



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ДЕПАРТАМЕНТ ПО ФИЗИКОМАТЕМАТИЧНИ И ТЕХНИЧЕСКИ

НАУКИ

КАТЕДРА „ФИЗИКА”

инж. Даря Младенова Илиева

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

ХЕТЕРОГЕННИ СТРУКТУРИ В НЕТРАДИЦИОННИ

БОРАТНИ СЪЖЛА

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

„Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални
материали”

Научни ръководители: доц. д-р инж. Елена Кашчиева
проф. дхн Янко Димитриев

Научно жури:

1. проф. д-р инж. Пламен Петков
2. доц. д-р Ивайло Гугов
3. проф. дхн Янко Димитриев
4. проф. д-р инж. Александър Караманов
5. проф. дхн Мариана Митева

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 108 страници и съдържа 70 фигури и 9 таблици. Цитирани са 342 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на катедра „Физика”, състояло се на 15. 03. 2012.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 9. VII от 14.00 часа в зала 439, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувалите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

УВОД

Изучаването на структурата на аморфните материали и различните видове нееднородности в тях има важно познавателно значение за развитието на съвременните представи за кондензираната материя. Типичен пример в това отношение представляват боратните стъкла, в които се откриват различни нано и микро нееднородности, свързани до голяма степен със специфичната структура на чистия стъкловиден B_2O_3 (с- B_2O_3). При изследване на свойствата и възможностите за приложение на тези стъкла е от съществено значение детайлното познаване на тяхната микрохетерогенна структура. През последните години се наблюдава повишен интерес към нетрадиционни стъкла и стъклокристални материали с участието на MoO_3 , поради специфичните им оптични и електрични свойства, както и към боросиликатните стъкла, съдържащи MoO_3 с приложение при имобилизация на радиоактивни отпадъци. В някои от тези материали са установени специфични процеси на микроагрегация и кристализация, което ни мотивира да продължим изследванията върху микроструктурата на подобни обекти.

Обект на изследване в настоящата дисертация са нетрадиционни боратни системи, в които се проследява тенденцията към макро и микроразслояване. Избрана е поредица от трикомпонентни системи от вида B_2O_3 - MoO_3 - M_nO_m , където M_nO_m е оксид на преходен елемент ($M_nO_m = CuO, WO_3, MnO, CoO, Fe_2O_3$), както и бинарни и многокомпонентни боратни системи с участието на TeO_2 , GeO_2 и оксиди на преходни елементи. Определени са областите на течнофазово разслояване, морфологията и структурата на микрохетерогенните образувания в зависимост от състава, условията на охлаждане и режима на термично третиране.

Основните цели на дисертационния труд са:

- да се изследва тенденцията към течнофазово разслояване в трикомпонентните системи B_2O_3 - MoO_3 - M_nO_m , ($M_nO_m = CuO, WO_3, MnO, CoO, Fe_2O_3$);
- да се проследи формирането на микрохетерогенни структури в многокомпонентни системи с участието на няколко мрежообразувателя (B_2O_3 , TeO_2 и GeO_2) и оксиди на преходни метали (CoO , NiO , V_2O_5 и др.);
- да се определи морфологията на микрохетерогенните образувания и влиянието на състава и условията на синтез;
- да се предложи механизъм, по който протича разслояването в боратни системи с участието на оксиди на преходни метали.

1. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Въз основа на литературния обзор са направени следните изводи:

1. В науката за кондензираното състояние се развива самостоятелно направление, свързано с изследване на структурата и свойствата на стъкловидните материали, което се базира на изучаването на нано и микроразмерни нехомогенности в тях. Съществен принос в това отношение имат приоритетните изследвания на Zarzycki и школата на Порай-Кошиц, проведени през шейсетте години на 20 век. Направените от тях обобщения продължават да бъдат актуални.

2. Структурата на $\text{s-B}_2\text{O}_3$ е обект на дългогодишни изследвания. В богатата кристалохимия на кристалните борати и на боратните стъкла, са определени основните структурни единици BO_3 , BO_4 и B_3O_6 , както и суперструктурни единици на тяхна основа (диборати, триборати, пентаборати). Установено е, че тяхното формиране и трансформиране зависи съществено от вида на втория компонент. Разработени са различни компютърни модели за мрежата на $\text{s-B}_2\text{O}_3$, но въпросът за количественото съотношение между BO_3 и B_3O_6 групите в аморфната структура остава дискуссионен.

3. С помощта на ТЕМ е доказано наличието на няколко типа нехомогенности в боратните стъкла: фоновая структура (2 - 3 nm), типична за $\text{s-B}_2\text{O}_3$; хетерогенности във вид на добре оформени сферични образувания (10 – 20 nm) и техни агрегати (100 – 200 nm).

4. Разработени са термодинамични, кинетични и кристалохимични модели за разслояването в стъклата (Порай-Кошиц, Аверьянов, Vogel, Kan и Charls, Warren и Pincus, Levin и Block, Галахов, Tomozava, Варшал). Доказано е наличието на стабилно и метастабилно разслояване в бинарни боратни системи от типа $\text{B}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$), $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MO}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}$), $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, Bi_2O_3 , PbO , TeO_2 , V_2O_5 , GeO_2 , MnO и др. Липсва обаче систематично изследване на нееднородностите в боратни стъкла, което отчита едновременно приноса на различните фактори за тяхната поява и развитие.

