
ГРУППИРОВКИ ПОСТОЯННОГО СОСТАВА В СТЕКЛАХ НАТРИЕВОБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

© 2019 г. О. В. Януш¹, П. А. Онущенко¹, Г. А. Сычева¹, *

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

*e-mail: Sycheva_galina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2018 г.

После доработки 31.01.2019 г.

Принята к публикации 05.02.2019 г.

Методом рентгеновской дифрактометрии получены рентгеновские спектры стекол натриевооборотной системы. С помощью предложенной обработки этих спектров определены наименьшие элементы структуры натриевооборотных стекол (группировки постоянной стехиометрии, ГПС), однозначно определяющие их свойства. Метод определения наименьших элементов структуры стекол заключается в сравнении контуров стекла с известным контуром стекла стехиометрического состава.

Ключевые слова: система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$, группировки постоянной стехиометрии, рентгеновская дифрактометрия

DOI: 10.1134/S0132665119030168

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что бинарные щелочносиликатные, щелочногерманатные и щелочноборатные стекла могут считаться состоящими из небольшого числа структурных элементов, обладающих постоянством парциальных характеристик во всей области стеклообразования [1–3]. Это позволяет проводить расчет свойств (плотность, показатель преломления, коэффициент линейного расширения и др.), допускающих аддитивное приближение, в полной области составов [1]. В [2] это утверждение прошло проверку на примере свинцовогерманатных стекол $x\text{PbO}-(100-x)\text{GeO}_2$ при изменении содержания оксида свинца в диапазоне 0–70 с шагом 5 мол. %. В [3] приведены результаты исследования более 30 стеклообразующих систем, полученных обработкой спектров колебательной спектроскопии. Задачей настоящей работы было определение группировок постоянной стехиометрии по данным рентгеновской дифрактометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе стекла системы $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ синтезировали при изменении содержания оксида натрия в диапазоне 0–40 мол. %. Для приготовления шихты исходные реактивы оксиды натрия и бора “ч. д. а.” перемешивали в шаровой мельнице. Приготовленную шихту плавил в платиновом тигле в силитовой печи в течение 2 ч при температурах на 50°C выше ликвидуса. Образцы стекол вырабатывали отливкой на стальную форму. Для определения рентгеноаморфности образцов использовали дифрактометр ДРОН-3, излучение CuK_α ; условия съемки: Cu-антикатод, 30 кв, 20 мА.

Таблица 1. Химический состав синтезированных стекол, мол. %

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Na ₂ O	–	2.4	2.8	3.2	3.6	3.8	4.4	4.8	5.0	5.6	6.2	7.1	9.1
B ₂ O ₃	100	97.6	97.2	96.8	96.4	96.2	95.6	95.2	95.0	94.4	93.8	92.9	90.9
Na ₂ O/B ₂ O ₃	–	1 : 40	1 : 35	1 : 30	1 : 27	1 : 25	1 : 22	1 : 20	1 : 19	1 : 17	1 : 15	1 : 13	1 : 10
№	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
Na ₂ O	10.0	12.5	13.0	15.0	16.7	17.0	20.0	22.0	25.0	27.0	30	35	40
B ₂ O ₃	90.0	87.5	87	85.0	83.3	83.0	80.0	78.0	75.0	73.0	70.0	65.0	60.0
Na ₂ O/B ₂ O ₃	1 : 9	1 : 7	1 : 6.7	1 : 6	1 : 5	1 : 4.9	1 : 4	1 : 3.5	1 : 3	1 : 2.7	1 : 2.3	1 : 1.8	1 : 1.5

Изготовлены однородные прозрачные полированные образцы стекол серии Na₂O–B₂O₃. Химический состав синтезированных стекол в мол. % по синтезу приведен в таблице 1.

Получены рентгеновские спектры образцов стекол. Это позволило впервые произвести их обработку и в результате получить форму и амплитуды контуров рентгеновских спектров, принадлежащих “группировкам постоянной стехиометрии”. Ранее такой процедуре подвергались лишь контуры колебательных спектров [2–4].

На рис. 1 представлены наиболее характерные исходные рентгеновские спектры стекол системы Na₂O–B₂O₃: 1 – чистый B₂O₃ без добавок; с содержанием Na₂O: 9–5.0, 12–7.1, 14–10.0, 16–13.0, 17–15.0, 19–17.0, 20–20.0, 22–25.0, 23–27.0 мол. %.

Исходные рентгеновские спектры подвергали определенной процедуре обработки. В программе Origin были вычислены вторые производные от интенсивностей рентгеновских спектров. Спектры любой концентрационной серии стекол могут быть представлены в виде суммы нескольких “принципиальных спектральных компонент” ПСК (Principal Spectral Components – в терминах хемометрики), принадлежащих устойчивым продуктам химического взаимодействия исходных оксидов. Они являются наименьшими (“истинными”) элементами среднего порядка, определяющими свойства стекол.

