
СТРУКТУРА НАТРИЕВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ: МОДЕЛИ И ЭКСПЕРИМЕНТ

© 2022 г. А. А. Осипов¹, *, Л. М. Осипова¹

¹Южно-Уральский федеральный научный центр минералогии и геоэкологии УрО РАН,
Миасс, Челябинская обл., 456317 Россия

*e-mail: armenakosipov32@gmail.com

Поступила в редакцию 02.06.22 г.

После доработки 11.07.22 г.

Принята к публикации 05.08.22 г.

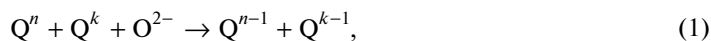
Работа посвящена анализу двух структурных моделей строения натриевоборосиликатных стекол (модель Делла и термодинамическая модель), существенно различающихся по своим основополагающим принципам. Там, где это было возможно, выполнено сопоставление предсказаний моделей относительно особенностей строения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на масштабах ближнего (распределение базовых структурных единиц) и среднего (содержание надструктурных группировок как функции состава стекла) с экспериментальными данными. Проведенный анализ дает представление об информативности обеих моделей и их корректности в предсказательной части.

Ключевые слова: боросиликатные стекла, модель Делла, термодинамическая модель, базовые структурные единицы, надструктурные группировки

DOI: 10.31857/S0132665122600406

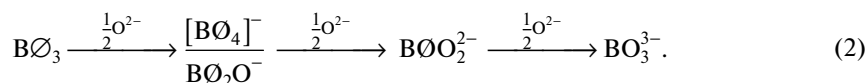
ВВЕДЕНИЕ

Изучение строения и свойств боросиликатных стекол имеет многолетнюю историю. Интерес к этим стеклам обусловлен, с одной стороны, их широким практическим использованием и высоким потенциалом дальнейшего расширения области их применения в различных отраслях промышленности, а с другой стороны, сложностью строения, которая во многом определяется наличием в составе стекла двух стеклообразующих оксидов, SiO_2 и B_2O_3 , катионы каждого из которых образуют свои собственные структурные единицы. Силикатными структурными единицами, как известно, являются тетраэдры SiO_4 , различающиеся числом мостиковых атомов кислорода. В литературе эти тетраэдры также известны как Q^n единицы, где n – число мостиковых атомов кислорода, принадлежащих данному тетраэдру. Поскольку n может принимать значения от 4 (полностью полимеризованные структурные единицы Q^4) до 0 (полностью деполимеризованные Q^0 единицы), всего выделяются пять типов силикатных тетраэдров, а модификация локальной структуры силикатной сетки при взаимодействии с оксидом-модификатором в общем случае может быть представлена в виде следующей реакции:



где O^{2-} — дополнительный кислород, вносимый в систему в форме модифицирующих оксидов. Эта реакция подразумевает, что результатом такого взаимодействия является разрыв мостиковой связи между двумя структурными единицами и образование двух концевых (немостиковых) атомов кислорода.

Что касается боратных структурных групп, здесь, как и в предыдущем случае принято различать пять базовых единиц: симметричный треугольник BO_3 (O — мостиковый атом кислорода), в котором все три атома кислорода являются мостиковыми, тетраэдр $[BO_4]^-$, где все 4 атома кислорода так же являются мостиковыми и еще три тригональные боратные единицы, отличающиеся числом мостиковых атомов кислорода — метаборатный треугольник BO_2O^- , пироборатная единица $BO_2O_2^{2-}$ и полностью деполимеризованный ортоборатный анион BO_3^{3-} . Модификация бор-кислородного каркаса отличается от той, которая характерна для кремний-кислородной сетки и связано это с тем, что координационное число атомов бора по кислороду может меняться при добавлении типичного оксида-модификатора к B_2O_3 . Например, в бинарных щелочноборатных системах такая последовательность может быть выражена следующим образом:



Следует пояснить, что хотя в последовательности (2) указана возможность преобразования симметричных треугольников BO_3 как в тетраэдры $[BO_4]^-$, так и в асимметричные метаборатные единицы BO_2O^- , по факту, при добавках оксида-модификатора до, приблизительно, 25–30 мол. % имеет место, главным образом, трансформация симметричных треугольников в тетраэдры BO_4 , а появление в структуре стекла тригональных боратных единиц с различным числом немостиковых атомов кислорода начинается только при более высоких концентрациях модифицирующего оксида.

Другой специфической структурной особенностью строения боратных стекол является присутствие в них, так называемых надструктурных группировок, которые состоят из определенного числа строго ориентированных относительно друг друга базовых структурных единиц [1, 2]. Примерами таких надструктурных единиц являются бороксольные $B_3O_3O_3$ кольца, триборатные $B_3O_3O_4^-$ кольца, пентаборатные $B_5O_6O_4^-$ и диборатные $B_4O_5O_4^{2-}$ группы, метаборатный $B_3O_6^{3-}$ кольцевой анион и т.д. Логично ожидать, что такие группировки могут присутствовать и в боросиликатном стекле, и их концентрация должна быть высока в стеклах с низким содержанием SiO_2 . Кроме того, образование мостиковых кислородных связей между боратными и силикатными структурными единицами приводит к тому, что помимо надструктурных группировок, типичных для чисто боратных систем, в боросиликатных стеклах могут образовываться еще и смешанные кольцевые группировки, такие как данбуритовые или ридмерджеритовые кольца. Оба типа колец, данбуритовое или ридмерджеритовое, состоят из четырех тетраэдрически координированных структурных единиц, только в первом случае кольцо образуется из двух тетраэдров SiO_4 и двух тетраэдров $[BO_4]^-$, а во втором, в состав кольца входят три SiO_4 тетраэдра и один боратный тетраэдр.

Таким образом, описание строения боросиликатных стекол требует, в самом общем случае, идентификации 10 типов структурных единиц (5 силикатных и 5 боратных) и определения их концентраций как функции состава стекла и/или внешних параметров (например, давления или температуры), а также типа и концентраций более крупных надструктурных группировок (включая смешанные кольца), которые могут образовываться в стекле. Очевидно, что изменения концентрации силикатных или борат-

ных структурных единиц и закономерности формирования в структуре стекла надструктурных группировок, определяются распределением модифицирующего оксида между силикатной и боратной составляющими сетки боросиликатного стекла и соответствующими механизмами их модификации.

Значительные усилия были направлены на изучение этих вопросов, в частности на исследование строения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Логическим обобщением таких работ стала разработка ряда структурных моделей, существенно отличающихся по своим основополагающим принципам. Целью данной работы было проведения анализа двух известных моделей на предмет объема предоставляемой ими информации, а так же их корректности в предсказательной части.

МОДЕЛЬ ДЕЛЛА

Исторически, одной из первых моделей строения натриевоборосиликатных стекол является полуэмперическая модель Делла [3, 4], в основе которой лежит совокупность экспериментальных данных о модификации боратной составляющей сетки натриевоборосиликатного стекла, накопленных к концу 70-х и началу 80-х гг. прошлого века. В этой модели составы стекол выражаются через отношения концентраций оксидов, $R = [\text{Na}_2\text{O}]/[\text{B}_2\text{O}_3]$ и $K = [\text{SiO}_2]/[\text{B}_2\text{O}_3]$, а каждый разрез с постоянной величиной параметра K разбивается на четыре диапазона в зависимости от того, какое значение имеет параметр R . Таким образом, для расчетов концентраций боратных структурных единиц используется свой, специфический для каждого диапазона набор уравнений (см. табл. 1). Имеет смысл подчеркнуть, что результатом таких расчетов является локальное распределение боратных структурных единиц, то есть концентрации боратных единиц рассчитываются по отношению к общему количеству атомов бора в системе, а не по отношению к количеству всех сеткообразующих катионов.

На рис. 1 показаны результаты вычисления концентраций боратных структурных единиц, N_4 ($[\text{B}\text{O}_4]^-$), N_{3s} (BO_3), N_{3a} ($\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) и N_{3p} (BO_2^{2-}), для 7 разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 . Согласно модели, в первом диапазоне весь оксид натрия взаимодействует только с боратной составляющей сетки боросиликатного стекла и единственным результатом такого взаимодействия является преобразование симметричных боратных треугольников в боратные тетраэдры. Поэтому, вне зависимости от величины параметра K , увеличение доли боратных тетраэдров описывается одной и той же прямой линией. Это же справедливо и для доли симметричных треугольников, поскольку никаких других боратных структурных единиц в этом диапазоне не образуется, то есть концентрация метаборатных $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ треугольников и пироборатных BO_2^{2-} единиц здесь равна нулю. С ростом значения параметра K (с увеличением концентрации SiO_2 в системе) ширина первого диапазона увеличивается и увеличивается максимально возможная, для данного K , концентрация боратных тетраэдров.

На втором участке никаких изменений в концентрациях боратных структурных единиц не происходит. Здесь считается, что весь оксид-модификатор взаимодействует только с силикатной составляющей боросиликатного стекла. В третьем и четвертом диапазонах модель предполагает пропорциональное распределение модифицирующего оксида между силикатными и боратными структурными единицами, причем в каждом разрезе с постоянной величиной K уменьшение доли боратных тетраэдров описывается одним и тем же выражением (см. табл. 1). Поэтому на зависимости концентрации боратных тетраэдров от величины параметра R мы не можем визуальным образом выделить границу между третьим и четвертым диапазонами. Что касается концентрации симметричных треугольников BO_3 , их доля в локальном распределении монотонно уменьшается до нуля в третьем диапазоне и в четвертом диапазоне, согласно модели Делла, симметричные боратные треугольники отсутствуют в структуре боросиликат-

Таблица 1. Математический формализм модели Делла

Диапазон			
I	II	III	IV
$0 \leq R \leq R_{\max}$	$R_{\max} \leq R \leq R_{d1}$	$R_{d1} \leq R \leq R_{d2}$	$R_{d2} \leq R \leq R_{d3}$
$N_4 = R$ $N_{3s} = 1 - R$ $N_{3a} = 0$ $N_p = 0$	$N_4 = R_{\max}$ $N_{3s} = 1 - R_{\max}$ $N_{3a} = 0$ $N_{3p} = 0$	$N_4 = (8 + K) \left(\frac{1}{12} - \frac{R}{24 + 12K} \right)$ $N_{3s} = \left(1 - \frac{1}{8}K \right) \left(\frac{3}{4} - \frac{R}{2 + K} \right)$ $N_{3a} = \frac{1}{3}(R - R_{d1}) \left(\frac{2 - \frac{1}{2}K}{2 + K} \right)$ $N_p = \frac{1}{2}(R - R_{d1}) \left(\frac{2 - \frac{1}{2}K}{2 + K} \right) + \frac{2}{3} \left(\frac{KR}{8 + 4K} - \frac{K}{16} \right)$	$N_4 = (8 + K) \left(\frac{1}{12} - \frac{R}{24 + 12K} \right)$ $N_{3s} = 0$ $N_{3a} = \left(\frac{4}{3} - \frac{1}{6}K \right) \left(1 - \frac{R}{2 + K} \right)$ $N_p = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{8}K \right) + (R - R_{d2}) \left(\frac{2 - \frac{1}{2}K}{2 + K} \right) + \frac{2}{15} \left(\frac{5KR}{8 + 4K} - \frac{5K}{16} \right)$
Граничные значения параметра R			
$R_{\max} = \frac{1}{2} + \frac{1}{16}K, \quad R_{d1} = \frac{1}{2} + \frac{1}{4}K, \quad R_{d2} = \frac{3}{2} + \frac{3}{4}K, \quad R_{d3} = 2 + K$			

ных стекол. Концентрация метаборатных асимметричных треугольников $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ в третьем диапазоне растет и достигает своего максимального значения при $R = R_{d2}$, а в четвертом, наоборот – уменьшается до нуля. Что касается пироборатных BO_2^{2-} единиц, их концентрация увеличивается как в третьем, так и в четвертом диапазонах. Можно отметить, что приращение доли пироборатных единиц в третьем диапазоне, несколько меньше, чем в четвертом. С ростом значения K эта разница в величинах приращения постепенно уменьшается.

