

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-11-19-25>

ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОПИРОВАННОГО НАТРИЙ-КАЛЬЦИЕВОГО СИЛИКАТНОГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ ВТОРИЧНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ

© Максим Николаевич Андреев¹, Андрей Анатольевич Дроздов^{1*},
Максим Игоревич Козлов¹, Владимир Борисович Зайцев²,
Сергей Олегович Климонский¹

¹ Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, химический факультет, Россия, 119899, Москва, Ленинские горы, д. 1, корп. 3; *e-mail: camertus@mail.ru

² Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119899, Москва, Ленинские горы, д. 1, корп. 2

*Статья поступила 20 августа 2019 г. Поступила после доработки 20 августа 2019 г.
Принята к публикации 25 сентября 2019 г.*

В работе рассмотрены процессы фазового разделения, происходящие в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS), содержащей одновременно четыре различных микрокомпонента (Fe_2O_3 , P_2O_5 , Ag, Au). Синтезировали два стекла близкого состава с одним и тем же набором микрокомпонентов, но с различным содержанием золота и серебра. Варку стекла проводили в открытом платиновом тигле в электропечи при 1400 °С в течение 3 ч. Стекло выработывали на чугунную плиту с ограничителями и отжигали при 520 °С 1 ч. Формирование наночастиц происходило при вторичной термообработке при 550 – 600 °С. Показано, что фазовое разделение в образце, состав которого лежит на линии предела несмешиваемости в NCS-системе, происходит через образование наночастиц золота – серебра, построенных по типу ядро – оболочка: они служат центрами образования капель второй стеклофазы, обогащенной кремнеземом. Со временем внутри капель происходит кристаллизация кварца. Обсуждено влияние этих процессов на оптические свойства материала, в том числе дихроизм. Фазовое разделение подтверждено методом РЭМ, образование кварца доказано методом рентгенофазового анализа. Размер наночастиц рассчитан из электронных спектров методом компьютерного моделирования. Железо в полученных стеклах находится в степенях окисления +2 и +3, что определяет окраску стекла до вторичной термообработки и окраску термообработанного стекла в отраженном свете. Окраска стекла в проходящем свете после вторичной термообработки обусловлена поглощением света наночастицами. Показана зависимость формы наночастиц от соотношения золото – серебро в стекле: при исследуемых соотношениях она представляет собой удлинённый или сплюснутый эллипсоид.

Ключевые слова: силикатные стекла; оптические свойства; дихроизм; наночастицы; фазовое разделение.

CHANGES IN THE MICROSTRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF DOPED SODIUM-CALCIUM SILICATE GLASS UPON SECONDARY HEAT TREATMENT

© Maksim N. Andreev¹, Andrei A. Drozdov^{1*}, Maksim I. Kozlov¹,
Vladimir B. Zaitsev², Sergei O. Klimonskii¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, 1 bld. 3 Leninskiye Gory, Moscow, 119899, Russia; *e-mail: camertus@mail.ru

² Lomonosov Moscow State University, Department of Physics, 1 bld. 2 Leninskiye Gory, Moscow, 119899, Russia.

Received August 20, 2019. Revised August 20, 2019. Accepted September 25, 2019.

The phase separation in $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ system containing four different microcomponents (Fe_2O_3 , P_2O_5 , Ag, Au) is studied. Two glass samples of close composition have been synthesized with the same set of the microcomponents and different content of gold and silver. Both glass samples have been melted in an open platinum crucible in an electric furnace at 1400 °C for three hours and then poured and quenched on a cast iron plate and annealed at 520 °C for one hour. Formation of the nanoparticles occurred upon secondary heat treatment at 550 – 600 °C. The phase separation in the glass sample with a composition corresponding to the immiscibility limit in the NCS system occurs through formation of the core – shell type gold-silver nanoparticles, which serve as nucleation centers for the droplets of the second glass phase enriched in silica. Eventually, quartz crystallizes inside the droplets. The impact of these processes on the optical prop-

erties of the material including dichroism is discussed. The phase separation and quartz formation are confirmed by SEM and X-ray analysis data, respectively. The size of the nanoparticles was calculated from electron spectra using computer simulation. Iron in the glass samples thus obtained is in oxidation states +2 and +3, which determines the color of the glass before and after the secondary heat treatment in reflected light. The glass color in the transmitted light after the secondary heat treatment is attributed to the light absorption by nanoparticles. The dependence of the nanoparticle shape on the gold-silver ratio in glass is presented. The shape of nanoparticle is close to oblong or oblate ellipsoid within the range of the gold – silver ratios considered in the study.