На рис. 2. представлены вторые производные исходных рентгеновских спектров стекол системы Na₂O–B₂O₃.

В системе Na₂O–B₂O₃ известны следующие химические соединения: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 5, 1 : 8, 1 : 9. Из них устойчивыми являются 1 : 1, 1 : 2, 1 : 4, 1 : 5 и 1 : 9. Соединения 1 : 3 и 1 : 8 менее устойчивы. Наличие рентгеновских спектров высокого качества позволило взять вторые производные и в результате получить форму и амплитуды контуров группировок постоянной стехиометрии: Na₂O : B₂O₃, Na₂O : 2B₂O₃, Na₂O : 3B₂O₃, Na₂O : 4B₂O₃, Na₂O : 5B₂O₃, Na₂O : 8B₂O₃, Na₂O : 9B₂O₃. Оказалось, что стехиометрия группировок отвечает стехиометрии кристаллов, образующихся в этой серии стекол. Исходя из знания свойств и парциальных концентраций этих группировок в дальнейшем могут быть рассчитаны аддитивные свойства стекол системы Na₂O–B₂O₃.

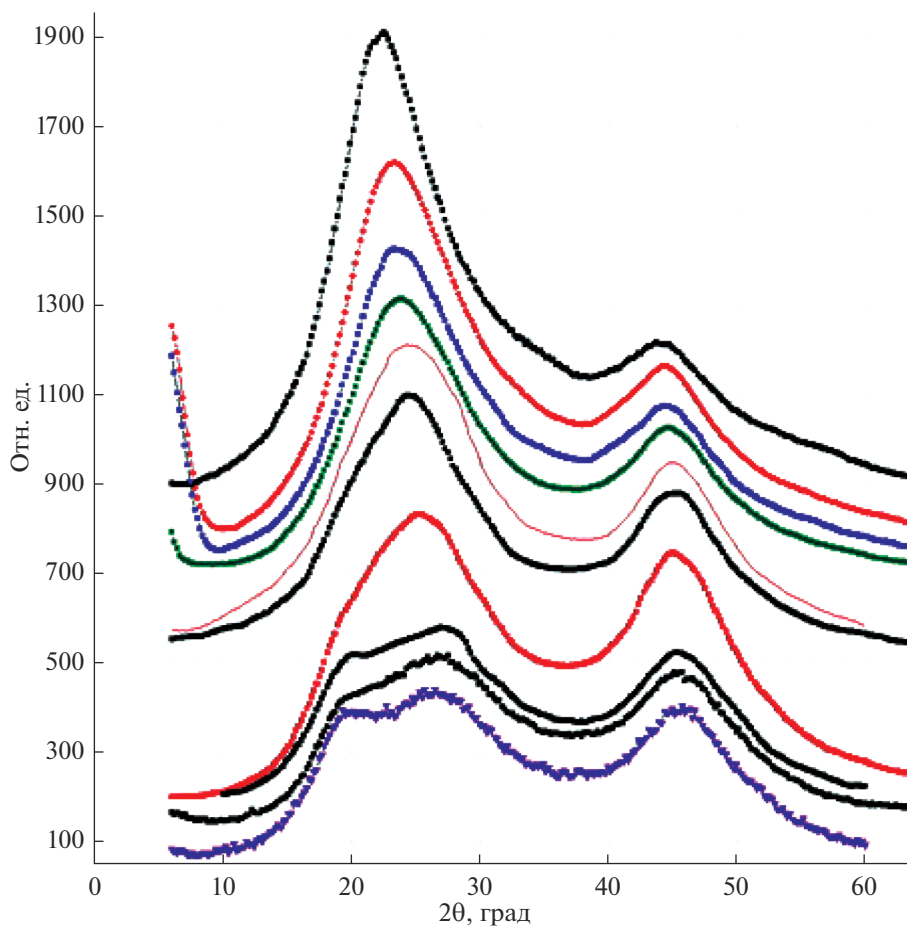


Рис. 1. Исходные рентгеновские спектры образцов стекол системы Na₂O–B₂O₃. Сверху вниз: без Na₂O; Na₂O – 5, 7, 10, 15, 17, 20, 22, 25, 27 мол. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом рентгеновской дифрактометрии проведено исследование наименьших элементов структуры стекол системы Na₂O–B₂O₃ – молекулярных группировок постоянной стехиометрии (ГПС), определяющих свойства стекол. Свойства группировок сохраняются постоянными во всей области их содержания. Проведена деконволюция рентгеновских спектров стекол натриевооборотной системы с целью нахождения наименьших “молекулярных группировок постоянной стехиометрии”, определяющих свойства стекол. Сопоставление результатов с имеющимися данными, полученными обработкой спектров колебательной спектроскопии на примере стекол системы Na₂O–B₂O₃ в диапазоне содержания 0–40 мол. % Na₂O показало их полную идентичность. Оказалось, что стехиометрия группировок отвечает стехиометрии кристаллов, образующихся в этой серии стекол. Показано, что аддитивные свойства стекол могут быть рассчитаны, исходя из знания свойств и парциальных концентраций этих группировок. Сле-