Таким образом, согласно модели Делла, преобразования локальной структуры боратной составляющей неупорядоченной сетки боросиликатного стекла в разных диапазонах определяется различными механизмами. А именно, в диапазоне I модификация структуры на уровне базовых структурных единиц описывается единственно реакцией



Как отмечалось выше, в диапазоне II из всего многообразия базовых боратных структурных единиц в стекле присутствуют только полностью полимеризованные симметричные треугольники BO_3 и тетраэдры $[\text{B}\text{O}_4]^-$, тогда как концентрации прочих боратных единиц равны нулю. Более того, в пределах второго диапазона не происходит никаких изменений в распределении боратных единиц.

В диапазоне III модель предсказывает увеличение доли мета- ($\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$) и пироборатных (BO_2^{2-}) единиц на фоне уменьшения доли симметричных треугольников и боратных тетраэдров. Доля метаборатных асимметричных треугольников в конце этого диапазона достигает своего максимального значения во всех разрезах с фиксированным

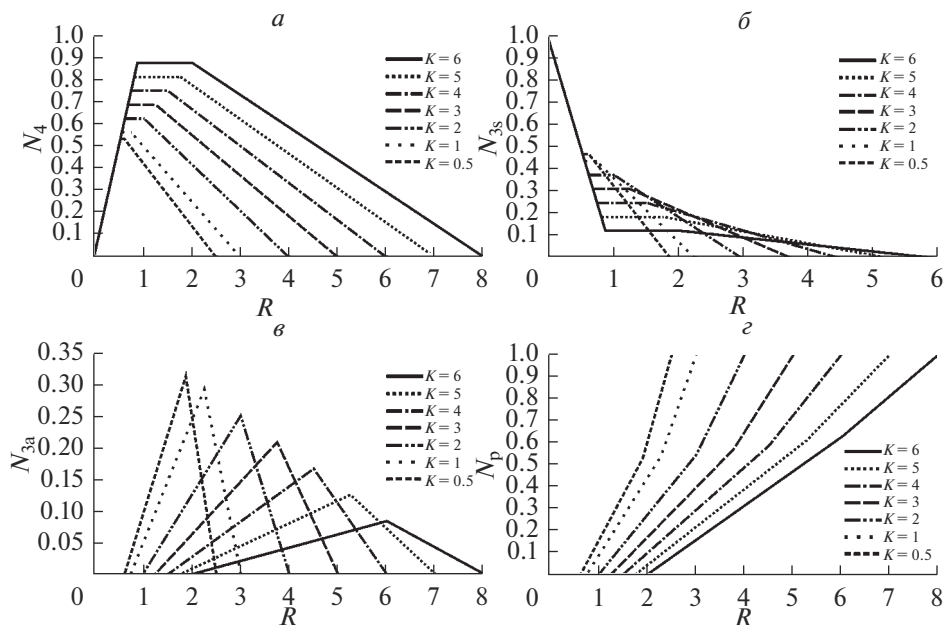


Рис. 1. Концентрации боратных структурных единиц (локальное распределение) в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 (модель Делла). Концентрации $[\text{B}\text{O}_4]^-$, BO_3 , $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ и $\text{B}\text{O}\text{O}_2^{2-}$ единиц обозначены как N_4 , N_{3s} , N_{3a} и N_p соответственно.

параметром K , а доля симметричных треугольников становится равной нулю. Очевидно, что здесь модификация локальной структуры может быть выражена в виде двух одновременно протекающих реакций:



Наконец, в диапазоне IV модель предсказывает уменьшение концентрации метаборатных единиц от максимального значения до нуля. До нуля уменьшается и доля тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$, тогда как концентрация пироборатных $\text{B}\text{O}\text{O}_2^{2-}$ продолжает расти. Отсюда следует, что реакция (5) справедлива и для описания структурных преобразований в последнем (четвертом) диапазоне. Однако реакция (5) не обеспечивает полного представления о модификации локальной структуры в четвертом диапазоне, так как не дает представления об уменьшении доли метаборатных треугольников на фоне роста концентрации $\text{B}\text{O}\text{O}_2^{2-}$ единиц. Следовательно, для описания механизмов структурных преобразований в последнем диапазоне необходимо использовать еще одну реакцию с участием метаборатных треугольников:



Рассмотрение локального распределения, неважно, только боратного или только силикатного (в данном случае только боратного), не очень удобно для получения наглядного представления о модификации локальной структуры стекла с двумя сеткооб-

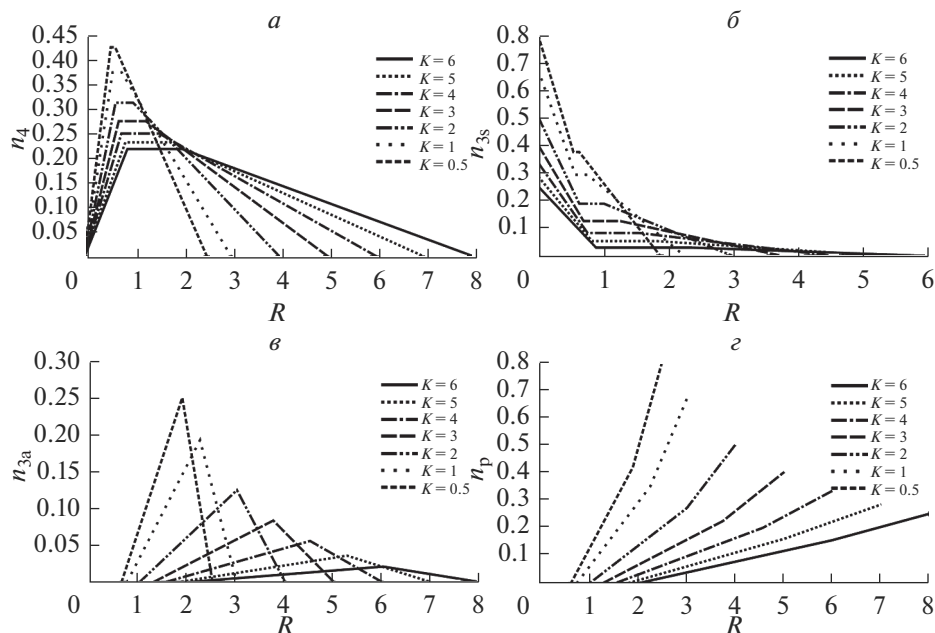


Рис. 2. Концентрации боратных структурных единиц (общее распределение) в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 (модель Делла). Концентрации $[\text{BO}_4]^-$, BO_3 , BO_2O^- и BOO_2^{2-} единиц обозначены как n_4 , n_{3s} , n_{3a} и n_p соответственно.

разующими катионами. Для этих целей намного удобней и наглядней использовать общее распределение структурных единиц – в данном случае, долю боратных структурных единиц, рассчитанную по отношению к общему количеству сеткообразующих катионов в системе. Имея в своем распоряжении состав стекла и выражения, описывающие локальное распределение боратных единиц, довольно легко перейти от локального распределения к общему. Зависимости концентраций боратных структурных единиц от состава стекла (n_4 ($[\text{BO}_4]^-$), n_{3s} (BO_3), n_{3a} (BO_2O^-) и n_p (BOO_2^{2-})), пересчитанные с учетом валового содержания оксида бора в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, показаны на рис. 2. Видно, что в общем распределении максимально возможные значения концентраций разного типа базовых боратных групп постепенно уменьшаются с ростом значения параметра K . Это вполне логично, поскольку с ростом K содержание оксида бора в системе уменьшается и, следовательно, уменьшается собственно суммарная концентрация всевозможных боратных единиц.

В пределах изменений состава стекла, для которых модель Делла была разработана, получаем, что максимальная концентрация боратных тетраэдров будет изменяться от 0.5, для бинарного натриевоборатного стекла состава $0.33\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$, до 0.2 в боросиликатном стекле с $K = 8$. Максимальная концентрация симметричных треугольников для тех же предельных значений K будет меняться от 1 (стеклообразный B_2O_3) до 0.15. Доля метаборатных треугольников будет меняться от 0.33 (бинарное стекло) до 0 (в разрезе с $K = 8$ модель не предполагает существования таких структурных единиц при любом R) и, наконец, максимальная концентрация пироборатных единиц будет

изменяться от 1, в бинарном натриевооборотном стекле, до 20% в боросиликатном стекле с предельно высоким значением K .

Очевидно, что знание распределения только боратных структурных единиц в боросиликатном стекле не дает полного представления о его строении. Необходимо знать еще и распределение силикатных структурных единиц. Модель Делла в явном виде, то есть в том виде, в котором она представлена в табл. 1, такой информации не дает. Исключение составляет первый диапазон, где, согласно модели, модификация силикатных структурных единиц полностью отсутствует, а значит в этом диапазоне в стекле присутствуют только полностью полимеризованные Q^4 единицы. Тем не менее, зная распределение боратных структурных единиц, можно получить необходимую информацию и о распределении силикатных структурных единиц. Для этого удобно воспользоваться понятием среднего заряда структурной единицы. В случае системы с одновалентными катионами-модификаторами, эта величина будет численно равна отношению количества модифицирующих катионов к общему количеству сеткообразующих катионов:

$$\bar{q} = \frac{2[\text{Na}_2\text{O}]}{[\text{SiO}_2] + 2[\text{B}_2\text{O}_3]}, \quad (7)$$

или

$$\bar{q} = \frac{2R}{2 + K}, \quad (8)$$

если подставить в уравнение (7) концентрации оксидов, выраженные в параметрах R и K :

$$[\text{Na}_2\text{O}] = \frac{R}{R + K + 1}, \quad (9)$$

$$[\text{B}_2\text{O}_3] = \frac{1}{R + K + 1}, \quad (10)$$

$$[\text{SiO}_2] = \frac{K}{R + K + 1}. \quad (11)$$

С другой стороны, средний заряд структурной единицы может быть выражен через концентрации структурных единиц:

$$\bar{q} = \frac{2}{2 + K}(N_4 + N_{3a} + 2N_p) + \frac{K}{2 + K}(N_{Q^3} + 2N_{Q^2} + 3N_{Q^1} + 4N_{Q^0}). \quad (12)$$

В выражении (12) N – это концентрация соответствующего типа боратных или силикатных единиц (нижний индекс указывает на тип структурной единицы) в соответствующих локальных распределениях. Поскольку, сумма известна (определяется составом стекла, см. уравнение (8)), первое слагаемое также известно, не представляет трудностей выразить средний заряд силикатных структурных единиц через концентрации боратных базовых групп и состав стекла (параметры R и K):

$$N_{Q^3} + 2N_{Q^2} + 3N_{Q^1} + 4N_{Q^0} = \frac{2R}{K} - \frac{2}{K}(N_4 + N_{3a} + 2N_p). \quad (13)$$