Keywords: silicate glass; optical properties; dichroism; nanoparticles; phase separation.

Введение

Известно, что в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ (NCS) 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 определяется вязкостью, так как его скорость лимитирована диффузией. В треугольнике, расположенном выше линии 2, ликвация происходит по механизму спиноподального 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 через образование зародышей, которые при достижении крити-

ческого размера приобретают отрицательную свободную энергию образования, что обеспечивает их рост. В данной области стекло представляет собой непрерывную фазу, в которой распределены капли второй стеклофазы. Области состава NCS-системы, соответствующие промышленно производимым стеклам, лежат вблизи границы фазового разделения [1, 2].

Цель данной работы — изучение процесса фазового разделения в NCS-системе, состав которой находится вблизи предела несмешиваемости, и влияния фазового разделения на окраску стекла.

Экспериментальная часть

Варка стекла. В качестве базового был выбран состав $\text{N}_{14,2}\text{C}_{7,8}\text{S}_{78,0}$, 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., чда).

Варку стекла проводили в открытом платиновом тигле в электропечи Nabertherm LHT17/3 при 1400 °C в течение 3 ч. Стекло выработывали на чугунную плиту с ограничителями и отжигали при 520 °C 1 ч. Состав стекла был определен методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (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 (доле падающего света, проходящего через образец).

Полученное стекло бесцветно, так как не содержит красителей. В отсутствие микропримесей вторичная термообработка полученного нами стекла не приводит к фазовому разделению, стекло остается прозрачным. Изменения оптических свойств стекла не происходит.

Используя имеющиеся в литературе сведения об исторических стеклах в NCS-системе, близких по составу к синтезированному нами образцу стекла, обладающих эффектом дихроизма, мы определили, что фазовое разделение возможно только при одновременном введении в исходную

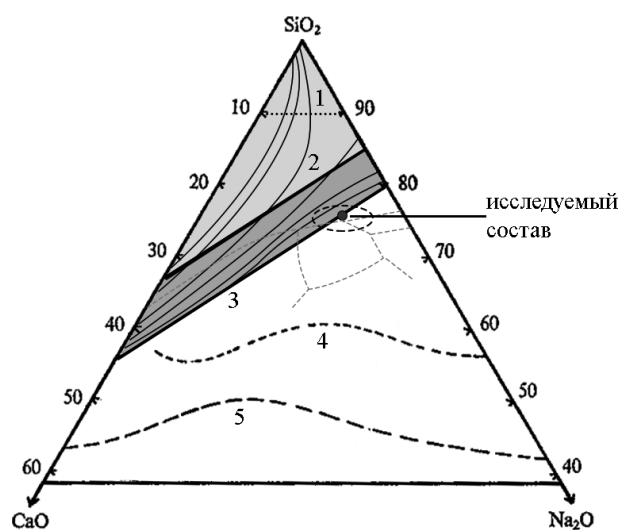


Рис. 1. Значимые области состава NCS-системы (1 — критическая температура расслаивания; 2 — предел спиноподального распада; 3 — предел несмешиваемости; 4 — граница образования стекол при закалке; 5 — граница образования стекол при медленном охлаждении; область, соответствующая составу промышленных стекол, заключена в овал)

Fig. 1. Significant zones in NCS system (1 — critical temperature of phase separation; 2 — spinodal decomposition limit; 3 — limit of liquid-liquid phase separation; 4 — boundary of glass formation upon quenching; 5 — boundary of glass formation upon slow cooling; the area corresponding to composition of industrial glass is enclosed in an oval)

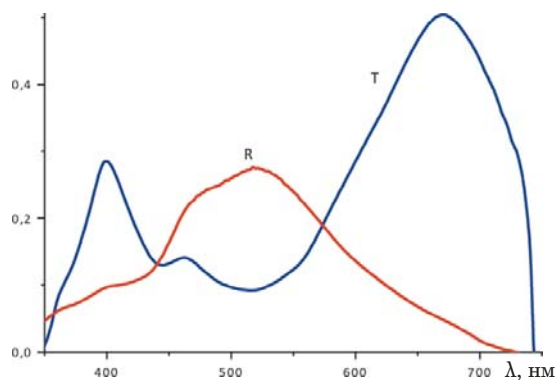


Рис. 2. Спектры диффузного отражения и пропускания образца 2 (5 ч 550 °С + 5 ч 600 °С)

