокислого серебра и безводного борного ангидрида марки “х. ч” перемешиванием в барабане. Стекла синтезировали в платиновом тигле объемом 50 мл в силитовой печи с нагревателями из карбида кремния. Для определения $\Delta\text{Ag}_2\text{O}$ использовали два режима синтеза: при температуре 850°C , 90 мин и при 1050°C , 1 ч.

Образцы стекол с содержанием Ag_2O по синтезу до 30 мол. % вырабатывали отливкой на стальную плиту, образцы с содержанием Ag_2O по синтезу выше 30 мол. % – способом быстрой закалки, используя “установку М.П. Арешева” лабораторного производства. Получены стекла, внешний вид которых представлен на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что цвет серебряборатных стекол меняется от почти бесцветного со слабым желтым оттенком до интенсивно желтого в области составов с содержанием Ag_2O свыше 5 мол. %. После пребывания на воздухе синтезированные стекла темнели в результате реакции серебряного зеркала. К потемнению стекол приводит выделение атомарного серебра. В силу указанных причин синтезированные стекла хранили в непрозрачном контейнере в машинном масле. При облучении стекол рентгеновскими лучами уже в процессе облучения происходит потемнение стекол и образование наночастиц серебра [13].

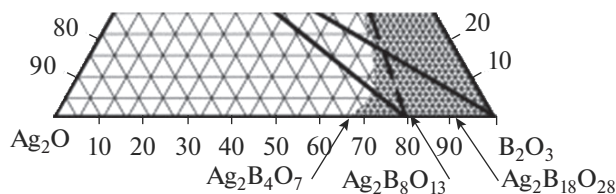


Рис. 1. Фрагмент области стеклообразования в системе $\text{SeO}_2\text{--Ag}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ относящейся к системе $\text{Ag}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ по данным [12]: — — стекло; — — кристаллы.

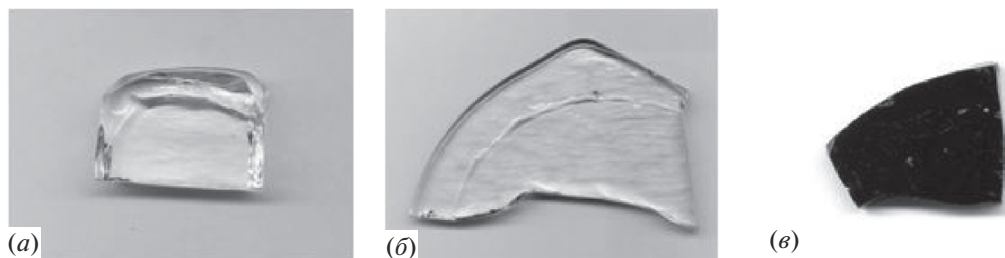


Рис. 2. Внешний вид серебряборатных стекол: с содержанием Ag_2O до 5 мол. % (а), с содержанием Ag_2O свыше 5 мол. % (б), после пребывания на воздухе (в).

Химический анализ стекол. Химический анализ стекол проводили, используя две навески проб. Одну из них сплавляли с углекислым натрием и растворяли в разбавленной азотной кислоте. В полученном растворе определяли содержание оксида бора методом потенциометрического титрования [14]. Предварительные испытания на модельных растворах показали, что присутствие серебра не влияет на результаты определения бора. Точность определения бора составила ± 0.5 мол. %. Для определения оксида серебра вторую навеску пробы переводили в раствор разложением смесью фтористоводородной и азотной кислот с последующим разбавлением. Концентрацию серебра измеряли пламенно-фотометрическим методом [15] в режиме абсорбции на спектрометре ИСЕ 3000 в пламени воздух–ацетилен. Полученные результаты показали хорошую сходимость с результатами гравиметрического метода. Точность определения оксида серебра ± 1 мол. %. Результаты химического анализа синтезированных стекол приведены в табл. 2.

На рис. 3 показано уменьшение содержания Ag_2O в процессе синтеза серебряборатных стекол для двух режимов синтеза: в абсолютных значениях (рис. 3, а); в относительных (рис. 3, б).