С другой стороны, средний заряд силикатных структурных единиц, как известно, численно равен среднему числу немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния. В бинарных щелочносиликатных системах среднее число немостиковых атомов кислорода, приходящихся на один атом кремния равно:

$$\frac{\overline{\text{HMK}}}{\text{Si}} = \frac{2x}{1 - x}, \quad (14)$$

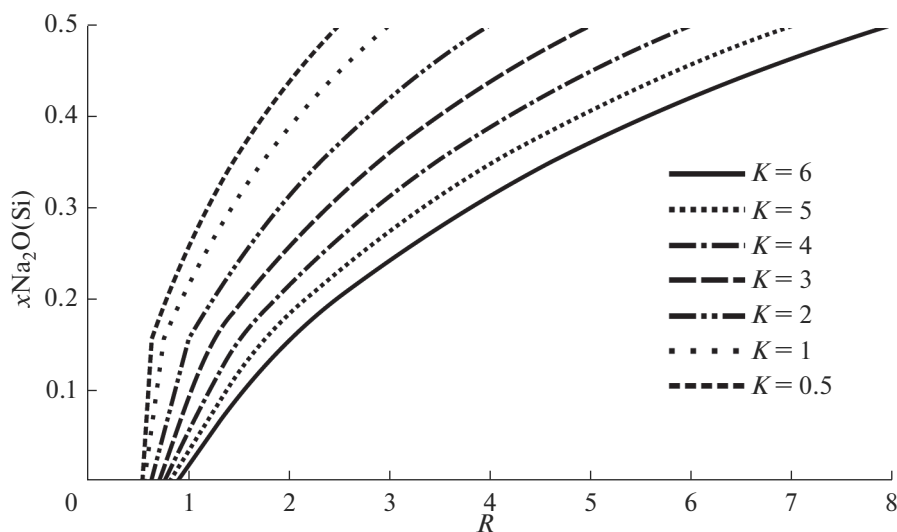


Рис. 3. Доля щелочного оксида, расходуемая на модификацию силикатной составляющей неупорядоченной сетки боросиликатного стекла для разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 .

где x — концентрация оксида-модификатора, выраженная в мольных долях. Приравняв правые части уравнений (13) и (14) и решая полученное равенство относительно x , получим ту часть модифицирующего оксида, которая расходуется на модификацию силикатной составляющей боросиликатного стекла:

$$x = \frac{R - (N_4 + N_{3a} + 2N_p)}{K + R - (N_4 + N_{3a} + 2N_p)}. \quad (15)$$

Результаты расчетов доли оксида-модификатора, взаимодействующего только с силикатными структурными единицами, показаны на рис. 3. Видно, что в любом разрезе с заданным значением K , максимальная концентрация щелочного оксида, расходуемого на модификацию силикатной подсетки, составляет 50%, т.е. локальное Q^n распределение меняется от $N_{Q4} = 1$ (соответствует первому диапазону модели Делла, где модификация силикатных структурных единиц отсутствует) до распределения, соответствующего стеклу состава метасиликата ($0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{SiO}_2$).

Получить концентрации силикатных структурных единиц в локальном представлении можно разными способами. Можно рассчитать локальное распределение для бинарной натриевосиликатной системы используя константы k_3 и k_2 реакций диспропорционирования,



которые определяют равновесные концентрации в бинарных натриевосиликатных стеклах, состав которых изменяется от чистого SiO_2 ($x = 0$) до метасиликата натрия ($x = 0.5$), решая следующую систему уравнений:

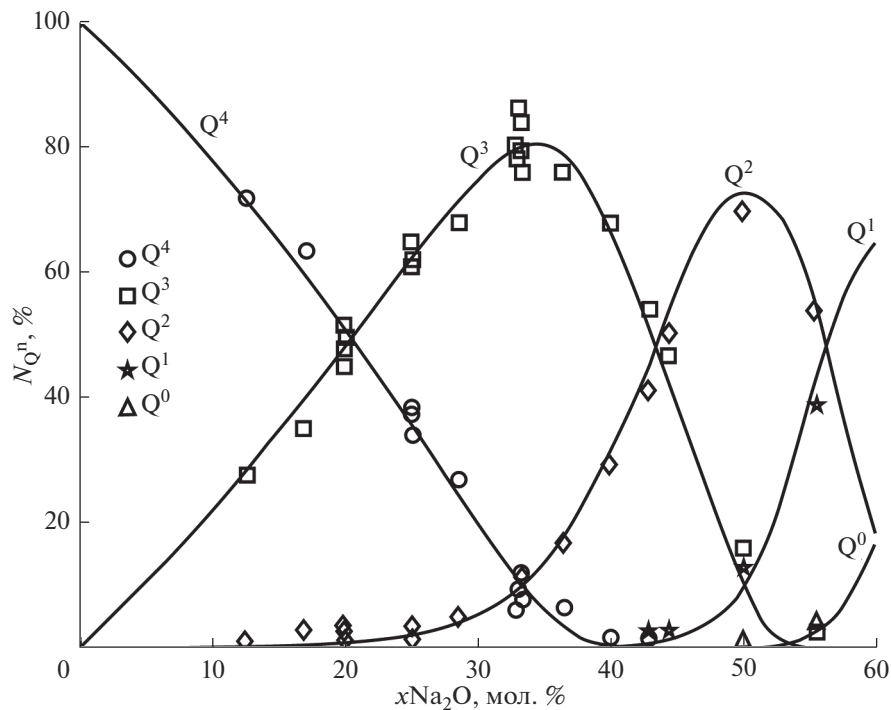


Рис. 4. Результаты моделирования (линии) Q^n распределения в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$. Символы – экспериментальные данные [5, 8–13].

$$\left\{ \begin{array}{l} N_{Q^4} + N_{Q^3} + N_{Q^2} + N_{Q^1} = 1 \\ N_{Q^3} + 2N_{Q^2} + 3N_{Q^1} = \frac{2x}{1-x} \\ k_3 = \frac{N_{Q^4}N_{Q^2}}{N_{Q^3}^2} \\ k_2 = \frac{N_{Q^3}N_{Q^1}}{N_{Q^2}^2} \end{array} \right. \quad (18)$$

Например, согласно данным ^{29}Si ЯМР [5], $k_3 = 0.02$ ($2Q^3 \rightleftharpoons Q^4 + Q^2$) и $k_2 = 0.06$ ($2Q^2 \rightleftharpoons Q^3 + Q^1$) для стекол натриевосиликатной системы при комнатной температуре. Однако в данной работе мы использовали другой подход, а именно, воспользовались ранее разработанным трехпараметрическим статистическим алгоритмом моделирования Q^n распределения в бинарных щелочносиликатных системах [6, 7]. Как видно из рис. 4, такой подход обеспечивает достаточно разумное описание имеющихся в литературе экспериментальных данных [5, 8–13] (показаны на рисунке символами) о локальной структуре стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ в интересующем диапазоне составов.

Переход от локального Q^n распределения, характерного для бинарной системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, к общему распределению (в пересчете на общее количество силикатных и боратных структурных единиц в боросиликатном стекле) дает следующую картину

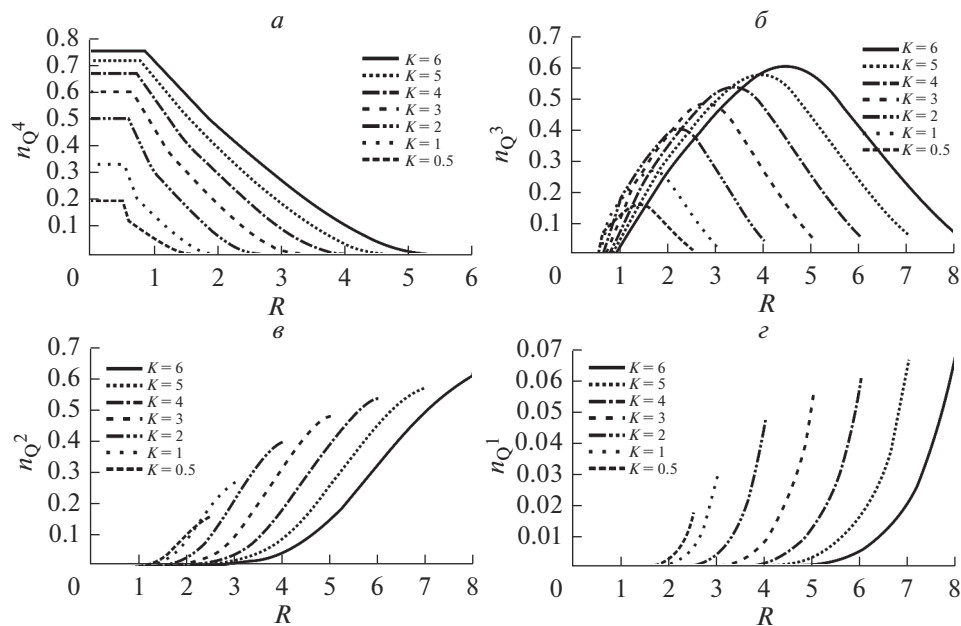


Рис. 5. Концентрации Q^n единиц в натриевоборосиликатных стеклах разрезов с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4, 5$ и 6 как функции параметра R , рассчитанные по отношению к общему количеству сеткообразующих катионов в системе.

(рис. 5) изменения концентрации разного типа силикатных структурных единиц в рассматриваемых стеклах. Как видно из рис. 5, с ростом K максимальные значения концентраций Q^n единиц растут, что вполне логично, так как увеличивается концентрация оксида кремния и, следовательно, растет количество силикатных структурных единиц. Из четырех Q^n единиц, которые могут образовываться в системе ($n = 4, 3, 2$ и 1), только Q^3 единицы демонстрируют немонотонный характер изменения, тогда как концентрация Q^4 единиц систематически уменьшается, а концентрации Q^2 и Q^1 единиц систематически возрастают при увеличении R в пределах каждого сечения с постоянным значением параметра K . Это тоже логично, поскольку в ранее показанном бинарном распределении, только концентрация Q^3 единиц изменялась немонотонно в том диапазоне составов, в котором работает модель Делла. Кроме того, можно отметить, что значение R , при котором концентрация Q^3 единиц достигает своего максимума, зависит от содержания SiO_2 в стекле и систематически смещается в область больших значений при постепенном увеличении значения K .

Объединяя воедино данные о концентрациях боратных и силикатных структурных единиц (рис. 2 и 5), можно получить полное представление о распределении базовых структурных единиц в натриевоборосиликатных стеклах. На рис. 6, в качестве примера, показано два распределения для разрезов с $K = 0.5$ и 2 . Эти распределения в достаточной степени дают представления о предсказаниях модели Делла в части изменения локальной структуры стекла в пределах каждого выбранного разреза с постоянным значением параметра K , а также позволяют увидеть общие закономерности изменения строения стекол при изменении этого параметра. Однако остается открытым вопрос о том, что можно извлечь из модели Делла относительно присутствия или

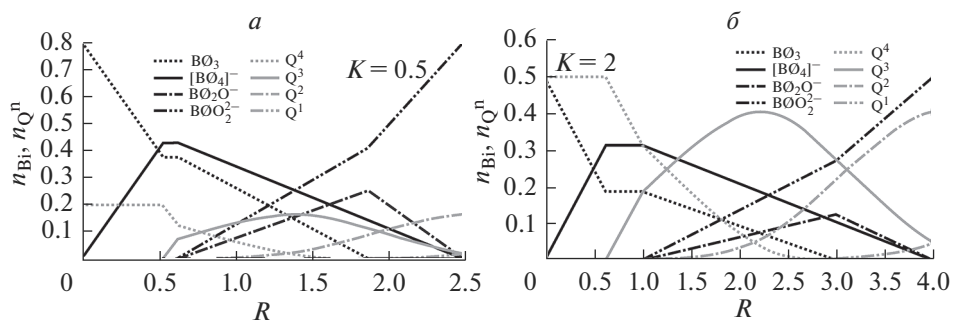


Рис. 6. Примеры распределения базовых структурных единиц в натриевоборосиликатных стеклах – модель Делла.