Fig. 2. Diffuse reflection and transmission spectra of sample 2 (5 h 550°C + 5 h 600°C)

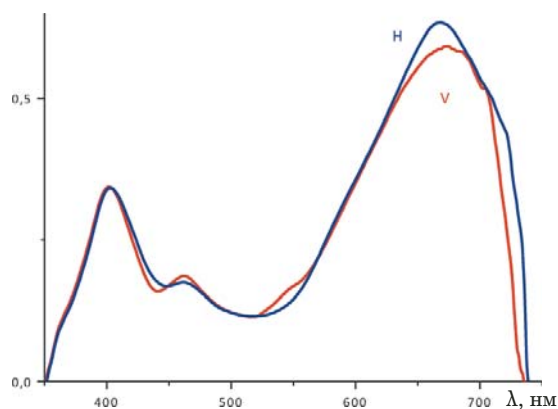


Рис. 3. Спектр пропускания образца 2 (5 ч 550 °С + 5 ч 600 °С) в свете разной поляризации (H — горизонтальное, V — вертикальное направление поляризации)

Fig. 3. Transmission spectra of sample 2 (5 h. 550°C + 5 h. 600°C) in the light of horizontal (H) and vertical (V) direction of polarization

шихту нескольких добавок. Мы получили стекла на основе той же шихты, что и базовое стекло, но с введением (сверх 100 % массы шихты) в нее добавок оксида железа (III), оксида фосфора (V) (в виде бета- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), золота и серебра. Золото вводили в шихту в виде свежеприготовленного раствора золотохлористоводородной кислоты, получаемой растворением навески золота в минимальном объеме горячей царской водки. Серебро вводили в виде нитрата AgNO_3 . Были синтезированы два образца, отличающиеся соотношением $\text{Ag}:\text{Au}$ (табл. 1).

Методы исследования. Полученные стекла были изучены методом электронной спектроскопии (Lambda 950 PerkinElmer в диапазоне 200 – 1200 нм), оптической спектроскопии в поляризованном свете (LS-55 PerkinElmer в диапазоне 200 – 900 нм, спектральная ширина щелей — 2,5 – 20 нм) и электронной микроскопии (ПЭМ Libra 200, Carl Zeiss и ПЭМ LEO Supra 50VP, Carl Zeiss).

Обсуждение результатов

Оптические свойства стекол до вторичной термообработки. Стекла, одновременно содержащие все эти добавки, после варки прозрачные и имеют зеленый цвет, обусловленный поглощением света ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} . Широкий пик с пологим максимумом в районе 1100 нм соответ-

ствует переходу $^5\text{T}_2(\text{D}) - ^5\text{E}(\text{D})$ в октаэдрах $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$. Полосы поглощения иона Fe^{3+} представлены в ближней УФ и фиолетовой областях спектра с максимумами на длинах волн 380, 414 и 438 нм, соответствующих $^6\text{A}_1 - ^4\text{T}_2$, $^6\text{A}_1 - ^4\text{T}_1$ и $^6\text{A}_1 - ^2\text{T}_2$ переходам (наибольшей интенсивностью обладает первый пик). О соотношении $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ можно судить по относительной интенсивности полос поглощения при 1050 и 380 нм по формуле

$$\frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}^{3+}} = \frac{0,133(E_{1050} - 0,036)}{E_{380} - 0,036},$$

где E — экстинкция ($E = -\lg D$) [3]. В стеклах исследуемого состава это отношение составляет 0,14 – 0,15, что определяется временем варки.

Оптические свойства стекол после вторичной термообработки. В процессе вторичной термообработки при 500 – 600 °С образцы изменяли окраску и становились полупрозрачными. При этом они приобретали дихроизм, имея красную окраску в проходящем и зеленую — в отраженном свете (рис. 2).