Таблица 2. Химический состав серебряборатных стекол, мол. %

№	Ag_2O , мол. % по синтезу	Ag_2O , мол. % по анализу		Разница Δ , мол. %	
		для режима 1 (а)	для режима 2 (б)	(а)	(б)
1	0.5	0.4	—	0.10	—
2	5.0	4.70	—	0.30	—
3	8.0	7.60	—	0.40	—
4	10.70	10.20	—	0.50	—
5	20.0	19.40	—	0.60	—
6	25.0	24.15	—	0.85	—
7	30.0	28.80	—	1.20	—
8	30.0	—	28.10	—	1.90
9	33.0	—	30.20	—	2.80
10	36.0	—	32.00	—	4.00
11	40.0	—	34.30	—	5.70
12	47.05	—	38.03	—	9.02

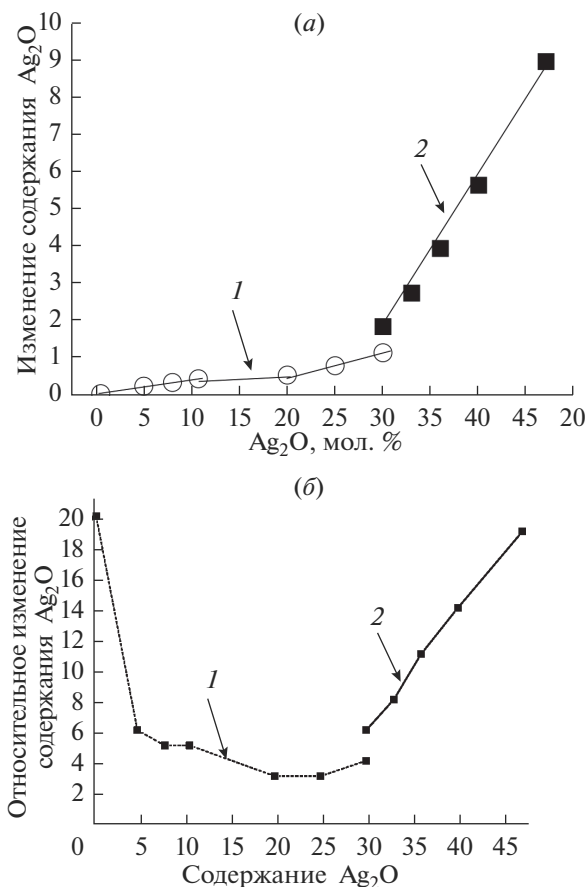


Рис. 3. Изменение содержания Ag_2O в процессе синтеза серебряборатных стекол: при температуре синтеза 850°C (1), при температуре синтеза 1050°C (2) (а); относительное изменение содержания Ag_2O в зависимости от содержания Ag_2O в процессе синтеза серебряборатных стекол: при температуре синтеза 850°C (1), при температуре синтеза 1050°C (2) (б).

Характерным для серебряборатных стекол является изменение содержания Ag_2O в процессе синтеза стекла. Уменьшение содержания Ag_2O в синтезированном стекле зависит от состава стекла (содержания оксида серебра), температуры и времени синтеза, и достигает 9.0 мол. % для состава 12 (47.0 мол. % Ag_2O по синтезу). Эти величины необходимо закладывать при расчете исходного количества реактива азотнокислого серебра при приготовлении шихты. Полезную информацию можно получить из данных

Таблица 3. Химический состав, мол. % по анализу и энтальпии образования стекол системы $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$

Ag_2O , мол. %	0	5.42	10.28	15.90	21.13	25.82	31.04	38.03
ΔH_f^{ox} , kJ/mol	0	-5.07	-6.83	-10.31	-11.54	-13.72	-12.39	-9.57

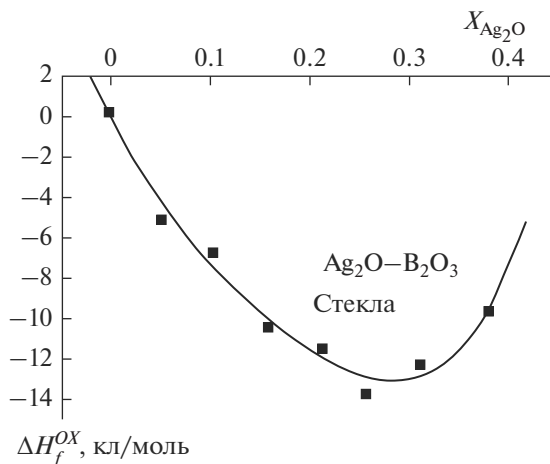


Рис. 4. Экспериментальные энтальпии образования стекол системы $xAg_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ из оксидов Ag_2O и B_2O_3 .

