

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Совет молодых ученых Российской академии наук (СМУ РАН)

Российский фонд фундаментальных исследований

**XVII Всероссийская молодежная научная конференция  
с элементами научной школы –  
«ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СИНТЕЗ,  
СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ»,  
посвященная 110-летию со дня рождения  
член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова**



**СБОРНИК ТЕЗИСОВ**

4-6 декабря 2018г  
Санкт-Петербург

### 31.17.15

## ВЛИЯНИЕ МИКРОПРИМЕСЕЙ НА ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ В NCS-СИСТЕМЕ

Андреев М.Н., Дроздов А.А.

Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

maksandreev@inbox.ru

Известно, что в NCS системе в области, богатой кремнеземом, происходит фазовое разделение. Движущей силой этого процесса является образование кварца или других полиморфных модификаций кремнезема, термодинамически устойчивых при данной температуре. Процесс фазового разделения контролируется вязкостью, так как его скорость лимитирована диффузией. В треугольнике, расположенном выше линии 2, ликвация происходит по механизму спинодального распада (Рис. 1.). При этом исходный метастабильный твердый раствор при небольшой флуктуации состава распадается на две жидкости. В примыкающей к ней области (между линиями 2 и 3) расслаивание происходит по механизму нуклеации и роста. Он реализуется через образование зародышей, которые при достижении критического размера приобретают отрицательную свободную энергию образования, что обеспечивает их рост. В данной области стекло представляет собой непрерывную fazу, в которой распределены капли второй стеклофазы. Области промышленных составов в NCS системе лежат вблизи границы фазового разделения. Целью данной работы было исследование влияния добавок на процессы фазового разделения в промышленных стеклах.

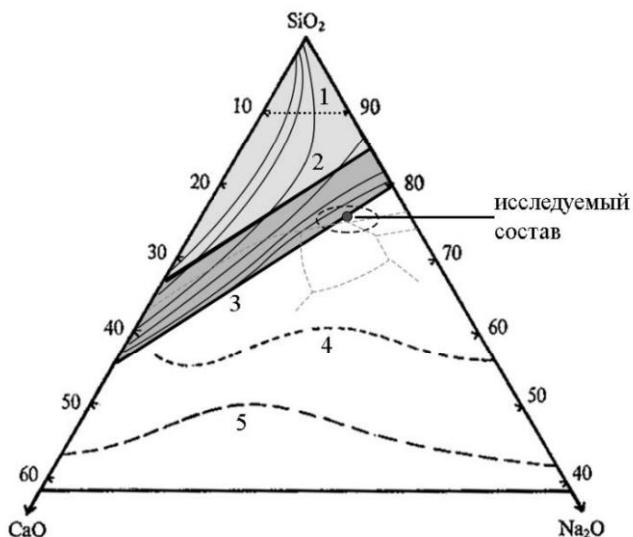


Рис. 1. Значимые области составов в NCS системе (1 – критическая темп. расслаивания, 2 – предел спинодального распада, 3 – предел несмешиваемости, 4 – граница образования стекол при закалке, 5 – граница образования стекол при медленном охлаждении; область промышленных стекол заключена в овал).

В качестве базового мы выбрали состав  $N_{14.2}C_{7.8}S_{78.0}$ , соответствующий промышленным NCS стеклам и лежащий вблизи границы фазового разделения. Использовали шихту, составленную из карбоната натрия (22.42 % масс), кварцевого песка (73.5 % масс, ВС-050-1) и карбоната кальция (11.15 % масс, ч.д.а).

Варку стекла проводили в открытом платиновом тигле в электропечи Nabertherm LHT17/3 при 1400°C в течение трех часов. Стекло вырабатывали на чугунную плиту с ограничителями и отжигали при 520°C один час. Состав стекла был определен методом ИСП МС. Вторичную термообработку проводили в муфельной печи при 550 - 600°C. О протекании фазового разделения судили по увеличению мутности, которое определяли по коэффициенту светопропускания (доли падающего света, проходящего через образец).