В отличие от истинного дихроизма, который достигим в стеклах лишь при наличии в них определенным образом ориентированных наночастиц эллиптической формы, наблюдаемый

Таблица 1. Состав стекол по данным ИСП-АЭС, ИСП-МС

Table 1. Glass composition determined by ICP-AES, ICP-MS

Номер образца	Состав стекла, % масс. или ppm (для Ag, Au)							Мольное отношение Ag:Au
	Макрокомпоненты			Микрокомпоненты				
	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Ag	Au	
1	14,9	7,2	74,9	1,65	0,29	257	22	21,3:1
2	14,0	7,6	75,5	1,63	0,18	226	32	12,9:1

нами оптический спектр не зависит от плоскости поляризации света (рис. 3).

Образование наночастиц. Фазовые изменения в образцах при вторичной термообработке можно условно разделить на три последовательные стадии: образование наночастиц, фазовое разделение, кристаллизация в каплях второй стеклофазы.

Образующиеся при нагревании образцов наночастицы формируют отдельную подсистему внутри стеклофазы. Скорость ее образования определяется вязкостью стекла, которая понижается в присутствии ионов железа (III). Находясь в тетраэдрическом окружении атомов кислорода, они ослабляют связи между отдельными силикатными группировками. Так, уже при введении в 78,7 г SiO_2 1,6 г оксида Fe_2O_3 температура ликвидуса в бинарной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ понижается примерно на 10 °С. При введении такого же количества железа в SiO_2 в виде FeO температура плавления понижается на 23 °С (в силу большей ионности связи железа (II) с концевыми атомами кислорода). С другой стороны, железо, присутствующее в стекле одновременно в двух степенях окисления, выступает в роли восстановителя, что ускоряет процесс образования отдельных атомов и кластеров золота, являющихся зародышами наночастиц. Их образование подтверждается появлением (15 мин при 600 °С) небольшого симметричного пика плазмонного резонанса при 415 – 420 нм, который при дальнейшей термообработке уширяется, его интенсивность растет, а максимум претерпевает слабый батохромный сдвиг (табл. 2). В образце 1 он приобретает характер широкой асимметричной полосы с максимумом поглощения в интервале 420 – 460 нм.

При этом в красной области появляется дополнительный пик, который при увеличении времени выдержки последовательно смещается вправо с 560 до 590 нм. Это соответствует последовательному вытягиванию наночастиц во время вторичной термообработки. В образце 2, напротив, широкий «горб» плазмона находится при 440 – 510 нм, а дополнительный пик появляется в синей области при 400 – 410 нм. Это соответствует сжатию эллипса вдоль одной из осей. Таким образом, в образцах 1 и 2 присутствуют наночастицы эллиптической формы, причем геометрия эллипса определяется соотношением золота и серебра. Образование в образцах 1 и 2 частиц в виде различных типов сфероидов, возможно, определяется соотношением золота и серебра в стекле, которое различается в них практически в два раза. При большем отношении Ag/Au образуются сфероиды вытянутой формы, а при меньшем — сплюснутые.

Рост наночастиц условно может быть описан как процесс псевдопервого порядка: $m = kt$, где m — это масса образующейся новой фазы, а k — константа скорости. Серебро медленнее выделяется из стеклофазы, чем золото, поэтому ядро наночастицы растет быстрее, чем ее оболочка. Сначала образуются наночастицы, обогащенные серебром, а с течением времени соотношение $\text{Ag}:\text{Au}$ стремится к предельному значению, определяемому скоростями осаждения золота и серебра на поверхности наночастицы (1,35 в стекле 1 и 1,45 в стекле 2).

Размеры наночастиц рассчитывали из оптических спектров по теории Ми методом компьютерного моделирования. Величину диэлектрической проницаемости наночастицы находили, ис-

Таблица 2. Спектральные характеристики и рассчитанные размеры наночастиц в образцах 1 и 2 с различным временем вторичной термообработки

Table 2. Spectral characteristics and calculated radii of nanoparticles in samples 1 and 2 after heat treatment