отсутствия в структуре боросиликатного стекла различного типа боратных или смешанных боросиликатных надструктурных группировок.

Как следует из табл. 1, в явном виде модель не рассматривает этот вопрос. Из самых общих соображений можно предположить, что поскольку смешанные боросиликатные кольца (данбуритовые или ридмерджнеритовые) состоят из боратных тетраэдров и Q^4 единиц, эти кольца будут формироваться в той области составов, где Q^4 единицы и боратные тетраэдры присутствуют одновременно в максимальном количестве, т.е. там, где произведение концентрации этих структурных единиц имеет максимум. Зависимость изменения произведения концентраций Q^4 и $[BO_4]^-$ единиц от состава стекла для ряда выбранных разрезов с постоянной величиной K показана на рис. 7а. Видно, что это произведение сильно зависит от соотношения стеклообразующих оксидов в системе: по мере увеличения величины K от 0.5 максимальное значение произведения быстро увеличивается и в разрезе с $K = 4$ становится максимальным, а затем слегка уменьшается (см. рис. 7б). В пределах каждого конкретного разреза с фиксированной величиной K , с ростом R величина произведения $n_{Q^4}n_4$ довольно быстро растет и, после достижения максимума, постепенно начинает уменьшаться. Можно также отметить, что интервал значений R , в пределах которого произведение $n_{Q^4}n_4$ достигает максимума, является довольно узким: $0.525 \leq R \leq 0.875$, когда K меняется от 0.5 до 6. Положение точек, соответствующих максимальным значениям произведения концентраций полностью полимеризованных боратных и силикатных тетраэдров показано на тройной диаграмме составов. Все они визуальнo укладываются на одну прямую. Согласно ранее сделанному предположению, можно ожидать, что стекла, составы которых лежат вблизи этой прямой, будут характеризоваться повышенным (по отношению к стеклам других составов) содержанием смешанных боросиликатных колец.

Проводить сопоставление предсказаний модели Делла относительно изменения концентрации боратных структурных единиц как функции состава стекла, очевидно, не имеет большого смысла в силу того, что эти данные лежат в основе модели, которая, по своей сути, является кусочно-линейной аппроксимацией соответствующих экспериментальных зависимостей. Гораздо более интересно оценить корректность предсказаний модели в отношении модификации силикатной составляющей неупорядоченной сетки натриевоборосиликатных стекол. Этот момент будет рассмотрен в следующем разделе.

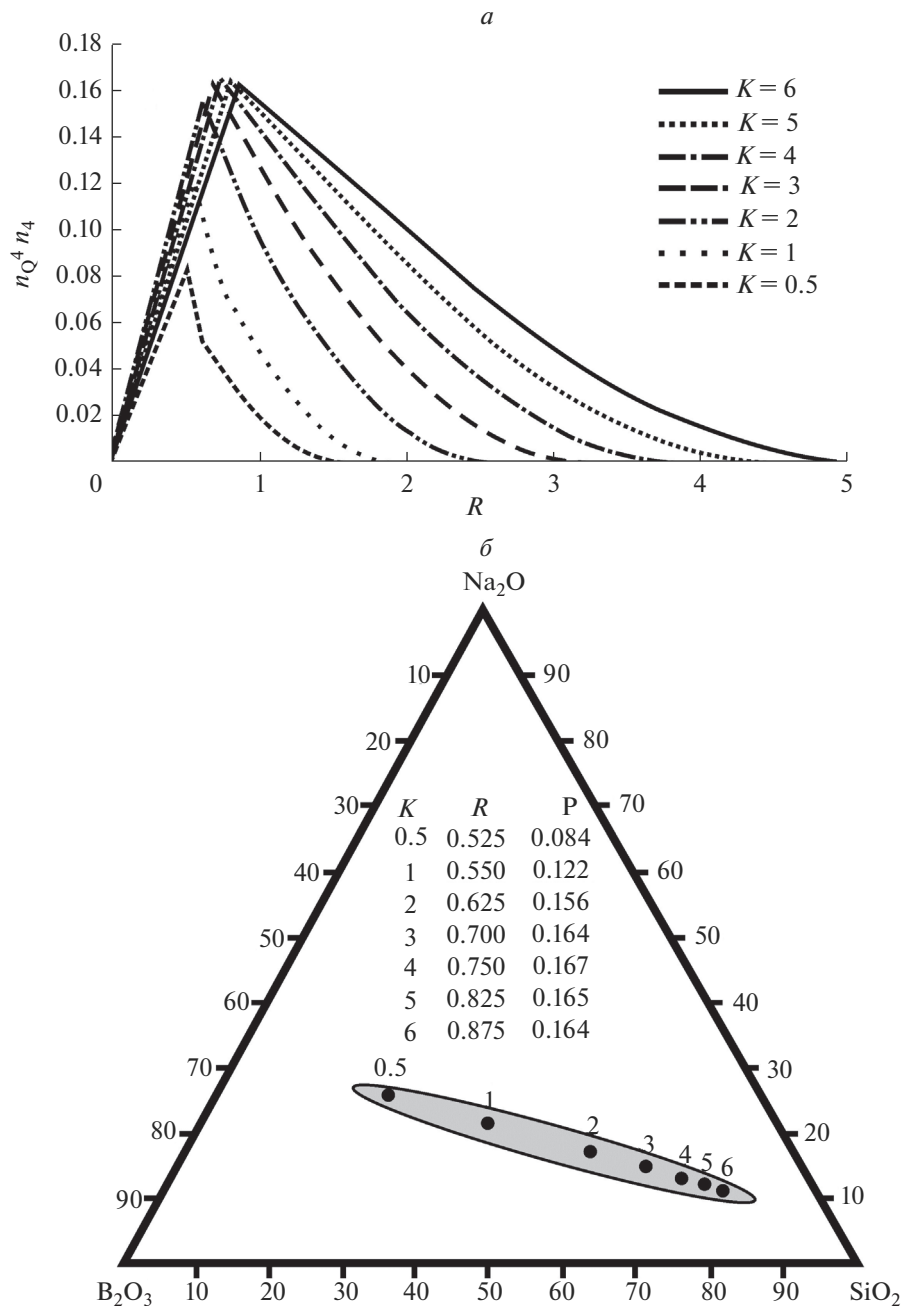


Рис. 7. Произведение концентраций полностью полимеризованных силикатных (Q^4) и боратных ($[B\text{O}_4]^-$) единиц в натриевоборосиликатных стеклах (*a*) и область составов, где с наибольшей вероятностью можно ожидать присутствия в структуре стекол смешанных боросиликатных (данбуритовых или ридмерджеритовых) колец (*b*). (В колонке *P* представлены численные значения произведения $n_{Q^4} n_4$).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Следующая модель, которая рассматривается в данной работе, это термодинамическая (ТД) модель, разработанная сотрудниками Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН. Можно сразу отметить, что в отличие от модели Делла, в основу которой положена совокупность экспериментальных данных о строении натриевоборосиликатных стекол, накопленных к моменту ее создания, термодинамическая модель не опирается на эмпирическую структурную информацию при моделировании строения стекла.

Не претендуя на полноту изложения термодинамического подхода к моделированию строения и свойств стеклообразных материалов, кратко обозначим его основополагающие идеи. (Более подробную информацию о принципах термодинамического подхода к моделированию строения и свойств оксидных стекол и стеклообразующих расплавов можно найти, например, в работах [14, 15]). В рамках этого подхода стекла и расплавы рассматриваются как растворы химических группировок, которыми являются солеобразные продукты реакций взаимодействия исходных оксидов и, собственно, непрореагировавшие оксиды. По своей стехиометрии солеобразные продукты совпадают с кристаллическими соединениями, существующими на фазовой диаграмме изучаемой системы и, поэтому, выбор химических группировок для каждой конкретной системы осуществляется на основе анализа соответствующих фазовых диаграмм. В частности, для системы $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ такой анализ дает два тройных соединения ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot 6\text{SiO}_2$), 8 бинарных боратных ($\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$), 5 бинарных силикатных ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 8\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$, $3\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$) и три исходных оксида (Na_2O , B_2O_3 , SiO_2) [15–17]. Каждая из реакций образования тройных и бинарных соединений характеризуется своей стандартной свободной энергией Гиббса, и определение равновесных количеств химических группировок осуществляется путем минимизации свободной энергии системы в целом. Последнее достигается путем решения системы уравнений баланса масс компонентов и закона действующих масс для всех реакций, протекающих в системе заданного состава [14]. Результатом решения такой системы является информация о равновесных количествах химических группировок как функции состава стекла, которая получила название химической структуры стекла. С примерами вышеперечисленных уравнений для натриевоборосиликатных стекол можно ознакомиться в работах [15–17]. Переход от химической структуры стекла к распределению базовых структурных единиц или надструктурных группировок осуществляется в рамках предположения и структурном подобии химических группировок и соответствующих им по стехиометрии кристаллов с точки зрения соотношения различных базовых структурных единиц или надструктурных группировок. Таким образом, если мы знаем количества химических группировок в системе заданного состава и располагаем информацией о строении соответствующих кристаллических соединений на уровне базовых структурных единиц или надструктурных группировок (последнее актуально для борсодержащих стекол), мы можем получить искомые распределения.

На рис. 8а представлены результаты термодинамического моделирования строения натриевоборосиликатных стекол, касающиеся концентрация боратных тетраэдров как функции состава стекла. Этот рисунок представляет собой реконструкцию рис. 9, опубликованного в работе [17] (результаты расчетов представлены в виде изоконцентрационных линий), на который дополнительно были нанесены соответствующие экспериментальные данные [3, 18–25], полученные различными авторами. (Все последующие рисунки, демонстрирующие результаты термодинамического моделирования структуры натриевоборосиликатных стекол также являются реконструкцией соответствующих рисунков из работы [17], на которые была нанесена дополнительная

информация). Из рисунка следует, что в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ концентрация боратных тетраэдров не может превышать 43% — это значение соответствует содержанию $[\text{B}\text{O}_4]^-$ единиц в бинарном стекле состава $0.33\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.67\text{B}_2\text{O}_3$ (указан на рисунке стрелкой). Отслеживая значения представленных на рисунке концентраций боратных тетраэдров в стеклах различного состава вдоль (вблизи) изоконцентрационных кривых нетрудно заметить, что основная масса экспериментальных данных довольно хорошо согласуется с предсказаниями ТД модели как на качественном, так и на количественном уровне. Например, вблизи изоконцентрационной линии, для которой $n_4 = 20\%$, сконцентрированы экспериментальные данные, значения которых лежат в интервале, приблизительно, 16–26%, а разброс экспериментально определенных концентраций боратных тетраэдров в стеклах, составы которых расположены вблизи кривой с $n_4 = 30\%$, составляет 22–34%. В целом, из 74 приведенных на рисунке экспериментально определенных значений, только для 8 стекол расхождения между моделью и экспериментом выглядит довольно существенными (на рисунке эти значения выделены серым цветом). К таким “неудовлетворительным” значениям относятся: $n_4 = 38\%$ {~25%} ($0.2\text{SiO}_2\cdot 0.4\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{Na}_2\text{O}$) [19], 31% { $10\% \leq n_4 \leq 20\%$ } ($0.185\text{SiO}_2\cdot 0.371\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.444\text{Na}_2\text{O}$) [19], 29% ($0.2\text{SiO}_2\cdot 0.5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.3\text{Na}_2\text{O}$) { $35\% \leq n_4 \leq 40\%$ } [22], 9% ($0.222\text{SiO}_2\cdot 0.222\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.556\text{Na}_2\text{O}$) { $n_4 \leq 5\%$ } [3], 17% ($0.25\text{SiO}_2\cdot 0.25\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Na}_2\text{O}$) { $n_4 \leq 5\%$ } [3], 11% ($0.333\text{SiO}_2\cdot 0.167\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{Na}_2\text{O}$) { $n_4 \leq 5\%$ } [19], 17% ($0.364\text{SiO}_2\cdot 0.182\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.455\text{Na}_2\text{O}$) {~5%} [19] и 18% { $5\% \leq n_4 \leq 10\%$ } ($0.5\text{SiO}_2\cdot 0.1\text{B}_2\text{O}_3\cdot 0.4\text{Na}_2\text{O}$) [25]. (Значения, указанные в фигурных скобках, соответствуют предсказаниям ТД модели).