В отсутствие микропримесей вторичная термообработка полученного нами стекла не приводит к фазовому разделению, стекло остается прозрачным. В работе показано, что одновременное введение нескольких добавок приводит к фазовому разделению. С этой целью

нами были получены стекла на основе той же шихты, что и базовое стекло, но с введением (сверх 100 % массы шихты) в нее оксида железа(+3) и фосфата кальция. Известно, что оксид железа индуцирует кристаллизацию стекол, возможно, через образование микрозародышей ферритных фаз с двухзарядными катионами кальция [1]. На макроуровне это выражается в уменьшении температуры несмешиваемости и изменении формы купола расслаивания [2]. В исследуемой системе фазовое разделение происходит при введении более 10 % масс. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При этом из стеклофазы кристаллизуются кристаллы гематита Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с небольшим количеством хармунита CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

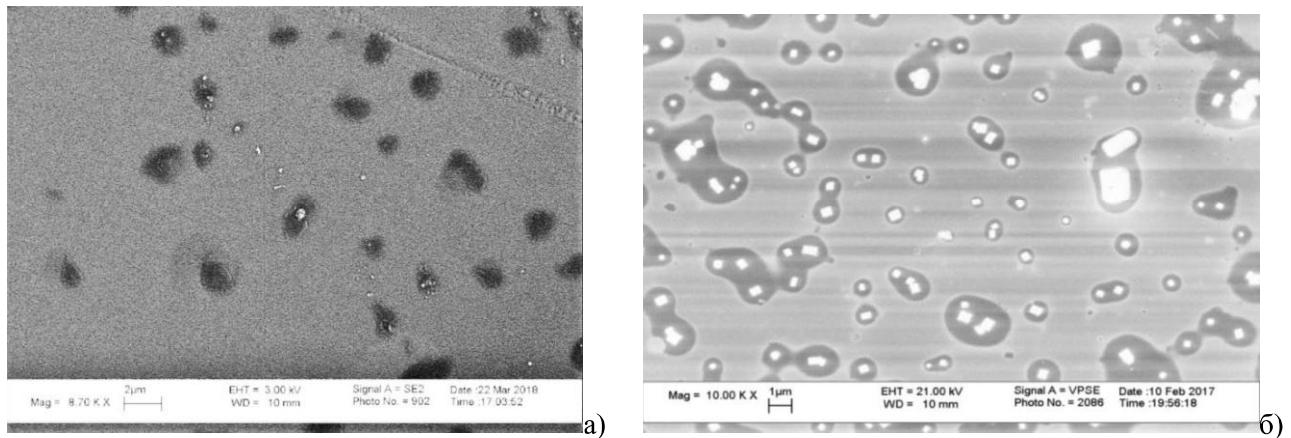


Рис. 2. Микрофотографии стекол после вторичной термообработки а) 600°C, 1 ч и б) 650°C, 25 ч.

При введении в базовый состав более 1.5 % масс. фосфата кальция стекло мутнеет. Образовавшиеся в нем капли фосфатной фазы устойчивы к кристаллизации.

Одновременное введение небольших количеств оксида железа (1.58 % масс) и фосфата кальция (0.21 % масс) не вызывает фазового разделения в исследуемом составе. Однако при одновременном введении еще двух микродобавок - ионов золота (90 ppm) и серебра (310 ppm) - фазовое разделение происходит. При этом не происходит выделения тех фаз, которые обуславливают глушение базового состава введением больших количеств оксида железа(+3) и фосфата кальция, описанное выше. При вторичной термообработке стекло сначала распадается на две стеклофазы, одна из которых присутствует в другой в виде замкнутых включений неправильной формы (Рис. 2 а). Дальнейшее выдерживание образца при 600°C приводит к кристаллизации кварца в каплях второй стеклофазы (Рис. 2 б, подтверждено РФА). Одновременно с фазовым разделением происходит образование наночастиц золота и серебра, что подтверждается наличием полосы плазмонного резонанса.

Введение соединений золота и серебра в шихту стекла базового состава позволяет получить стекло, содержащие наночастицы, но не рассеивающие свет. Таким образом, фазовое разделение в изученных нами условиях возможно только при одновременном введении четырех микродобавок: оксида железа(+3), фосфата кальция, соединений золота и серебра. Данный факт можно рассматривать как проявление синергизма. В основе его лежит поверхностная сегрегация, происходящая через образование монослоя или отдельных кластеров. Как известно [3], это облегчает гетерогенное зародышеобразование в стеклофазе и ускоряет фазовое разделение. Аналогичные явления описаны в патенте США 2014 г [4], однако состав микродобавок в нем не указан.

1. Romero M., Rincon J. Ma., Acosta A. Effect of iron oxide content on the crystallization of a diopside glass-ceramic glaze // Journ. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. PP. 883 – 890.
2. Jeoung J.-S., Poisl W. H., Weinberg M., Smith G.L., Li H. Effect of oxidation state of iron on phase separation in sodium silicate glasses // Journ. Amer. Ceram. Soc. 2001. V. 84. N. 8. PP. 1859 – 1864.
3. Weyl W.A. Structure of subsurface layers and their role in glass technology // Journ. of Non-Cryst. solids. 1975. V. 19. PP. 1 – 25.
4. Bogaerts M., Godet St. Phase-separated soda-lime silica glass // US Patent 8,853,109 B2, Oct.7, 2014.