5. Натрупаният дългогодишен опит в катедрите „Физика” и “Технология на силикатите” върху изследванията на микронееднородната структура на стъклата е използван за дефиниране на основните насоки на експериментите и решаването на конкретни задачи в настоящата дисертация.

2. МЕТОДИКА НА ЕКСПЕРИМЕНТА.

За получаване на изходните състави са използвани химически чисти H_3BO_3 , MoO_3 , CuO , Mn_2O_5 , WO_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , TeO_2 , GeO_2 , V_2O_5 . Компонентите са претеглени на аналитична везна за 5g шихта и са хомогенизирани в ахатов хапан. В зависимост от състава, шихтите са стопени при температури между 900-1200°C за 20 min в платинови,

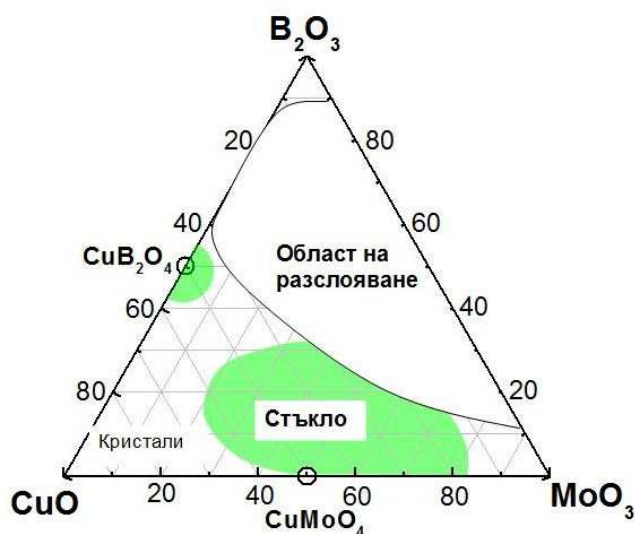
порцеланови или корундови тигли. Използвана е лабораторна силитова пещ и въздушна среда. След изваждането им от пещта, стопилките са охладени по два начина: бавно охлаждане на въздух, като са оставени да застинат в самия тигел или им е приложена висока скорост на охлаждане чрез ролкова охладителна техника (10^4 - 10^5 K/s). В резултат от визуалното характеризирание и данните от изследванията с помощта на подбраните методи за анализ са определени областите на стъклообразуване, ликвация и кристализация в избраните системи. Образците са изследвани с помощта на рентгенофазов анализ – РФА (DRON – 3, Θ от 7 до 37 deg и Philips APT-15, 2Θ от 10 до 80 дифрактометри с Cu-K α лъчение), ДТА (STA PT1600, LINSEIS), ИЧ спектроскопия в KBr таблетки (Nikolet-320 FTIR спектрометър), XPS (ESCALAB – MK I I, VG Scientific), TEM (EM-400, Philips), като е приложен метода на C+Pt реплика CEM, (JEOL, JEM-200, CX и SEM 525, Philips) от прясно отчупени повърхности и полирани образци и електронно-сондов микроанализ (ECMA) на полирани и покрити с въглероден филм образци (JEOL, Superprobe 733 и EDAX 9900).

Данните от РФА са интерпретирани на основата на базата данни от информационната система JCPDS–ICDD, PCPDFWIN, Version 2.2, June 2001. Анализът на експерименталните резултати от TEM наблюденията и класификацията на различните видове нееднородности в стъклата са направени на основата на методичния подход, развит от Кашчиева и колектив [E. Kashchieva, 1985, 1994, 1995]. Анализът на ИЧ спектрите е извършен в рамките на модела за вибрациите на изолирани групи с локална точкова симетрия, разработен от Nakamoto [Nakamoto, 1997]. Вибрациите на боратните структурни единици са интерпретирани в съответствие с резултатите от изследванията на Kamitsos и колектив [J. Kamitsos, 1990, 1993, 2001]. За вибрациите на молибдатните структурни групи е използвана информацията от изследванията на Йорданова и колектив [R. Yordanova, 1994, 1998, 2009]. Поради високата хигроскопичност на повечето от изследваните състави, във всички експерименти с TEM и ИЧ е проследена склонността към хидратация (образуване на борна киселина).

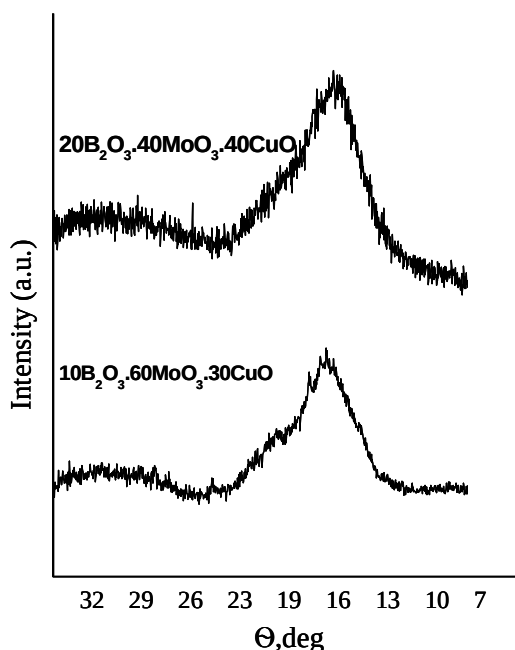
3. ФАЗООБРАЗУВАНЕ И МИКРОСТРУКТУРИ В СИСТЕМАТА B_2O_3 – MoO_3 – CuO .