На рис. 8б представлено сравнение предсказаний модели Делла (черные ломаные линии) и термодинамической модели (серые гладкие кривые), касающиеся изменения концентрации боратных тетраэдров в структуре стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в разрезах с $K = 0.5, 1, 2, 3, 4$ и 6 (данные термодинамического моделирования являются реконструкцией рис. 3 из работы [16]). Представленные зависимости характеризуют долю боратных тетраэдров по отношению только к боратым структурным единицам (локальное представление). Видно, что обе модели, в целом, не противоречат друг другу. Более того, в диапазоне I по Деллу (см. табл. 1) обе модели дают полностью идентичные результаты для всех представленных разрезов. Однако при больших значениях R эта количественная идентичность несколько ухудшается. Термодинамическая модель не предполагает существования на зависимости N_4 от состава стекла участка, где концентрация тетраэдров $[\text{B}\text{O}_4]^-$ остается неизменной (участок II в модели Делла), простого линейного изменения концентрации четырех-координированных атомов бора в III и IV диапазонах (по Деллу) и каких-либо изломов, характерных для модели Делла (переходы от диапазона I к II и II к III). Поскольку модель Делла, по своей сути, является кусочно-линейной аппроксимацией экспериментальных данных, выделение в ней определенных диапазонов с четкими границами является математически обоснованным, но, по существу, искусственным разделением. Термодинамическая модель не прибегает ни к каким аналогичным искусственным упрощениям и любые изменения на кривых зависимостей N_4 от состава — это прямое следствие изменения химического строения стекла, которое, в свою очередь, является результатом решения одной единственной системы уравнений баланса масс компонентов и закона действующих масс для всех реакций, протекающих в системе.

На рис. 9а, б, в форме изоконцентрационных линий показано, как меняется концентрация метаборатных (асимметричные треугольники $\text{B}\text{O}_2\text{O}^-$ и кольцевые $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$ анионы) и пироборатных (BO_2^{2-}) атомных групп в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в зависимости от их состава. К сожалению, в литературе практически полностью от-

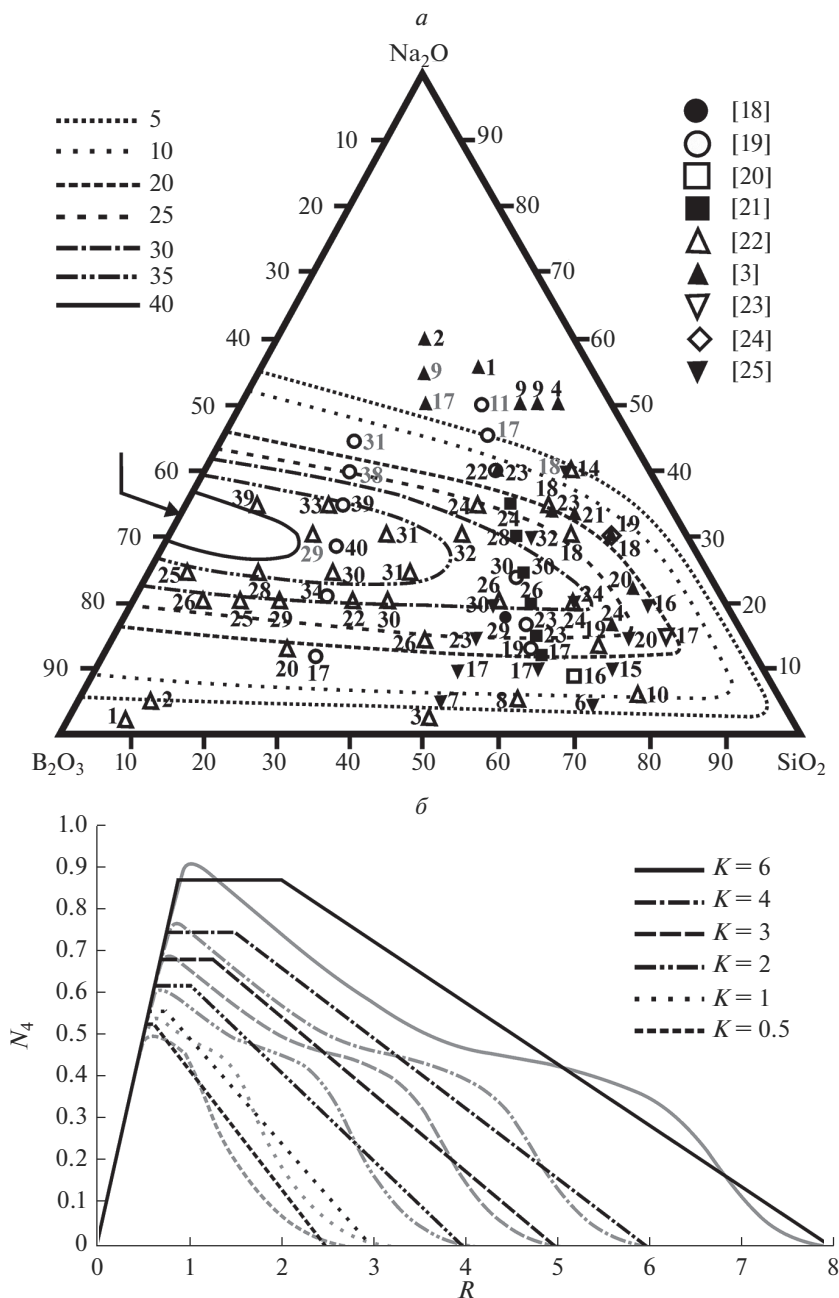


Рис. 8. Концентрация тетраэдров $[\text{BO}_4]^-$ в натриевоборосиликатных стеклах. Сравнение результатов термодинамического моделирования (изоконцентрационные линии) с экспериментальными данными (символы, цифры у символов соответствуют концентрациям боратных тетраэдров в стекле данного состава) (а), сравнение результатов термодинамического моделирования (плавные серые линии) с моделью Делла (черные ломаные линии) (б). На рисунке (а) – приведены значения, рассчитанные по отношению к общему количеству сеткообразующих катионов в системе. Кривые на рисунке (б) представляют изменение концентрации боратных тетраэдров в локальном представлении (доля тетраэдров $[\text{BO}_4]^-$ по отношению к общему числу боратных структурных единиц).

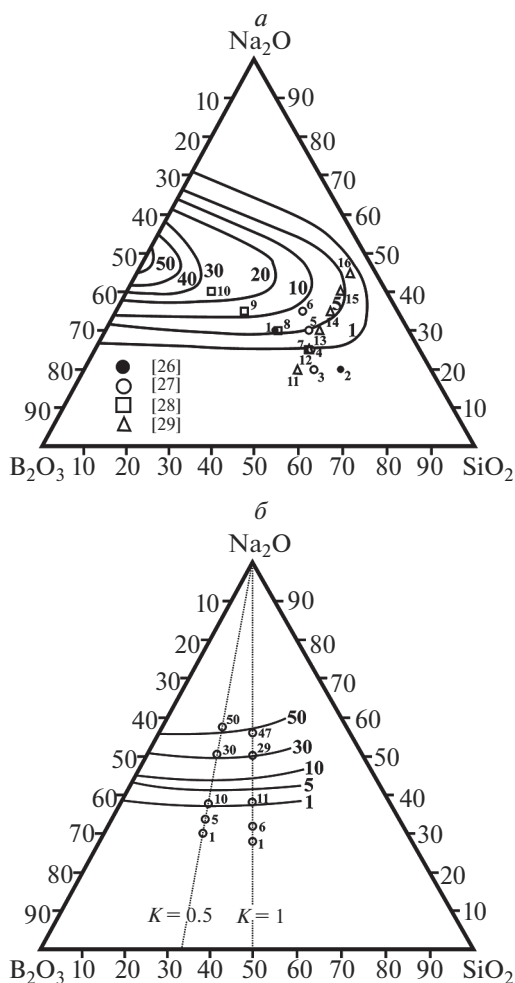


Рис. 9. Концентрации метаборатных (а) и пироборатных (б) групп в стеклах системы Na₂O–B₂O₃–SiO₂. Сплошные линии – результаты термодинамического моделирования (крупные цифры вблизи сплошных линий – численные значения концентраций метаборатных и пироборатных единиц в стеклах, составы которых лежат на данной изоконцентрационной линии), маленькие цифры у символов на рисунке (а) обозначают порядковые номера стекол, изученных в работах [26–29]. Маленькие цифры у символов на рисунке (б) – концентрации пироборатных единиц, рассчитанные в рамках модели Делла для стекол двух разрезов с $K = 0.5$ и 1 .