об относительном изменении содержания Ag_2O в зависимости от содержания Ag_2O (см. рис. 3, б). При температуре синтеза $850^\circ C$ относительное уменьшение содержания Ag_2O составляет 3–6 мол. % при содержании Ag_2O от 5 до 30 мол. %, причем потери минимальны при содержании Ag_2O в интервале 20–30 мол. %. При температуре $1050^\circ C$ потери резко возрастают с ростом содержания Ag_2O (30–47 мол. %). Повышенные температуры синтеза приводит к заметному росту относительных потерь (эти данные получены при содержании Ag_2O 30 мол. %).

Максимальное содержание Ag_2O (по анализу) в серебряборатном стекле удалось получить равным 38.03 мол. % (табл. 2). Это значение и будет являться границей стеклообразования в данной системе. Большие значения получить не удалось, так как уже в процессе выработки в стекле образуются металлические частицы серебра.

Определение энтальпии образования стекол системы $xAg_2O \cdot (1-x)B_2O_3$. В табл. 3 приведены значения энтальпии образования стекол данной системы.

Энтальпию образования стекла из оксидов определяли методом растворения исходных оксидов и стекол в идентичных условиях при $25^\circ C$ в двунормальной, 2N, азотной кислоте в дифференциальном микрокалориметре растворения лабораторного производства (прибор и ячейка аналогичны использованным в [16, 17]). На рис. 4 приведены экспериментальные энтальпии образования стекол системы $xAg_2O \cdot (1-x)B_2O_3$ из оксидов Ag_2O и B_2O_3 .

Т. к. энтропийный вклад в случае конденсированных фаз относительно невелик [18], от энтальпий образования возможен переход к свободным энергиям стекла и кристалла, если известны теплоемкости для этих составов. Эти данные позволят в дальнейшем определить значения критического зародыша при кристаллизации серебряборатных стекол.

Кристаллизационные свойства серебряборатных стекол. В [19, 20] было показано, что серебряборатные стекла кристаллизуются с поверхности в виде игл, растущих

Таблица 4. Скорость роста $U(T)$, мкм/мин, кристаллов в стекле 4 в зависимости от температуры

$T, ^\circ C$	570	580	590
$U(T)$, мкм/мин	0.036	0.125	0.031

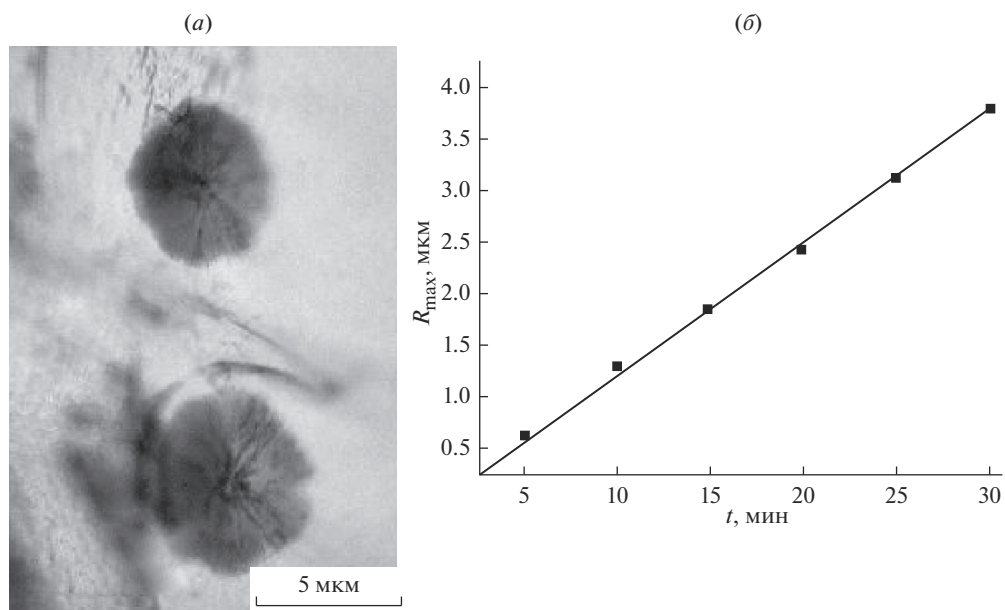


Рис. 5. Фото кристаллов (а), полученные с помощью оптического микроскопа Jenaval, $\times 300$. Зависимость радиуса наибольших сферолитов R_{max} в образцах стекла, предварительно термообработанных при температуре 300°C , 4 ч от времени проявления при 580°C (б).



Рис. 6. Поверхность костного бульона по истечении трех недель выдержки на воздухе: слева – без порошка серебряборатного стекла, справа – с добавлением порошка.