Стъкла са получени в две области от състави (фиг. 1). Първата област е разположена в близост до страната MoO_3 - CuO и обхваща състави с участие на B_2O_3 до 20 мол. %, между 25 и 80 мол. % MoO_3 и между 20 и 75 мол. % CuO . Стъклата в тази област са получени при високи скорости на охлаждане и могат да се класифицират като молибдатни аморфни материали. На фигура 2 са показани дифрактограмите на две

типични стъкла от тази област. Във втората област на стъклообразуване, която е в близост до страната $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, а съдържанието на MoO_3 е под 5 мол. %, се получават стъкла при ниски скорости на охлаждане.



Фигура 1. Области на стъклообразуване и течно-фазово разслояване в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CuO}$



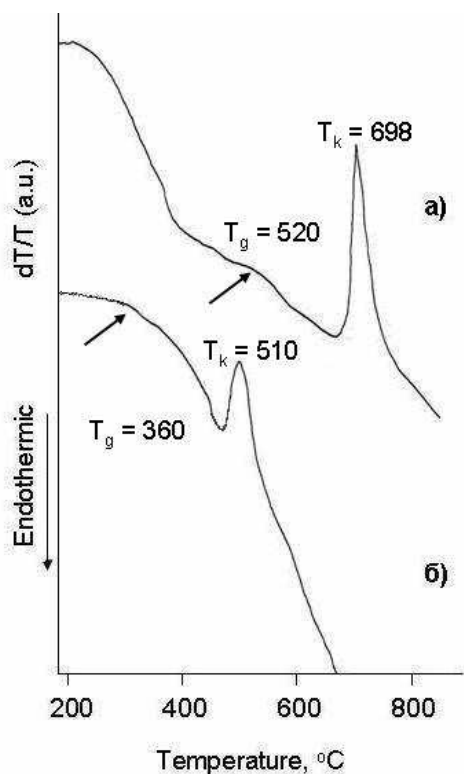
Фигура 2. Дифрактограми на образци от първата област на стъклообразуване в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CuO}$.

Широката област на метастабилна ликвация в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ и областта на стабилна ликвация в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ оказват влияние върху трикомпонентната система и голяма част от съставите ѝ попадат в област на течнофазово разслояване. Образците от трикомпонентната система не са хигроскопични. В състави, съдържащи до 50 мол. % B_2O_3 , не се регистрира присъствие на

H_3BO_3 . РФА показва характерните за фазите CuMoO_4 , $\text{Cu}_6\text{Mo}_4\text{O}_{15}$, и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ междуплоскостни разстояния. При състави, съдържащи повече от 70 мол. % MoO_3 , кристализира MoO_3 . В образци със съдържание на CuO над 40 мол. %, основната кристална фаза е Cu_2O .

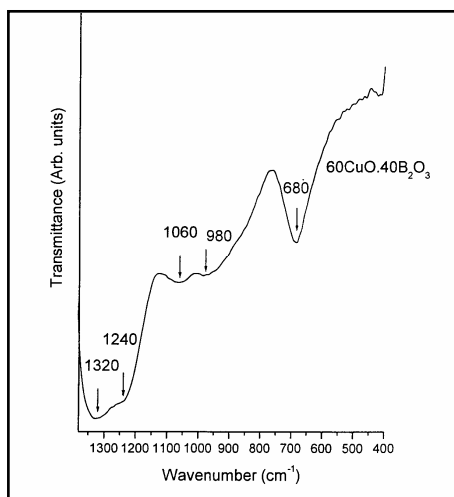
Резултатите от ДТА на избрани стъклотвидни образци със състави $20\text{B}_2\text{O}_3.40\text{CuO}.40\text{MoO}_3$ и $50\text{B}_2\text{O}_3.50\text{CuO}$ са представени на фигура 3. Наблюдава се характерният за стъклата ход на ДТА-кривите: ендоефект, който предшества

екзоефекта на кристализация. Температурите на застъкляване - T_g и кристализация - T_k на образца със състав $50\text{B}_2\text{O}_3.50\text{CuO}$ са по-високи от тези на трикомпонентното стъкло, от което може да се предположи, че добавянето на MoO_3 в системата понижава температурата на стъклообразуване.