существует количественная информация о концентрации различного типа тригональных боратных единиц с немостиковыми атомами кислорода. В такой ситуации возможно (но не всегда) только качественное сопоставление теоретических расчетов с экспериментом. Известно, что колебания концевых атомов кислорода асимметричных метаборатных треугольников дают в спектрах комбинационного рассеяния света полосу с максимумом в области 1410–1490 см⁻¹. Поэтому, по изменению интенсивности этой полосы можно судить об изменениях концентрации такого типа боратных единиц. На рис. 9а пронумерованные символы соответствуют составам натриевоборосиликатных стекол, спектры которых были опубликованы в различных работах [26–

29]. Как следует из спектров, опубликованных в работе [26], в спектре стекла с порядковым номером 2 интенсивность рассеянного сигнала в области $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ крайне мала, тогда как в стекле с номером 1 она существенно выше. Такое изменение интенсивности линии $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ вполне соответствует предсказаниям ТД модели. Действительно, точка 2 лежит за пределами изоконцентрационной линии с минимальным (из рассчитанных) значением концентрации метаборатных структур (1%), в то время как точка 1 находится вблизи линии, описывающей составы тех стекол, в которых концентрация метаборатных групп равна 5%. Спектры комбинационного рассеяния света стекол, составы которых пронумерованы на рис. 9а от 3 до 6, были опубликованы в работе [27]. Авторы этой работы показали, что при изменении состава стекла в направлении от точки 3 к точке 6 имеет место систематическое увеличение интенсивности полосы с максимумом вблизи 1480 см^{-1} (см. рис. 2в [27]). Исходя из структурного происхождения этой линии, поведение ее интенсивности указывает на рост концентрации метаборатных групп при указанном изменении состава стекол. Именно такая ситуация и предсказывается ТД моделью. Наиболее сильные изменения интенсивности рассеяния в области $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в спектрах, представленных в работе [28] (см. рис. 2 [28]). Составы изученных в работе [28] стекол имеют на рис. 9а номера 7–10, при этом рост интенсивности сигнала КР в обозначенном диапазоне волновых чисел происходит в направлении от стекла с порядковым номером 7 к стеклу 10. Согласно результатам термодинамического моделирования, изменение состава стекла в этом направлении должно сопровождаться существенным увеличением концентрации метаборатных групп: от $\sim 1\%$ до величины, лежащей в интервале 20–30%, что полностью соответствует характеру изменения высокочастотной полосы в спектрах КР, представленных в работе [28]. Наконец, весьма интересно и полезно было провести сопоставление модельных результатов с особенностями спектров КР стекол, составы которых образуют разрез, обозначенный на рис. 9а треугольниками, пронумерованными от 11 до 16. По данным термодинамического моделирования, в этом разрезе в направлении от точки 11 к точке 16 концентрация метаборатных групп должна меняться немонотонно. А именно, когда состав стекла меняется от точки 11 до точки 13, концентрация метаборатных групп постепенно растет. Затем видно, что точки 13, 14 и 15 лежат вблизи одной и той же 5% изоконцентрационной линии, т.е. здесь нет значимых изменений содержания рассматриваемых боратных групп, а далее (точка 16) их концентрация будет уменьшаться. Именно такое поведение интенсивности линии $1410\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ можно обнаружить при анализе спектров, представленных на рис. 2а в работе [29]. Таким образом, эти примеры хоть и не являются строгим доказательством корректности предсказания ТД модели относительно поведения метаборатных групп, но явно свидетельствуют в ее пользу.

Что касается пироборатных BOO_2^{2-} единиц, то согласно данным термодинамического моделирования (рис. 9б) их концентрация в пределах каждого разреза с постоянной величиной $K < 2$ является монотонно возрастающей функцией отношения содержания в стекле оксида натрия к оксиду бора (параметр R). Сопоставления данных ТД модели с экспериментом в этом случае невозможно даже на качественном уровне, поскольку в литературе отсутствует необходимая для такого сравнения информация. Поэтому здесь мы ограничились сравнением предсказаний двух моделей – модели Делла и термодинамической модели. Результаты вычисления концентрации BOO_2^{2-} единиц для нескольких составов из разрезов с $K = 0.5$ и 1 показаны на рисунке символами. Цифры у символов соответствуют рассчитанным концентрациям. Видно, что при полном качественном соответствии предсказаний обеих моделей, модель Делла предполагает, что формирование в рассматриваемых стеклах пироборатных единиц начинается при несколько меньших значениях отношения R , чем это следует и ре-

зультатов термодинамического моделирования. Как следствие, для стекол составы которых лежат вблизи изоконцентрационной линии с однопроцентным содержанием VO_2^{2-} треугольников, модель Делла дает практически в 10 раз более высокие концентрации. Однако, по мере увеличения R , количественное несоответствие между модельными данными уменьшается, и обе модели дают практически идентичные значения для тех стекол, где ожидаемое содержание пироборатных единиц по данным термодинамического моделирования составляет 30% и более.

Теперь обратимся к силикатным структурным единицам, уделив внимание, для примера, концентрациям Q^3 (рис. 10а) и Q^2 (рис. 10б) единиц в стеклах рассматриваемой системы. Как видно из рис. 10а, термодинамическая модель предсказывает монотонный характер изменения концентрации Q^3 единиц (наличие максимума на зависимости $n_4(R)$ при фиксированном K) при изменении состава стекла вдоль разрезов с постоянным соотношением сеткообразующих оксидов. Для примера на рисунке показано 4 разреза с $K = 0.5, 2, 4$ и 6 . Такое поведение содержания силикатных тетраэдров с одним немостиковым атомом кислорода полностью согласуется с экспериментально установленными тенденциями изменения концентрации этих структурных единиц при соответствующем изменении состава стекла. Более того, на основании рис. 10а можно говорить о неплохом количественном соответствии теоретических расчетов с экспериментальными данными. Это касается как определения составов стекол с максимальной концентрацией Q^3 единиц, так и собственно содержания данного типа силикатных тетраэдров в стеклах. В отношении последнего утверждения, однако, следует отметить, что ТД модель зачастую дает несколько более высокие значения концентраций Q^3 единиц, по сравнению с экспериментально определенными величинами (рис. 10а).

Что касается Q^2 единиц (рис. 10б), здесь наблюдается весьма хорошее как качественное, так и количественное соответствие теоретических расчетов с экспериментом. Например, как видно из рисунка 10б, в стеклах, составы которых расположены вблизи изоконцентрационной линии с $n_{Q^2} = 1\%$, экспериментально определенные концентрации лежат в диапазоне 0–6%, тогда как вдоль линии с $n_{Q^2} = 40\%$ концентрация Q^2 единиц по данным разных авторов составляет от 36 до 47%. В целом, и теория и эксперимент показывают, что в стеклах с постоянным значением параметра K доля силикатных тетраэдров с двумя немостиковыми атомами кислорода систематически возрастает с ростом величины отношения R .

Выполняя аналогичное сравнение экспериментальных данных о концентрации Q^3 единиц с предсказаниями модели Делла (рис. 11) можно заметить, что эта модель дает достаточно близкие к эксперименту максимально возможные значения концентраций Q^3 единиц в соответствующих разрезах ($K = 0.5, 2, 4$ и 6). Однако при этом составы стекол, где такой максимум достигается, достаточно сильно отличаются от тех, для которых максимальные значения были обнаружены экспериментально. Это различие наиболее сильно видно в стеклах разрезов с небольшими значениями параметра K и в меньшей степени характерно для стекол разрезов с более высокими величинами отношения оксида кремния к оксиду бора.

Как следует из рис. 12, модель Делла правильно предсказывает увеличение концентрации Q^2 единиц с ростом величины параметра R , но экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что такие единицы начинают образовываться в натриевоборосиликатных стеклах несколько раньше (при меньших значениях R), чем это предполагается моделью. Как и в случае Q^3 единиц, количественное соответствие между моделью и экспериментом улучшается при переходе от разрезов с малыми значениями отношения K к разрезам с более высокими величинами этого параметра.

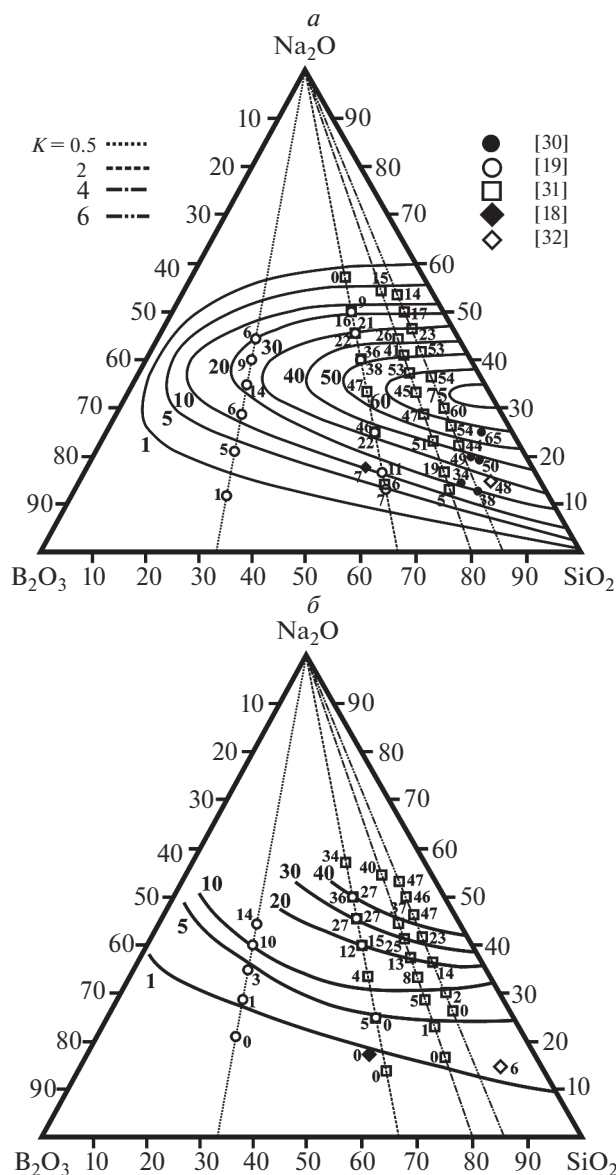


Рис. 10. Сравнение результатов ТД модели с экспериментом для зависимостей Q^3 (а) и Q^2 (б) единиц от состава стекла в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Теоретические расчеты представлены в виде изоконцентрационных линий (крупные цифры у линий соответствуют концентрации заданного типа силикатных тетраэдров в стекле). Символы – составы экспериментально изученных стекол. Мелкие цифры вблизи символов – экспериментально определенные концентрации структурных единиц.

Можно предположить, что обнаруженное в предсказаниях модели “запаздывание” в образовании в структуре стекол силикатных структурных единиц с немостиковыми атомами кислорода (рис. 11 и 12) является следствием того, что изменения локальной

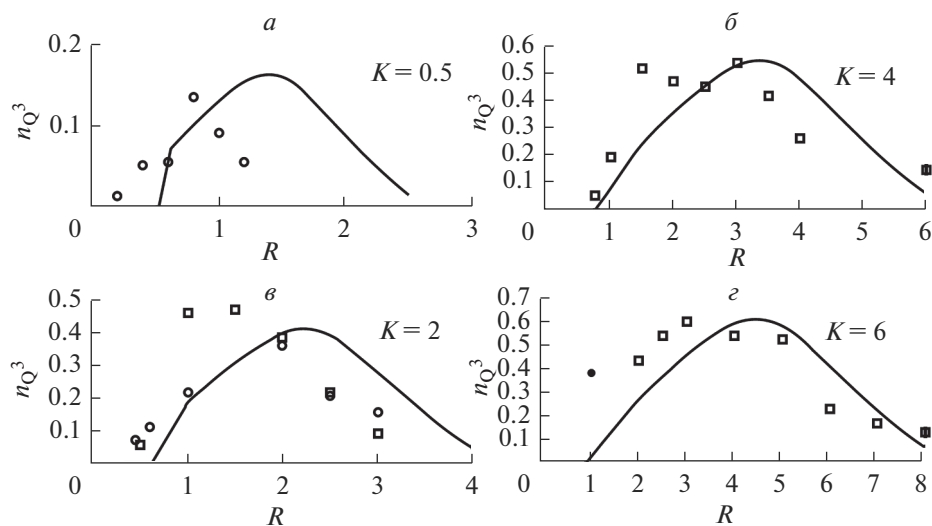


Рис. 11. Сравнение предсказаний модели Делла о концентрации Q^3 единиц в натриевоборосиликатных стеклах разрезов с $K = 0.5, 2, 4$ и 6 (линии) с экспериментальными данными (символы: окружности – [19], квадраты – [31], черный круг – [30]).