Номер образца в серии	Время, мин	Максиму- мы плаз- мона, нм	Оси эллипса ядра (Au) r_1, r_2, r_3 , нм	Радиус оболочки r_2 (Ag), нм	Количество Ag (x) в час- тице Ag_xAu	Координаты цвета в CIE-Lab			RGB
						L	a	b	
Образец 1									
1	30	471	7,0, 7,0, 7,0	1,8	1,00	82,8676	−3,7666	87,2709	230 206 0
2	60	495, 555	7,7, 7,7, 14,8	2,5	1,05	52,7652	37,1125	34,9122	193 98 68
3	240	505, 647	8,1, 8,1, 17,6	3,3	1,35	49,4828	1,4905	74,03	139 115 0
Образец 2									
1	15	416	3,8, 3,8, 3,8	1,5	1,12	97,1487	−2,0609	2,5141	245 248 242
2	30	429	4,6, 4,6, 4,6	2,1	1,35	88,5254	−11,2795	36,7776	226 227 151
3	60	447	5,4, 5,4, 5,4	2,9	1,25	78,8124	6,1077	93,9378	243 188 0
4	120	399, 465	6,7, 6,7, 5,8	3,0	1,38	91,1693	−9,8934	36,1196	236 233 160
5	180	400, 482	10,7, 10,7, 6,6	3,1	1,46	78,9146	14,9032	41,7294	245 184 118
6	240	405, 475	11,3, 11,3, 7,0	3,3	1,45	33,085	41,4055	34,989	143 43 24
7	300	402, 480	11,7, 11,7, 7,2	3,4	1,44	27,2244	32,5399	13,0383	112 40 46

пользуя модель Друде – Зоммерфельда. На языке программирования C++ была составлена программа, которая для заданных диэлектрических проницаемостей ядра и оболочки наночастицы рассчитывала спектр. Полученный спектр сравнивали с экспериментальным и подбирали радиусы наночастиц, соответствующие экспериментальным данным. Для этой цели экспериментальный спектр разделяли на гауссовы компоненты, выделяли из него гауссовы компоненты плазмона. Из положения максимума плазмонного пика определяли β -соотношение объемов ядра и частицы, а из высоты гауссовой компоненты — радиус.

Увеличение температуры приводит к батохромному смещению пика плазмонного резонанса, широкая асимметричная полоса с максимумом при 650 – 700 нм заходит в ближнюю ИК-область. Это соответствует образованию небольшого числа крупных асимметричных наночастиц. Первоначально наблюдающиеся пики при 400 – 500 нм в процессе термообработки постепенно исчезают, что говорит о растворении более мелких частиц и их перекристаллизации в более крупные. Так, образец 2 после нагревания в течение одного часа при 700 °C содержит наночастицы с $r_1 = r_2 = 12,4$ нм, $r_3 = 8,1$ нм, $r_{Ag} = 3,5$ нм и соотношением Ag:Au = 1,35. Постепенно стекло приобретает слабую фиолетовую окраску, возрастает доля рассеянного света. При последующем нагревании размер наночастиц увеличивается, достигая 50 – 100 нм.

Наночастицы, возникающие в результате термообработки, служат центрами образования новой фазы, имеющей вид каплевидных включений различной формы. Процесс фазового разделения сопровождается потерей стеклом прозрачности за счет диффузного отражения на границе раздела фаз, имеющих различную диэлектрическую проницаемость. Именно стекла, содержащие несферические наночастицы Ag – Au и одновременно являющиеся двухфазными, имеют различную окраску в проходящем и отраженном свете, т.е. обладают дихроизмом. Отсутствие поляризационного дихроизма при наличии в стеклах наночастиц несферической формы объясняется их произвольной ориентацией в пространстве. Чтобы соориентировать наночастицы вдоль одного направления, необходимо проводить их синтез в электрическом поле с большой напряженностью, которое может быть генерировано фемтосекундным лазером. Такая задача в данной работе не ставилась.

Красная или красно-коричневая окраска в проходящем свете вызвана поглощением энергии наночастицами, а зеленая окраска в отраженном свете — рассеянием на границе раздела фаз. Само по себе диффузное отражение окраски не