Фигура 3. ДТА на стъкла със състави: а) 50B₂O₃.50CuO; б) 20B₂O₃.40CuO.40MoO₃

към вибрациите на асоциирани BO₃ единици. Намаляването на интензитета на ивиците при 1280 - 1230 cm⁻¹ и 1380 - 1360 cm⁻¹ с увеличаване на съдържанието на CuO означава, че нараства количеството на изолираните BO₃ единици. Ивиците при 850 - 780 cm⁻¹, които отсъстват в спектъра на бинарното стъкло 60CuO.40 B₂O₃, но са характерни за тройните



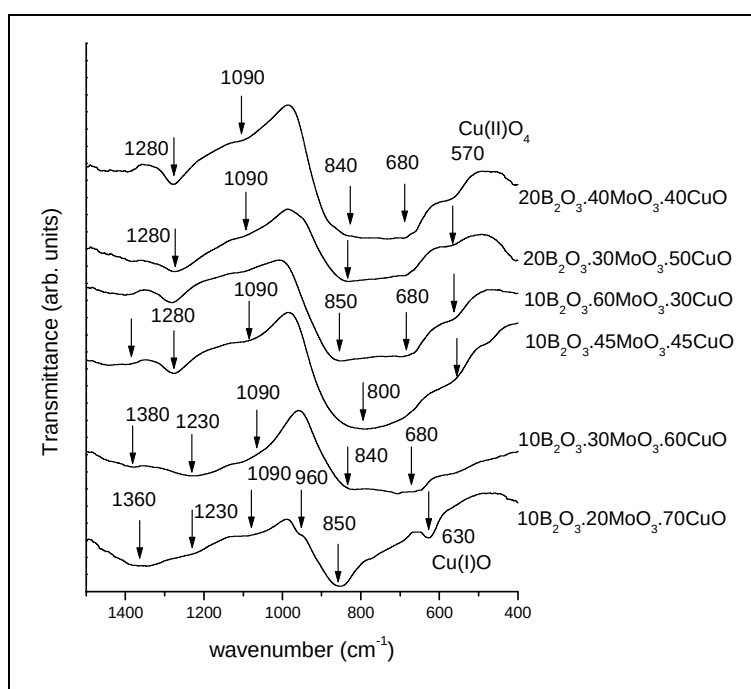
Фигура 4. ИЧ спектър на стъкло със състав 60B₂O₃.40CuO.

В ИЧ спектъра на бинарно стъкло със състав 60B₂O₃.40CuO се откриват ивици над 1100 cm⁻¹, свързани с вибрациите на BO₃ групите (фиг. 4). Ивицата при 980 cm⁻¹ се отнася към вибрациите на BO₄ групите, а тази при 680 cm⁻¹ - към вибрациите на Cu-O групите. От тройната система са избрани състави с ниско съдържание на B₂O₃, разположени в първата област на стъклообразуване, извън областта на течнофазово разслояване. Абсорбционните ивици при тях са в три области: 1400 – 1000 cm⁻¹, 1000 – 650 cm⁻¹ и 650 – 500 cm⁻¹. Ивиците около 1280 - 1360 cm⁻¹ се дължат на вибрациите на BO₃ групите. Според представените ИЧ спектри (фиг. 5), MoO₃ и CuO не стимулират образуването на BO₄ групи, тъй като липсват ивици в областта 1050 – 930 cm⁻¹, а ивиците в областта 1360 – 1100 cm⁻¹ се отнасят

към вибрациите на асоциирани BO₃ единици. Намаляването на интензитета на ивиците при 1280 - 1230 cm⁻¹ и 1380 - 1360 cm⁻¹ с увеличаване на съдържанието на CuO означава, че нараства количеството на изолираните BO₃ единици. Ивиците при 850 - 780 cm⁻¹, които отсъстват в спектъра на бинарното стъкло 60CuO.40 B₂O₃, но са характерни за тройните състави, могат да се свържат с вибрациите на молибдатните MoO₄ групи. В спектъра на състави, съдържащи между 40 и 60 мол. % CuO, се наблюдават ивици при 570 и 680 cm⁻¹, които се дължат на вибрациите на Cu – O връзки. Най-вероятно ивицата около 570 cm⁻¹ се дължи на комплекси, съдържащи Cu²⁺, а тези около 630 – 680 cm⁻¹ - на вибрациите на Cu¹⁺ комплекси. В спектъра на образец, съдържащ около 70 мол. % CuO, изчезва ивицата при 570 cm⁻¹, което може да се разглежда като указание за преобладаващо количество Cu¹⁺–O комплекси. Въз основа на посочените данни от ИЧ спектралния анализ