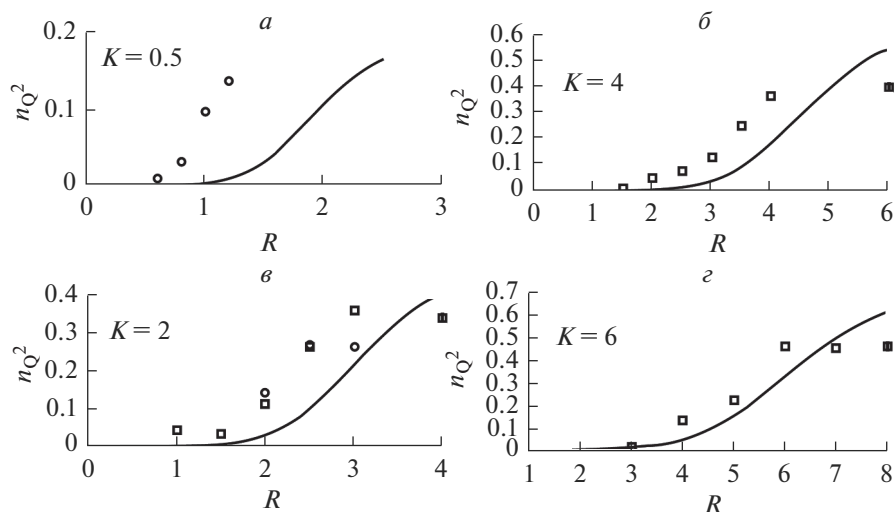


Рис. 12. Сравнение предсказаний модели Делла относительно изменения концентрации Q^2 единиц в натриевоборосиликатных стеклах разрезов с $K = 0.5, 2, 4$ и 6 (линии) с экспериментальными данными (символы: окружности – [19], квадраты – [31]).

структуры боратной и силикатной составляющих сетки боросиликатного стекла, по сути, рассматриваются для каждой из них по отдельности. Как следствие, из рассмотрения исключается такой механизм модификации сетки стекла, как разрыв смешанной В–О–Si мостиковой связи, в результате которого в структуре могут одновременно

образовываться боратные и силикатные структурные единицы с концевыми атомами кислорода.

Вернемся к рассмотрению термодинамической модели. В отличие от модели Делла, предсказательная часть которой ограничена, главным образом, локальным строением стекла, ТД модель дает информацию не только о распределении базовых структурных единиц в стекле, но и позволяет рассмотреть вопрос изменения структуры стекла на масштабах среднего порядка — получить зависимость концентрации надструктурных группировок от состава стекла. Такие данные были опубликованы в работе [17] в виде изоконцентрационных линий для бороксольных колец, пента-, ди- и триборатных группировок (рис. 2, [17]), а также для смешанных боросиликатных данбуритовых и ридмерджнеритовых колец (рис. 8, [17]). Однако в силу того, что в настоящее время не существует экспериментальных методов и методик количественного определения концентрации надструктурных группировок в боросодержащих стеклах, оценка корректности предсказаний ТД модели в отношении этих структур представляется весьма затруднительной. Исходя из этого, в этой работе мы ограничимся только качественным анализом соответствия теоретических расчетов с экспериментом на примере бороксольных колец. Присутствие таких группировок в стекле однозначно идентифицируется методом спектроскопии КР по узкой линии с максимумом вблизи 808 см^{-1} , что позволяет провести необходимый анализ.

Содержание бороксольных колец в натриевоборосиликатных стеклах различного состава показано на рис. 13, где символами обозначены составы тех стекол, спектры КР которых были опубликованы в работах [29] (окружности) и [27] (ромбы). Составы стекол с номерами от 1 до 7 соответствуют разрезу с $x_{\text{SiO}_2} = 50$ мол. %. Согласно опубликованным в работе [29] спектрам, интенсивность линии 808 см^{-1} высока в спектре стекла под номером 1. При изменении состава стекла в направлении от 1 до 4 интенсивность этой линии быстро убывает, и в спектрах стекол с номерами свыше 4 эта линия уже не наблюдается (рис. 2а, [29]). Подобная ситуация характерна и для спектров стекол в разрезе с $x_{\text{SiO}_2} = 67$ мол. % (номера 8–14). Наибольшую интенсивность в спектрах этого разреза линия 808 см^{-1} имеет в спектре стекла под номером 8. Однако здесь она значительно меньше, чем в спектре стекла с номером 1. При изменении состава стекла в направлении от 8 к 12 имеет место уменьшение интенсивности характеристической полосы колебаний бороксольных колец, но происходит это значительно медленнее, чем в спектрах стекол предыдущего разреза, а в спектрах двух последних стекол (13 и 14) эта линия полностью отсутствует (рис. 2б, [29]). Далее, анализ данных спектроскопии КР для стекол разреза с $K = 2.12$ (ромбы на рис. 13) позволил авторам работы [27] установить, что при изменении состава стекла в направлении от состава 15 к 20 интегральная интенсивность (площадь) линии 808 см^{-1} систематически уменьшается практически до нулевого значения (рис. 2а, [27]). Из рисунка 13 нетрудно заметить, что все описанные изменения интенсивности линии 808 см^{-1} находятся в хорошем соответствии с предсказаниями ТД модели.

В заключение данного раздела обратимся к предсказаниям ТД модели относительно содержания в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ смешанных боросиликатных данбуритовых и ридмерджнеритовых колец. Такие данные представлены на рис. 14. Дополнительно, серым цветом, на этом рисунке выделена та область составов, где согласно модели Делла, произведение концентраций боратных тетраэдров и Q^4 единиц имеет максимальное значение. Напомним, что именно в этой области с наибольшей вероятностью можно ожидать формирования в стеклах смешанных боросиликатных колец. Таким образом можно видеть, что оценка состава стекол, характеризующихся повышенным содержанием боросиликатных колец, на основе данных о концентрации базовых структурных единиц (по модели Делла) и результаты соответствующих

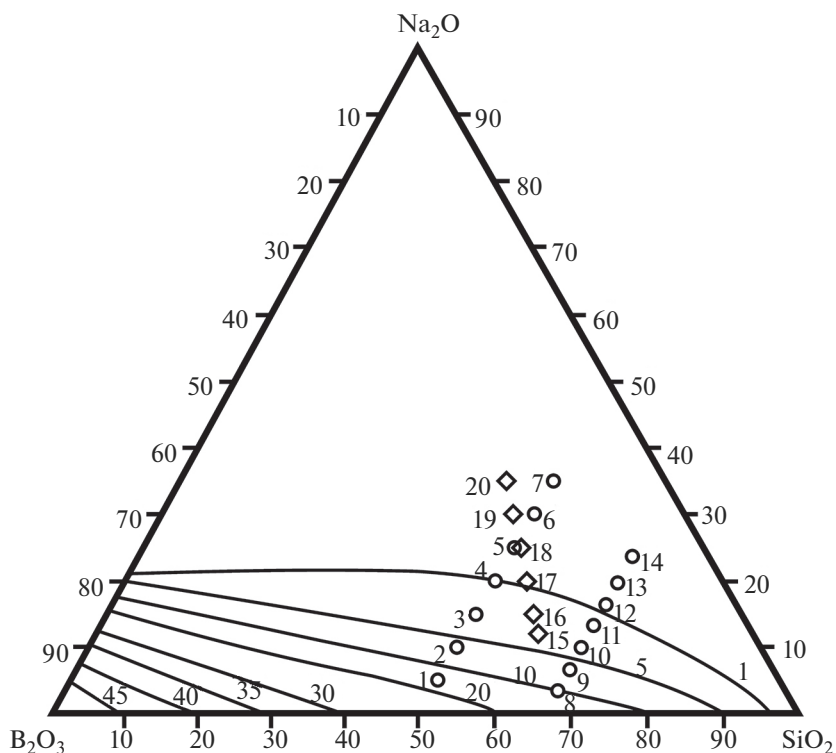


Рис. 13. Содержание бороксольных $B_3O_3O_3$ колец в стеклах системы $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$. Сплошные линии – результаты термодинамического моделирования (крупные цифры вблизи сплошных линий – численные значения концентраций бороксольных колец в стеклах, составы которых лежат на данной изоконцентрационной линии), символы – составы стекол, изученных в работах [29] (окружности) и [27] (ромбы). Цифры у символов – порядковая нумерация.

расчетов в рамках термодинамического подхода достаточно хорошо согласуются между собой.

Штриховыми линиями на рис. 14 обозначены шесть разрезов: три с постоянным отношением R и три с постоянным отношением K . Точки пересечения этих линий соответствуют составам стекол, которые были исследованы Ду и Стеббинсом [33] на предмет ближайшего окружения боратных структурных единиц в натриевоборосиликатных стеклах. Из всех исследованных этими авторами конфигураций локального окружения базовых боратных структурных единиц в данном контексте интерес представляют две конфигурации: $^{14}B(0B,4Si)$ – боратный тетраэдр имеет в ближайшем окружении 4 силикатные Q^4 единицы, и $^{14}B(1B,3Si)$ – тетраэдр $[BO_4]^-$, соединенный посредством мостиковых атомов кислорода с одним аналогичным тетраэдром и тремя полностью полимеризованными силикатными структурными единицами Q^4 . Первая конфигурация типична для структуры ридмерджерита, а вторая – для структуры данбурита [27]. Данные о суммарной интегральной интенсивности (площади) резонансных линий в ^{11}B ЯМР спектрах, измеренных авторами работы [33] представлены в табл. 2. При интерпретации данных ЯМР спектроскопии общепринято, что площади отдельных резонансных линий пропорциональны концентрациям соответствующих

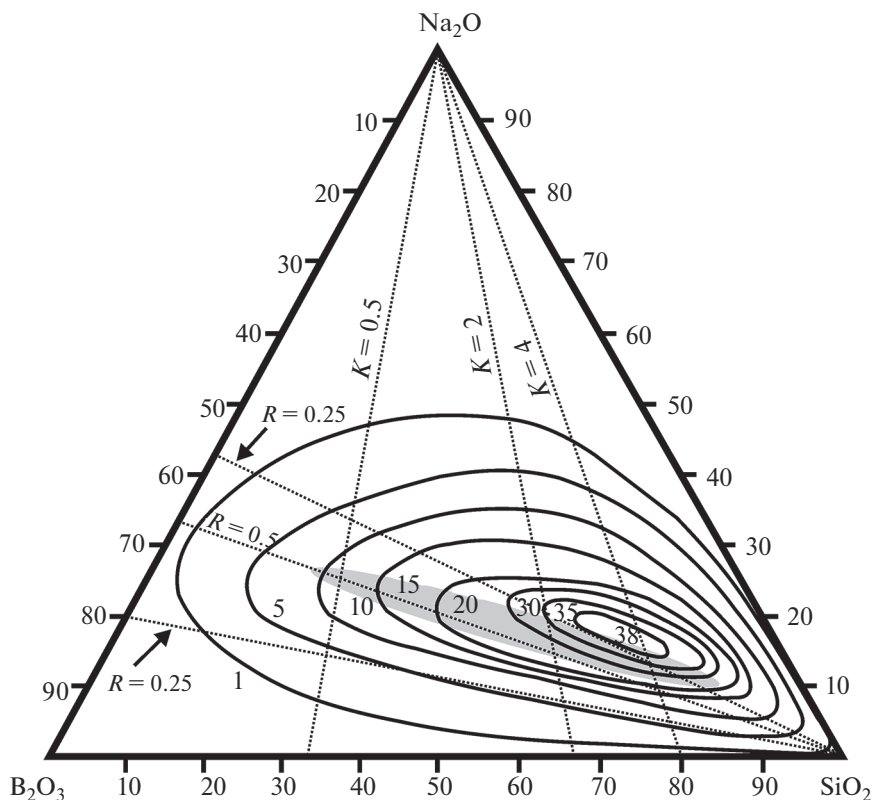


Рис. 14. Общее содержание смешанных боросиликатных данбуритовых и ридмерджнеритовых колец в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ по данным термодинамического моделирования. Цифры вблизи сплошных линий – численные значения суммарной концентрации данбуритовых и ридмерджнеритовых колец в стеклах, составы которых лежат на данной изоконцентрационной линии. Серым цветом выделена область составов стекол, характеризующихся высокими значениями произведения $n_{\text{Q4}}n_4$ (по Деллу). Пунктирные линии – разрезы с постоянными отношениями параметров R и K .