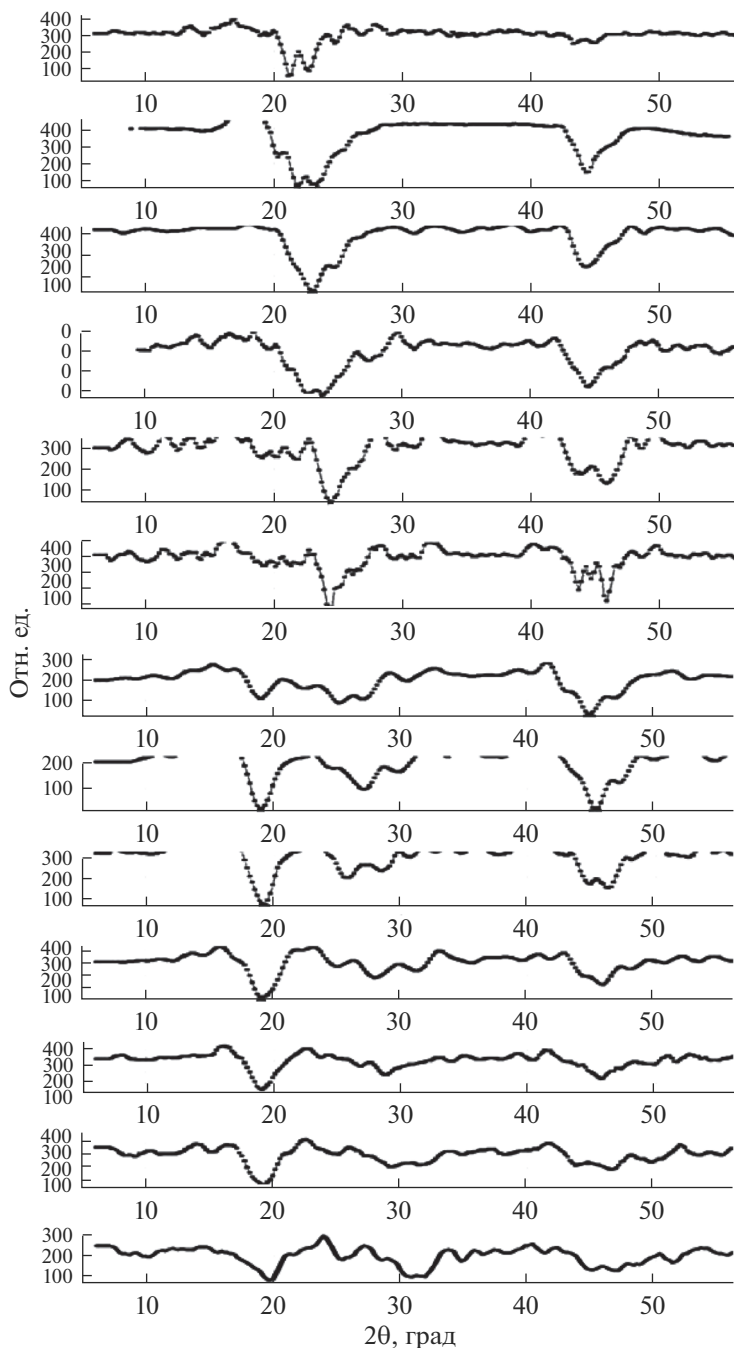


Рис. 2. Спектры второй производной исходных рентгеновских спектров стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. Сверху вниз: без Na_2O ; $\text{Na}_2\text{O} - 5, 7, 10, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 35, 40$ мол. %.

лан вывод о том, что предложенная методика может быть применима и к стеклам других систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кабанов В.О., Януш О.В.* О существовании структурных элементов определенного состава в оксидных стеклах // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 4. С. 524–535.
2. *Mukhitdinova I.A., Sycheva G.A., Yanush O.V., Maksimov L.V., Markova T.S.* Design of low scattering and IR transparent glasses on the base of constant stoichiometry groupings concept // Optical Materials. 2006. V. 28. № 11. P. 1309–1316.
3. *Гусарова Т.С., Апакова И.Э., Полякова И.Г., Сычева Г.А., Януш О.В.* Наименьшие элементы структуры стекол, однозначно определяющие их свойства, по данным колебательной спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 63–70.
4. *Wallace R.M., Katz S.M.* A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 12. P. 3890–3892.