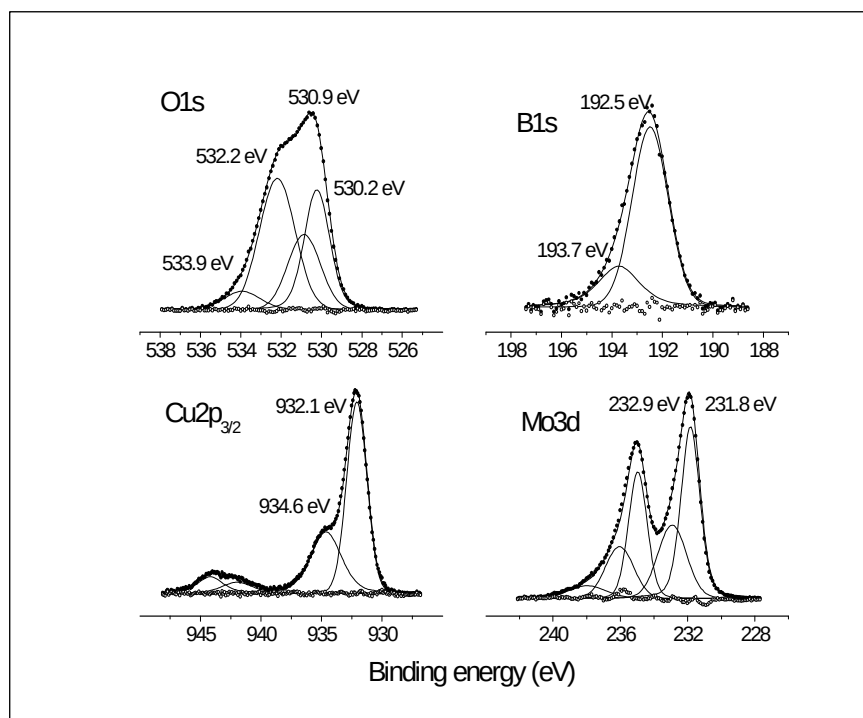
може да се предположи, че в широк концентрационен интервал преходните метални йони

не трансформират бороксолните пръстени B_3O_6 до BO_4 групи и те се запазват. От своя страна наличието на BO_3 и B_3O_6 групи води до клъстериране и фазово разслояване. Когато съдържанието на B_2O_3 в стопилката е под 20 мол. %, се формират изолирани или асоциирани BO_3 групи. Те са разпределени случайно в мрежата и хомогенността на аморфните образци нараства. Тенденцията към кристализация на тези състави рязко нараства, защото във формиране на мрежата взимат участие главно изолирани MeO_n групи (CuO_4 , MoO_4 , BO_3). По тази причина за получаването на стъкла са необходими по-високи скорости на охлаждане на стопилката.



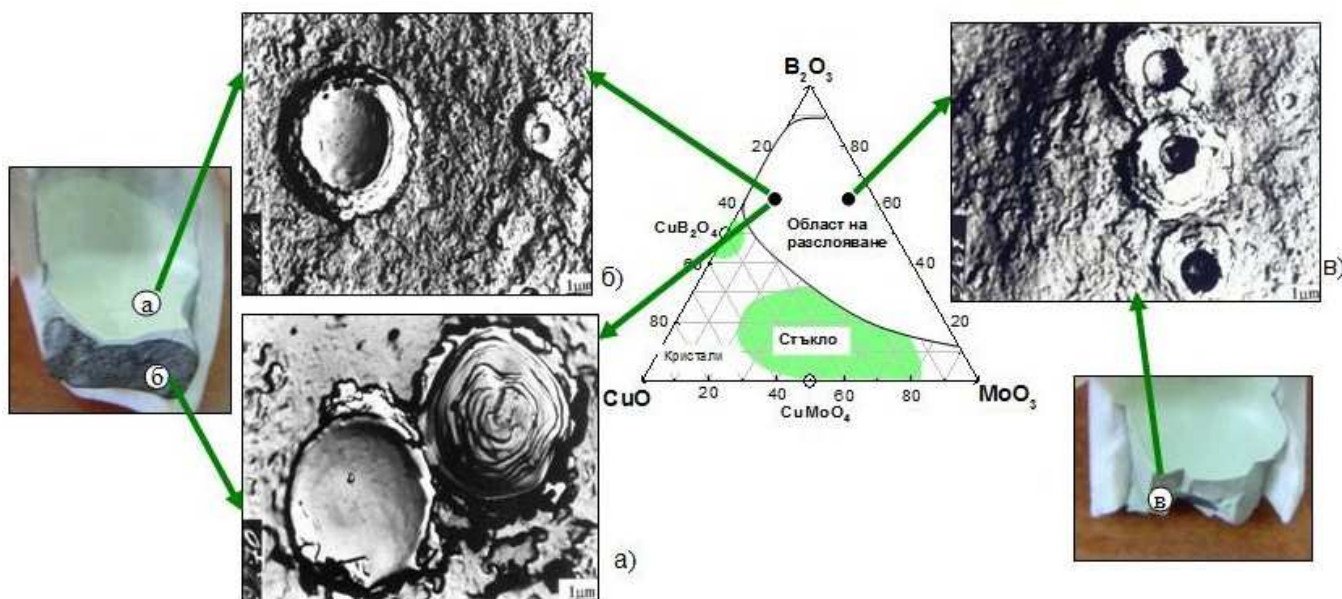
Фигура 5. ИЧ спектри на стъкла в системата B_2O_3 - MoO_3 - CuO

Допълнителна важна информация за изграждането на аморфната мрежа и мостовите връзки се получава от XPS анализа (фиг. 6) и специално от O 1s спектъра. В него свързващата енергия при 532.2 eV, по аналогия с изследванията в други боратни системи, може да се свърже с наличието на мостови кислородни атоми, които участват във връзките B-O-B. Енергията при 530.9 eV може да се отнесе към кислородните йони от Mo-O-Mo връзките, а тази при 530.2 eV - към Cu-O-Cu връзки. Няма достатъчно доказателства за формирането на смесени връзки от типа B-O-Mo. Рамото при 533.9 eV най-вероятно се дължи на присъствието на хидроксилни групи. Позициите на пиковите, отговарящи на свързващата енергия на медните йони при 932.1 eV и 934.6 eV в спектъра $Cu2p_{3/2}$, се отнасят съответно към Cu^{1+} и Cu^{2+} .