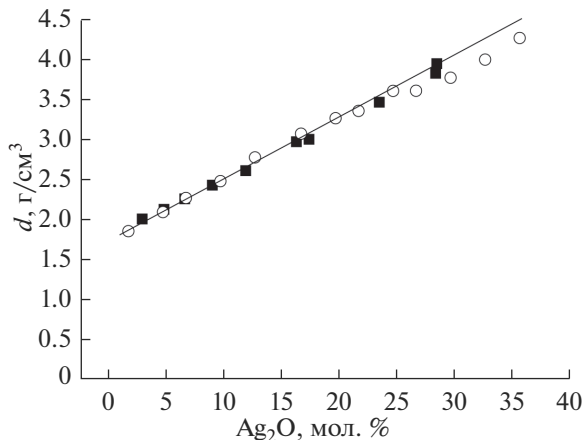


Рис. 7. Зависимость плотности сереброборатных стекол от содержания оксида серебра (квадратики) по данным Маркина [3] и (кружочки) Болуса [5].

внутри образцов. Зарождение кристаллов в объеме наблюдали только в стекле № 4. В [19, 20] было установлено, что в стекле $10.2\text{Ag}_2\text{O} \cdot 89.8\text{B}_2\text{O}_3$ кристаллизуется соединение $\beta\text{-Ag}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, при 300°C индукционный период зарождения составлял 36 мин, стационарная скорость зарождения ($I_{\text{ст}}$) $3.3 \text{ мм}^{-3} \text{ мин}^{-1}$. В данной работе изучена скорость роста кристаллов при температурах 570 , 580 и 590°C . В случае сферических частиц скорость их роста можно определить из соотношения $U = dR/dt'$, где t' — время выдержки стекла при температуре проявления. На рис. 5, б представлена зависимость радиуса наибольших сферолитов R_{max} в образцах стекла, предварительно термообработанных при 300°C в течение 4 ч от времени проявления при 580°C . В качестве R_{max} использовали половину суммы D_{max} и D_{min} наибольших сферолитов.

Из рис. 5, б видно, что эта зависимость имеет линейный характер, что позволяет определить. По ее наклону можно определить стационарную скорость роста $U_{\text{ст}}$ при данной температуре. Аналогичным образом были определены скорости роста кристаллов для температур 570 и 590°C (табл. 4).

Максимальная скорость роста наблюдается при 580°C . Максимальная скорость зарождения, определенная в [19, 20] приходится на 300°C . Можно сделать вывод, что максимумы скоростей зарождения и роста кристаллов в стекле состава $10\text{Ag}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$ разнесены на 280°C .

Бактерицидные свойства порошка стекла $10\text{Ag}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$. Эксперимент по изучению бактерицидных свойств сереброборатного стекла был проведен на примере стекла стехиометрического состава девятибората серебра. В кюветы был помещен костный бульон. Кювета слева не содержала порошка стекла стехиометрического состава девятибората серебра, в кювету справа на поверхность бульона был добавлен порошок сереброборатного стекла.

По истечении трех нед. на поверхности бульона, не содержащего добавок, выросла колония плесени. Поверхность бульона с добавками порошка стекла девятибората серебра осталась чистой (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Стекла серебряборатной системы чувствительны к режиму синтеза. При синтезе необходимо закладывать избыток реактива оксида серебра, (Δ). На рис. 7 представлена зависимость плотности серебряборатных стекол от содержания оксида серебра по данным Маркина [3] и Болуса [5].

Последние четыре значения плотности по Болусу [5] резко отклоняются от прямолинейной зависимости (рис. 7). По-видимому, это связано с тем, что анализ этих стекол не был сделан и истинные значения содержания Ag_2O должны быть уменьшены на соответствующие значения Δ .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы стекла в бинарной системе $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Проведен химический анализ синтезированных стекол. Установлено изменение состава стекла при двух заданных режимах синтеза. Определены составы стекол, сваренных при двух разных режимах. Для стекла с содержанием Ag_2O 30 мол. % использовали оба режима варки. Было обнаружено, что потери Ag_2O связаны с режимом варки. Данные значения изменения состава стекла необходимо закладывать при расчете исходной шихты для синтеза стекол. Получены значения энтальпий образования серебряборатных стекол в широком диапазоне составов. Изучена зависимость скорости роста кристаллов от температуры в стекле $10\text{Ag}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$. Проведено уточнение области стеклообразования в данной системе. По анализу она составляет 0–38.3 мол. % Ag_2O .