создает, она возникает в результате взаимодействия отраженного света с ионами железа, находящимися в стеклофазе. Так как основная часть светового потока рассеивается из поверхностного слоя небольшой толщины порядка свободного пробега фотонов, окраска рассеянного света вызвана именно ионами железа, а не наночастицами, концентрация которых в поверхностном слое стекла недостаточна для окрашивания рассеянного света. Именно вблизи поверхности образца, которую также можно рассматривать как дефект, фазовое разделение протекает наиболее интенсивно. Это приводит к тому, что наночастицы, находящиеся в приповерхностном слое, оказываются теми зародышами, на которых формируется новая фаза, что не позволяет им увеличиваться в размерах и играть заметную роль в поглощении света. Зеленый цвет возникает как результат наложения полос поглощения ионов железа (II) и (III), а также релеевского рассеяния на каплях второй стеклофазы. Температурный контроль позволяет видоизменять форму и размер наночастиц, тем самым изменяя окраску стекла в проходящем свете. Именно поэтому спектры пропускания образцов 1 и 2 с различным соотношением Ag:Au и различной термической предысторией различаются, в то время как их спектры отражения выглядят одинаково. Так, образец 1 после вторичной термообработки продолжительностью 2 – 4 ч имеет в проходящем свете красно-коричневую окраску, вызванную наличием двух полос пропускания — в сине-зеленой (550 – 600 нм) и красно-оранжевой (750 нм) областях. Он поглощает практически весь синий и фиолетовый свет с длиной волны менее 500 нм и часть светового потока в желто-оранжевой (600 – 700 нм) области спектра. Продолжительное нагревание при более высокой температуре (25 ч при 650 °C) сильно изменяет спектр пропускания, смещая его максимум в оранжево-красную область. В проходящем свете образец приобретает коричневую окраску. Стекло 2 пропускает красные, оранжевые, желтые лучи, а также часть фиолетовых. Это приводит к оранжево-красной окраске в проходящем свете.

Положение максимумов в спектре отражения не зависит от термической предыстории образца и от содержания в нем наночастиц. Интенсивность отражения определяется условиями вторичной термообработки. Таким образом, для возникновения оптического дихроизма требуется одновременное наличие в стекле фазового разделения, ионного красителя в стеклофазе и наночастиц. Наибольший эффект проявляется в том случае, когда фазовое разделение имеет место не во всем объеме, а во внешнем поверхностном слое. Именно этого, по-видимому, и добивались древние мастера в процессе вторичной термооб-

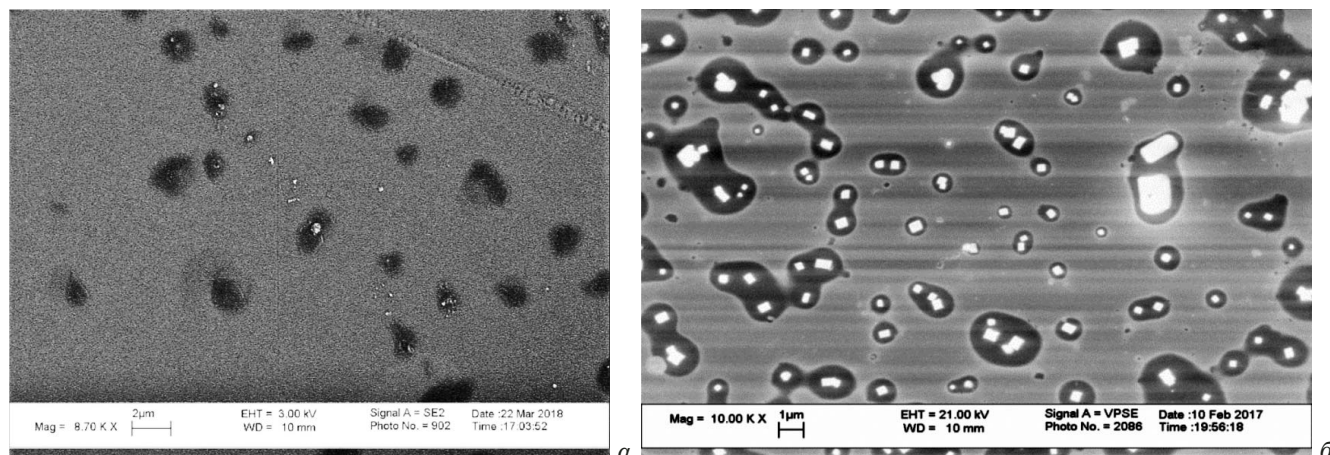


Рис. 4. Микрофотографии образца 1 после вторичной термообработки: *a* — 600 °C, 4,5 ч; *b* — 600 °C, 6 ч

Fig. 4. SEM images of sample 1 after secondary heat treatment: *a* — 600°C, 4.5 h; *b* — 600°C, 6 h

работки уже извлеченной из формы заготовки для кубка Ликурга, которую разогревали в устье печи.