им структурных групп. Из вышесказанного следует, что по крайней мере на качественном уровне, результаты термодинамического моделирования могут быть сопоставлены с величинами, представленными в табл. 2.

Согласно термодинамической модели (рис. 14), суммарная концентрация данбуритовых и ридмерджнеритовых колец будет увеличиваться при изменении состава стекла в разрезе с $R = 0.25$ в направлении от $K = 0.5$ к $K = 4$. Однако такое увеличение будет достаточно небольшим, поскольку все три состава экспериментально изученных стекол данного разреза располагаются вблизи одной и той же изоконцентрационной линии. В стеклах разреза с постоянным отношением оксида натрия к оксиду бора равным 0.5, содержание смешанных боросиликатных колец также будет расти (намного сильнее по сравнению с предыдущим случаем) когда K меняется от 0.5 до 2, а затем, при изменении K от 2 до 4, следует ожидать небольшого уменьшения их концентрации. Еще более сильное положительное приращение концентрации данбуритовых и ридмерджнеритовых колец должно наблюдаться для стекол разреза с $R = 0.75$, когда K меняется от 0.5 до 2. В этом разрезе дальнейшее увеличение отношения оксида крем-

Таблица 2. Суммарная интегральная интенсивность, A (от.ед.), резонансных линий в ^{11}B ЯМР спектрах ряда натриевоборосиликатных стекол, соответствующих конфигурациям $^{14}\text{B}(0\text{B},4\text{Si})$ и $^{14}\text{B}(1\text{B},3\text{Si})$. (Таблица составлена по данным работы [33])

R	K		
	0.5	2	4
	A		
0.25	0.163	0.176	0.192
0.5	0.319	0.377	0.373
0.75	0.329	0.514	0.533

ния к оксиду бора от 2 до 4 не даст существенного изменения в суммарной концентрации боросиликатных колец (составы обоих стекол расположены вблизи 35% изоконцентрационной линии). Обращаясь к данным, представленным в табл. 2, нетрудно заметить, что приведенные там значения площадей резонансных линий меняются аналогичным образом. Отсюда следует, что предсказания ТД модели в части зависимости содержания смешанных боросиликатных колец от состава в стеклах системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ не противоречат экспериментальным наблюдениям, по крайней мере на качественном уровне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен сравнительный анализ двух известных моделей строения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ на предмет объема и корректности (там, где это было возможным) предоставляемой ими информации. Обе модели дают исчерпывающую информацию о распределении базовых структурных единиц в стеклах различного состава, достаточно хорошо согласующуюся с доступными в литературе экспериментальными данными. Хорошее соответствие предсказаний модели Делла относительно зависимости концентрации базовых боратных структурных единиц от состава стекла определяется ее полуэмпирическим характером. Этим же определяется и простота математического формализма модели, которая, по сути, представляет собой кусочно-линейную аппроксимацию реально существующего в стеклах распределения боратных единиц. По этой же причине, предсказательная способность модели Делла ограничена, главным образом, локальной структурой стекла. В свою очередь, фундаментальность термодинамического подхода к моделированию структуры и свойств оксидных стекол обеспечивает более высокую информативность метода, позволяя получить исчерпывающую информацию не только о строении стекол на масштабах ближнего порядка, но и об их строении на следующем иерархическом уровне – на масштабах среднего порядка. Это особенно ценно в виду отсутствия, в настоящее время, количественных экспериментальных методов и методик определения концентрации надструктурных группировок как функции состава стекла. Качественное сопоставление теоретических расчетов распределения надструктурных группировок в натриевоборосиликатных стеклах с экспериментальными данными показало отсутствие каких-либо принципиальных расхождений между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wright A. C. My borate life: an enigmatic journey // Int. J. Appl. Glass Sci. 2015. V. 6. № 1. P. 45–63.

2. *Wright A.C.* Borate structures: crystalline and vitreous // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* B. 2010. V. 51. № 1. P. 1–39.
3. *Dell W.J., Bray P.J., Xiao S.Z.* ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses of high soda content // *J. Non-Cryst. Solids.* 1983. V. 58. P. 1–16.
4. *Feller S., Mullenbach T., Franke M., Bista S., O'Donovan-Zavada A., Hopkins K., Starckenberg D., McCoy J., Leipply D., Stansberry J., Troendle E., Affatigato M., Holland D., Smith M.E., Kroeker S., Michaelis V.K., Wern J.E.C.* Structure and properties of barium and calcium borosilicate glasses // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* B. 2012. V. 53. № 5. P. 210–218.
5. *Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T.* The structural groups of alkali silicate glasses determined from ^{29}Si MAS-NMR // *J. Non-Cryst. Solids.* 1991. V. 127. P. 53–64.
6. *Osipov A.A., Osipova L.M.* Q^n distribution in silicates: alkali silicate glasses and melts // *Advanced Materials Research.* 2012. V. 560–561. P. 254–258.
7. *Osipov A.A., Osipova L.M.* New approach to modeling of a local structure of silicate glasses and melts // *J. Phys.: Conf. Series.* 2013. V. 410. P. 012019.
8. *Mysen B.O., Frantz J.D.* Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ and $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ binary compositions in temperature range 25–1783°C // *Chem. Geol.* 1992. V. 96. P. 321–332.
9. *Maehara T., Yano T., Shibata S.* Structural rules of phase separation in alkali silicate melts analyzed by high-temperature Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids.* 2005. V. 351. P. 3685–3692.
10. *Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E.* Quantitative Raman spectroscopy: Speciation of Na-silicate glasses and melts // *Amer. Mineral.* 2008. V. 93. P. 1505–1518.
11. *Быков В.Н., Осипов А.А., Анфилогов В.Н.* Спектроскопия комбинационного рассеяния расплавов и стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ // *Расплавы.* 1998. № 6. С. 86–91.
12. *Mysen B.O., Frantz J.D.* Silicate melts at magmatic temperatures: in situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1994. V. 117. P. 1–14.
13. *Schneider J., Mastelaro V.R., Zanon E.D., Shakhmatrin B.A., Vedishcheva N.M., Wright A.C., Panepucci H.* Q^n distribution in stoichiometric silicate glasses: thermodynamic calculations and ^{29}Si high resolution NMR measurements // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. V. 325. P. 164–178.
14. *Шахматкин Б.А., Ведущева Н.М.* Термодинамический подход к моделированию физических свойств оксидных стекол // *Физика и химия стекла,* 1998. Т. 24. № 3. С. 333–344.
15. *Vedishcheva N.M., Wright A.C.* Chemical structure of oxide glasses: A concept for establishing structure-property relationships // *In Glass selected properties and crystallization.* Schmelzer J.W.P. (Editor), Chapter 5, P. 269–299. De Gruyter, Berlin 2014. ISBN 978-3-11-029838-3.
16. *Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Wright A.C.* Thermodynamic modelling of the structure of sodium borosilicate glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 2003. V. 44. № 3. P. 191–196.
17. *Vedishcheva N.M., Polyakova I.G., Wright A.C.* Short and intermediate range order in sodium borosilicate glasses: a quantitative thermodynamic approach // *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* B. 2014. V. 55. N. 6. P. 225–236.
18. *Mishra R.K., Sudarsan V., Kaushik C.P., Raj K., Kulshretha S.K., Tyagi A.K.* Effect of BaO addition on the structural aspects and thermophysical properties of sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2007. V. 353. P. 1612–1617.
19. *Nanba T., Nishimura M., Miura Y.* A theoretical interpretation of the chemical shift of ^{29}Si NMR peaks in alkali borosilicate glasses // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. № 24. P. 5103–5111.
20. *Miyoshi H., Chen D., Masui H., Yazawa T., Akai T.* Effect of calcium additive on the structural changes under heat treatment in sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2004. V. 345–346. P. 99–103.
21. *Grandjean A., Malki M., Montouillout V., Debruycker F., Massiot D.* Electrical conductivity and ^{11}B NMR studies of sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2008. V. 354. P. 1664–1670.
22. *Martens R., Muller-Warmuth W.* Structural groups and their mixing in borosilicate glasses of various compositions – an NMR study // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 265. P. 167–175.
23. *Winterstein-Beckmann A., Moncke D., Palles D., Kamitsos E.I., Wondraczek L.* A Raman-spectroscopic study of indentation-induced structural changes in technical alkali-borosilicate glasses with varying silicate network connectivity // *J. Non-Cryst. Solids.* 2014. V. 405. P. 196–206.
24. *Michel F., Cormier L., Lombard P., Beuneu B., Galois L., Calas G.* Mechanism of boron coordination change between borosilicate glasses and melts // *J. Non-Cryst. Solids.* 2013. V. 379. P. 169–176.
25. *Fleet M.E., Muthupari S.* Coordination of boron in alkali borosilicate glasses using XANES // *J. Non-Cryst. Solids.* 1999. V. 255. P. 233–241.
26. *Осипов А.А., Осипова Л.М., Еремяшев В.Е.* Структура щелочно-боросиликатных стекол и расплавов по данным спектроскопии КР // *Физика и химия стекла.* 2013. Т. 39. № 2. С. 159–170.
27. *Manara D., Grandjean A., Neuville D.R.* Advances in understanding the structure of borosilicate glasses: A Raman spectroscopy study // *Amer. Mineral.* 2009. V. 94. P. 777–784.
28. *Королева О.Н., Шабунина Л.А., Быков В.Н.* Структура боросиликатных стекол по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // *Стекло и керамика.* 2010. № 11. С. 10–12.

29. *Furukawa T., White W.B.* Raman spectroscopic investigation of sodium borosilicate glass structure // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. P. 2689–2700.
30. *Windisch Jr C.F., Pierce E.M., Burton S.D., Bovaird C.C.* Deep-UV Raman spectroscopic analysis of structure and dissolution rates of silica-rich sodium borosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. P. 2170–2177.
31. *Inoue H., Masuno A., Watanabe Y.* Modeling of the structure of sodium borosilicate glasses using pair potentials // *J. Phys. Chem. B.* 2012. V. 116. P. 12325–12331.
32. *Gaafar M.S., Marzouk S.Y.* Mechanical and structural studies on sodium borosilicate glasses doped with Er_2O_3 using ultrasonic velocity and FTIR spectroscopy // *Physica B.* 2007. V. 388. P. 294–302.
33. *Du L.-S., Stebbins J.F.* Nature of silicon-boron mixing in sodium borosilicate glasses: A high-resolution ^{11}B and ^{17}O NMR study // *J. Phys. Chem. B.* 2003. V. 107. P. 10063–10076.