Авторы благодарят М.М. Пивоварова за измерения энтальпии образования стекол системы $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сычева Г.А.* Серебро и серебряборатные антибактериальные стекла // Материалы 6 международной научно-практической конференции “Интеграция науки и практики как механизм эффективного развития современного общества”. Москва. 26–27 декабря 2012. С. 23–27 / Науч.-инф. издат. Центр “Институт стратегических исследований”. – Москва: Изд-во “Спецкнига”, 2012. 380 с. ISBN 978-5-91891-251-5.
2. *Markin B.I.* Electrical conductivity of argento-boric glasses // J. Gen. Chem. USSR. 1941. V. 11. P. 285–292.
3. *Маркин Б.И.* Электрические свойства серебряборатных стекол // ЖОХ. 1941. Т. 11. № 4. С. 285–292.
4. *Kocher J., Sadeghi N.* Sur les borates anhydres d’argent // Acad. Sci. Ser. C. (Comptes rendus). 1967. V. 264. № 17. P. 1481–1484.
5. *Boulos E.N., Kreidl N.J.* Structure and properties of silver borate glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1971. V. 54. № 5. P. 368–375.
6. *Van Germert W.J.Th., Van Ass H.M.J.M., Stevels J.M.* Internal Friction and dielectric losses of mixed alkali borate glasses // J. Non-Cryst. Solids. 1974. V. 16. № 2. P. 281–293.
7. *Крейдл Н.Д., Аскабегу Ф., Булос Е., Памел П.* Стекла, содержащие значительные количества серебра // Физика и химия стекла. 1976. Т. 2. № 2. С. 170–177.
8. *Sakka S., Kamiya K., Ozawa B.* Electrical conductivity of mixed-cation I Friction and dielectric losses of mixed cation $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 5–6. P. 285–287.
9. *Piguet J.L., Shelby J.E.* Preparation and properties of silver borate glasses // J. Amer. Ceram. Soc. 1985. V. 68. № 8. P. 450–455.
10. *Dwivedi B.P., Kumar Y., Khand S.N.* Concentration dependence of coordinative dissipation of $x\text{Ag}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ // Indian J. Phys. A. 1992. 66A. № 6. P. 747–754.
11. *Sycheva G.A.* Glass formation and crystallization behavior of $\text{Ag}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system // Abstract of Third International Conference on Borate Glasses, crystals and melts: structure and applications. July, 4th–9th, 1999 “Bistritsa Residence”. Изд-во Department of silicate technology, university of chemical technology and metallurgy. Sofia. Bulgaria. P. 78.

12. *Dimitriev Y., Bachvarova-Nedelcheva A., Iordanova R.* Glass formation tendency in the system $\text{SeO}_2\text{--Ag}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ // *Materials Research Bulletin*. 2008. V. 43. № 7. P. 1905–1910.
13. *Сычева Г.А.* Способ получения наночастиц серебра. Патент РФ на изобретение № 2547982, приоритет от 21.10.2013.
14. *Пириютко М.М., Бенедиктова Н.В.* Ускоренное титриметрическое определение бора в силикатах // *Журн. аналитической химии*. 1970. Т. 25. № 1. С. 136–141.
15. *Прайс В.* Аналитическая атомно-абсорбционная спектрометрия / Пер. с англ. М: Мир, 1976. 356 с.
16. *Шульц М.М., Борисова Н.В., Ведищева Н.М., Пивоваров М.М.* Калориметрическое исследование стеклообразных и кристаллических боратов натрия // *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5. № 1. С. 36–41.
17. *Шульц М.М., Борисова Н.В., Ведищева Н.М., Пивоваров М.М.* Калориметрическое исследование стеклообразных и кристаллических боратов лития // *Физика и химия стекла*. 1981. Т. 7. № 1. С. 107–115.
18. *Barin J., Knacke O.* Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin-Heidelberg-N.Y.-Dusseldorf. 1973. 921p.
19. *Сычева Г.А., Полякова И.Г.* Кристаллизация стекла $10\text{Ag}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$ // *Физика и химия стекла*. 2015. Т. 41. № 6. С. 796–800.
20. *Sycheva G.A., Polyakova I.G.* Crystallization of $10\text{Ag}_2\text{O} \cdot 90\text{B}_2\text{O}_3$ // *Glass Physics and Chemistry* ISSN 10876596, *Glass Physics and Chemistry*. 2015. V. 41. № 6. P. 590–593.