Состав и форма наночастиц определяют только окраску в отраженном свете, но никак не влияют на сам дихроизм.

Рассмотрим условия, необходимые для возникновения фазового разделения в NCS-системе, состав которой соответствует области вблизи предела несмешиваемости. Оно имеет место лишь при одновременном введении золота, серебра, оксида железа и оксида фосфора, т.е. минимального набора микрокомпонентов, перечисленных выше. В результате получается двухфазная система, состоящая из каплевидных включений выделившейся стеклофазы в силикатную матрицу. Размер этих включений по данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) — 0,5 – 2 мкм (рис. 4, *a*).

Капли оказываются более твердыми, чем основная стеклофаза. При пробоподготовке образца для микроскопии как методом шлифовки стекла, так и травлением плавиковой кислотой, они остаются на его поверхности, придавая ей характерный бугристый нанорельеф.

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) определено повышенное содержание оксида кремния в каплевидных включениях по сравнению с основной стеклофазой. Это согласуется с литературными данными о метастабильной ликвации в NCS-системе в области, богатой SiO_2 , что сопровождается выделением обогащенного кремнеземом стекла.

Дальнейшее выдерживание образца при 600 °C приводит к кристаллизации кварца в каплях второй стеклофазы (рис. 4, *b*, подтверждено РФА).

Важную роль в фазовом разделении играет железо. Из литературы известно, что введение

0,5 % мол. оксида железа (III) в двойную систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ понижает T_c примерно на 25 °C [2]. Исследование влияния третьего компонента на фазовое разделение в бинарных системах показывает, что оксиды железа расширяют области расслаивания. На микроуровне это объясняется сильным взаимодействием катиона с кислородом, когда основное количество атомов кислорода окружает катион железа, удаляясь от атома кремния. Это приводит к тому, что образуются области, обогащенные железом, и области, обогащенные кремнием, т.е. жидкость расслаивается. Показано, что введение в систему веществ, уменьшающих количество концевых атомов кислорода (P_2O_5), приводит к понижению конфигурационной энтропии и, как следствие, к повышению температуры плавления и верхней температуры фазового разделения. Если добавка (Al_2O_3 , Fe_2O_3) уменьшает количество концевых атомов кислорода, ее введение понижает эти температуры, тем самым облегчая фазовое разделение. Обе температуры (T_L — температура ликвидуса и T_M — температура несмешиваемости) в первом приближении меняются сходным образом: $\Delta T_M = \Delta T_L$ [4]. Качественно факт расслаивания подтверждает и наличие широкой области ликвации в бинарной системе $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. При введении в систему $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ с тем же мольным отношением, что в стеклах серии 6, оксида железа (III) поверхность ликвидуса понижается, что соответствует уменьшению T_M , т.е. понижению свободной энергии образования новой фазы.

Добавка фосфата кальция также способствует фазовому разделению. С одной стороны, фосфаты являются классическими глушителями, и в этом смысле добавка фосфата кальция в шихту вполне объяснима. В то же время создаваемая в стекле концентрация фосфата в пересчете на оксид фосфора составляет всего 0,1 %. Фазовое

разделение в NCS-системе с выделением фосфатной фазы наступает при замещении 2 % и более SiO_2 на аналогичное количество P_2O_5 [5]. Роль фосфатных группировок сводится к увеличению неоднородности системы на микроуровне, т.е. на уровне отдельных кластеров, что постепенно проявляется на макроуровне в виде фазового разделения [6]. С этим связано использование добавки фосфатов при производстве стеклокерамических материалов [7]. По данным ЭДС капли второй стеклофазы содержат увеличенное количество фосфора и кремния, а также натрия. Введение фосфата, таким образом, благоприятствует процессу фазового разделения путем понижения свободной энергии поверхности капель новой фазы.