Фигура 6. Свързваща енергия на спектрите O1s, B1s, Cu2p_{3/2} и Mo3d за аморфен образец със състав 10B₂O₃.30MoO₃.60CuO

На фигура 7 са показани ТЕМ микрографиите на избрани образци, в които при протичане на течно фазово разслояване се формират микрохетерогенни структури с разнообразна морфология. Състав 60B₂O₃.30CuO.10MoO₃, който е типичен за изследваната система, след бавно охлаждане на стопилката, се разслоява на два несмесващи се макрослоя. В образец със състав 60B₂O₃.10CuO.30MoO₃, разположен близо до страната B₂O₃ - MoO₃,

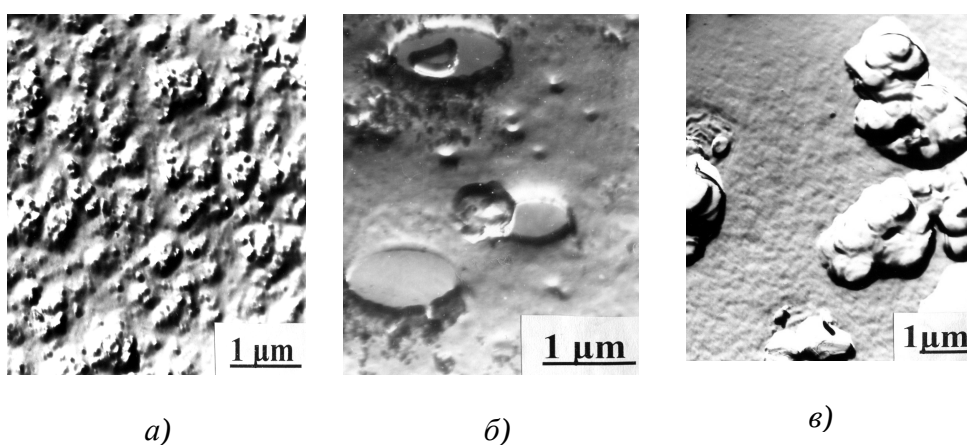


Фигура 7. ТЕМ микрографии на бавно охлаждени образци със състави:

- а) 60B₂O₃.10MoO₃.30CuO - горен слой; б) 60B₂O₃.10MoO₃.30CuO – долен слой;
в) 60B₂O₃.30MoO₃.10CuO

след преохлаждане до стайна температура не се наблюдава макроразслояване (фиг. 7 в), но визуално той е непрозрачен, поради протичане на микроликвационни процеси. Капковидните и по-сложните микроструктури са свързани с многостепенно разслояване в процеса на непрекъснатото охлаждане на стопилките, което е причина за появата на няколко микрофази. В някои от изследваните образци микроструктурата е по-сложна и се образуват обвивки около капките. Причината за появата на тази структура е смесването на две различни области на стабилно течно-фазово разслояване и метастабилно в трикомпонентните състави.

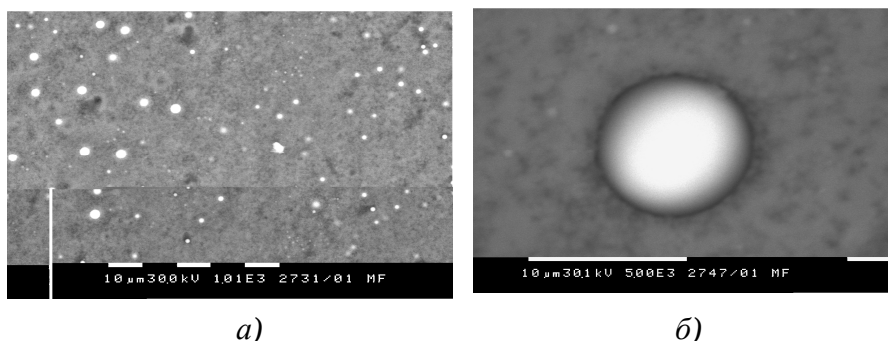
Във всички изследвани системи бяха проведени експерименти за установяване на разслояването в състави, разположени до B_2O_3 (1 - 5 мол. % M_nO_m). В системата B_2O_3 -CuO



Фигура 8. ТЕМ микрографии на образци със състави:

а) $99B_2O_3.1CuO$; б) $95B_2O_3.5CuO$ – горен слой; в) $95B_2O_3.5CuO$ – долен слой

се наблюдава метастабилно разслояване още при добавянето на 1 мол. % CuO. Микрохетерогенните структури са равномерно разпределени в кородиралата боратна матрица (фиг. 8 а). При 5 мол. % CuO се проявява стабилно разслояване на два макрослоя, във всеки от които е протекла метастабилна ликвация. Горният слой е светло зелен и представлява боратна матрица с ликвационни капки с размери над $1\mu m$ (фиг. 8 б и 9 а, б),



Фигура 9. СЕМ микрографии на горния слой на образец със състав $95B_2O_3.5CuO$

които според данните от ЕСМА, са богати на CuO. Долният слой е черен (фиг. 8 в), а наблюденията на прясно отчупена повърхност на образци, съдържащи 1 и 5 мол. % CuO,

показват разлика в микроструктурата на матриците (фиг. 8), като с повишаване съдържанието на CuO корозионната устойчивост нараства.