Хотя серебро входит в состав наночастиц и, соответственно, влияет на окраску стекол в проходящем свете, его роль в системе оказывается более сложной. Так, в отсутствие ионов серебра фазовое разделение не происходит. Это говорит о том, что часть серебра остается в стеклофазе и влияет на процесс образования капель новой фазы. Аналогичное действие серебра было обнаружено и в системе $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{--NaNbO}_3$, где кристаллизация ниобата натрия $\text{Na}_{13}\text{Nb}_{35}\text{O}_{94}$ происходила только в присутствии ионов серебра [8]. Важно, что авторы не фиксируют плазмонный пик серебра, что исключает участие наночастиц в образовании новой фазы. Образованию кристаллов предшествовало образование капель стеклофазы размером 100 нм с повышенным содержанием ниобия и натрия. Причину этого авторы видят в большей подвижности ионов серебра по сравнению с ионами натрия. Действительно, ионы серебра, присутствующие в стеклах в линейном окружении $[\text{O--Ag--O}]$ (по данным спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS) расстояние Ag--O в стекле $\text{Na}_2\text{O--Al}_2\text{O}_3\text{--Ag}_2\text{O}$ составляет 2,07 Å [9]), менее прочно связывают фрагменты кремне-кислородного каркаса, что приводит к локальному понижению вязкости на границе отдельных кластеров $[\text{O--SiO}_3\text{Ag}]$, возрастанию скорости диффузии и понижению свободной энергии поверхности. Это обеспечивает контроль ионами серебра процесса фазового разделения.

Заключение

Таким образом, фазовое разделение в изученных нами условиях возможно только при одно-

временном введении четырех микродобавок: оксида железа (III), фосфата кальция, соединений золота и серебра. Данный факт можно рассматривать как проявление синергизма, так как использование каждой из добавок в отдельности даже в десятикратном количестве не приводит к образованию капель новой фазы. В основе его лежит поверхностная сегрегация, происходящая через образование монослоя или отдельных кластеров. Как известно [10], это облегчает гетерогенное зародышеобразование в стеклофазе и ускоряет фазовое разделение. Аналогичные явления описаны в патенте США [11], однако состав микродобавок в нем не указан.

ЛИТЕРАТУРА (REFERENCES)

1. **Romero M., Rincon J. Ma., Acosta A.** Effect of iron oxide content on the crystallization of a diopside glass-ceramic glaze / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 2. P. 883 – 890. DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00395-8.
2. **Jeoung J. -S., Poisl W. H., Weinberg M., et al.** Effect of oxidation state of iron on phase separation in sodium silicate glasses / *J. Am. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 84. N 8. P. 1859 – 1864. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00927.x.
3. **Jebesen Marwedel H., Brückner R. (Hrsg.).** Glastechnische Fabrikationsfehler. Pathologische Ausnahmezustände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung, eine Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie und Praxis. — Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag, 1980. — 623 s.
4. **Tomozawa M., Obara R. A.** Effect of minor third components on metastable immiscibility boundaries of binary glasses / *J. Am. Ceram. Soc.* 1973. Vol. 56. N 3. P. 3378 – 3381. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1973.tb12690.x.
5. **Commons C. H.** Past and present practice and theory of opaque glass / *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1948. Vol. 27. N 9. P. 337 – 344.
6. **Sitarz M., Szumera M.** Crystallization of silico-phosphate glasses / *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. Vol. 91. P. 255 – 260. DOI: 10.1007/s10973-007-8374-3.
7. **Abdel-Halmeed S. A. M., Marzouk M. A., Farag M. M.** Effect of P_2O_5 and MnO_2 on crystallization of magnetic glass ceramics / *J. Adv. Res.* 2014. Vol. 5. N 5. P. 543 – 550. DOI: 10.1016/j.jare.2013.07.001.
8. **Smogor H., Cardinal T., Jubera V., et al.** Effect of silver on phase separation and crystallization of niobium oxide containing glasses / *J. Solid State Chem.* 2009. Vol. 182. P. 1351 – 1358. DOI: 10.1016/j.jssc.2009.02.028.
9. **Inman J. M., Houde-Walter S. N., Greaves G. N., et al.** Structural characterisation of silver ion exchange in aluminosilicate glasses / *Jpn. J. Appl. Phys.* 1993. Vol. 32. P. 667 – 669. DOI: 10.1016/JJAPS.32S2.667.
10. **Weyl W. A.** Structure of subsurface layers and their role in glass technology / *J. Non-Cryst. Solids.* 1975. Vol. 19. P. 1 – 25. DOI: 10.1016/0022-3093(75)90066-6.
11. **Bogaerts M., Godet St.** Phase-separated soda-lime silica glass. US Patent 8,853,109 B2, Oct. 7, 2014.