4. ФАЗООБРАЗУВАНЕ И МИКРОСТРУКТУРИ В СИСТЕМАТА $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--WO}_3$.

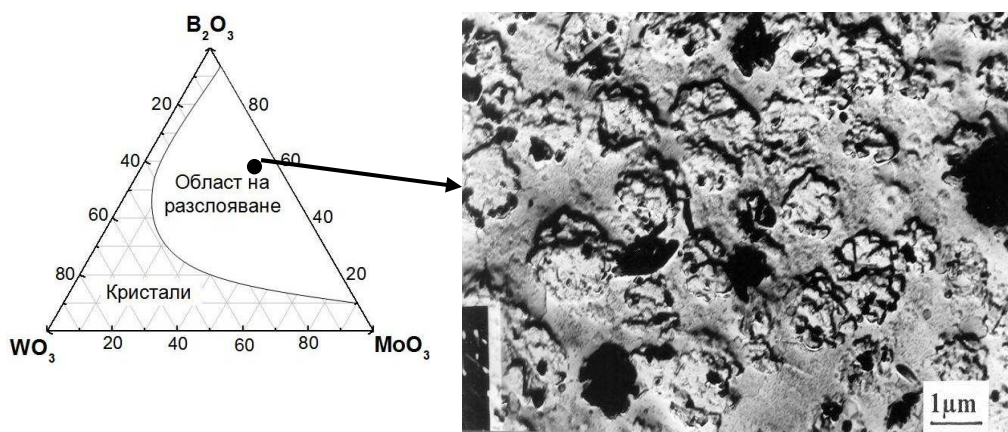


Фигура 10. Област на разслояване в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--WO}_3$

Широката област на разслояване в трикомпонентната система $\text{B}_2\text{O}_3\text{--WO}_3\text{--MoO}_3$, определена при бавно охлаждане на стопилките (фиг. 10), е разположена до страната $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ и обхваща състави, съдържащи до 40 - 50 мол. % WO_3 . Визуално е установено, че извън тази област не се получават аморфни образци при високи скорости на охлаждане, дори при състави,

съдържащи 70 мол. % B_2O_3 . Стопилките на всички състави извън областта на разслояване кристализират под формата на тъмно зелени кристали и са силно хигроскопични.

Рентгенографските изследвания (представени в дисертационния труд) показват, че пиковите, които са характерни за междуплоскостните разстояния на WO_3 , са слабо отместени от еталонните стойности, което се дължи на образуването на твърди разтвори между WO_3 и MoO_3 . Откриват се характерните междуплоскостни разстояния за фазите θ и



Фигура 11. ТЕМ микрография на бавно охладен образец със състав $60\text{B}_2\text{O}_3.30\text{MoO}_3.10\text{WO}_3$

ζ с вероятен състав съответно $W_{0.4}Mo_{0.6}O_3$, $W_{0.53}Mo_{0.47}O_3$, както и H_3BO_3 . В нито един от образците не се наблюдава формирането на аморфна фаза без наличие на кристали.

ИЧ спектралният анализ показва висока степен на хигроскопичност на образците. В спектрите на всички изследвани състави се наблюдават характерните ивици на H_3BO_3 при $1470 - 1200\text{ cm}^{-1}$, $780 - 790\text{ cm}^{-1}$ и $650 - 550\text{ cm}^{-1}$. Увеличаването на съдържанието на B_2O_3 води до рязко повишаване на интензитета на всички ивици. Очакваните ивици, съответстващи на WO_4 и MoO_4 структурни единици около 800 cm^{-1} , се припокриват с тези на борната киселина, поради което интерпретацията на спектрите е затруднена.

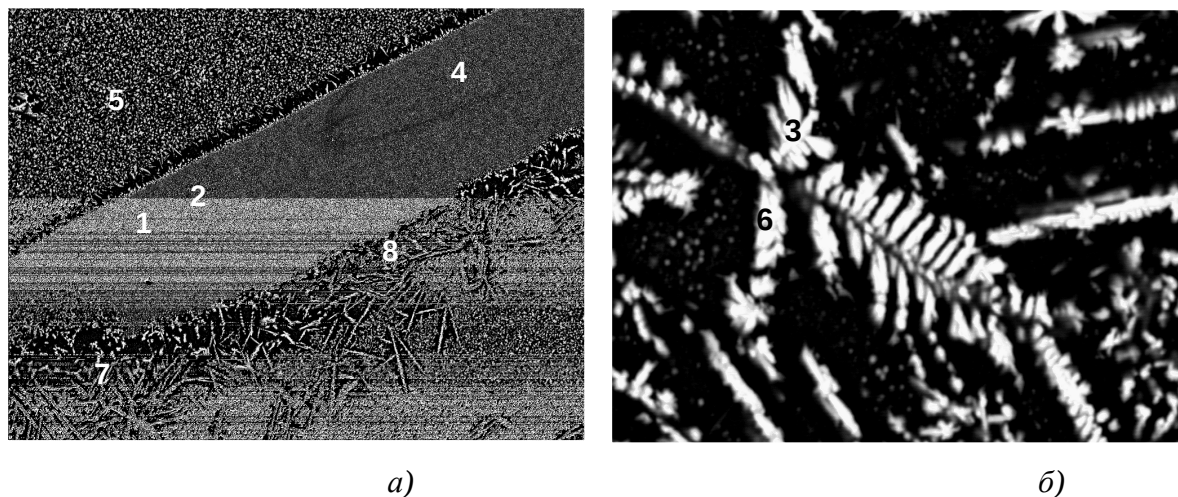
ТЕМ наблюденията на всички образци от системата показват силно кородирани матрици с кристални включения (фиг. 11). Данните от СЕМ анализа на избрани тройни състави са представени на фигури 12 а, б и 13 а, б. Наблюдават се няколко взаимнопроникващи се фази, съставът на които според ЕСМА, е обобщен в Таблица 1.

Таблица 1. Данни от ЕСМА на образци със състави $80B_2O_3.10MoO_3.10WO_3$ и $40B_2O_3.30MoO_3.30WO_3$.

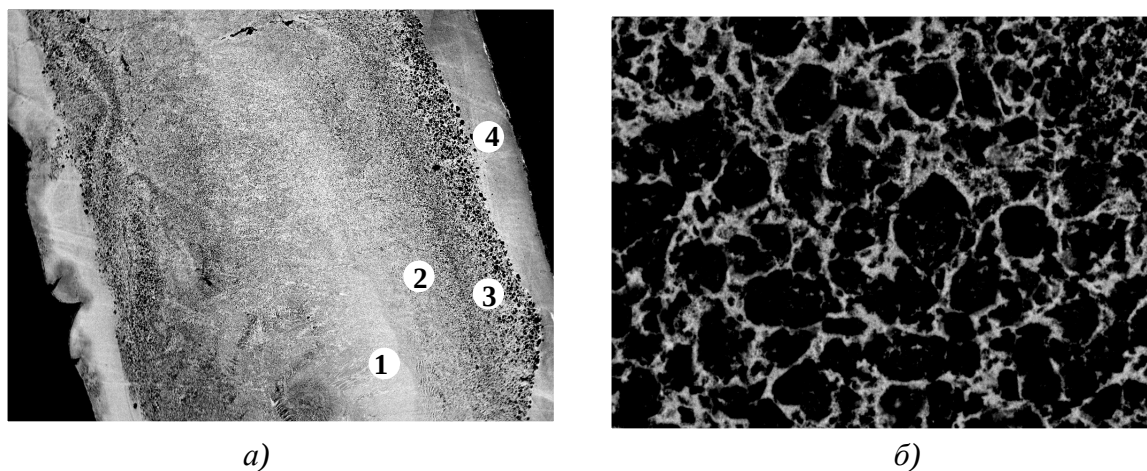
Номинален състав на образец, mol%	ЕСМА					
$80B_2O_3.10MoO_3.10WO_3$	B_2O_3		MoO_3		WO_3	
	тегл.	мол. %	тегл.	мол.	тегл.	мол. %
	%		%	%	%	
P 1	59	35	21	25	20	40
P 2	62	38	19	24	19	38
P 3	13	5	11	8	76	88
P 4	58	34	21	25	21	41
P 5	72	48	13	18	15	34
P 6	27	12	33	29	40	59
P 7	65	41	16	21	18	38
P 8	76	53	11	17	13	30
$40B_2O_3.30MoO_3.30WO_3$						
P 1	23	9	28	24	49	67
P 2	40	19	23	22	37	59
P 3	58	32	15	17	27	51
P 4	22	9	30	26	48	65

Вътрешният финокристален слой на образец със състав $80B_2O_3.10WO_3.10MoO_3$ (фиг. 12) съдържа 35 мол. % B_2O_3 (P 1, P 2, P 4 – таблица 1). Той е покрит със слой, който съдържа основно микрокристали от WO_3 (88 мол. % - P 3, P 6), диспергирани в аморфна

боратна матрица (48-53 мол. % B_2O_3 , Р 5, Р 7, Р 8). В централната част и близо до повърхността на образец със състав $40B_2O_3.30WO_3.30MoO_3$ (фиг. 13), доминиращ е WO_3 (65 - 67 мол. %, Р 1, Р 4). Между двата слоя се открива спинодална микрохетерогенна структура, в която съдържанието на B_2O_3 е в интервал 19-32 мол. % (Р 2, Р 3).



Фигура 12. СЕМ микрографии на бавно охладен образец със състав $80B_2O_3.10MoO_3.10WO_3$: а) $\times 360$; б) $\times 3600$



Фигура 13. СЕМ микрографии на бавно охладен образец със състав $40B_2O_3.30MoO_3.30WO_3$ а) $\times 60$; б) $\times 1500$

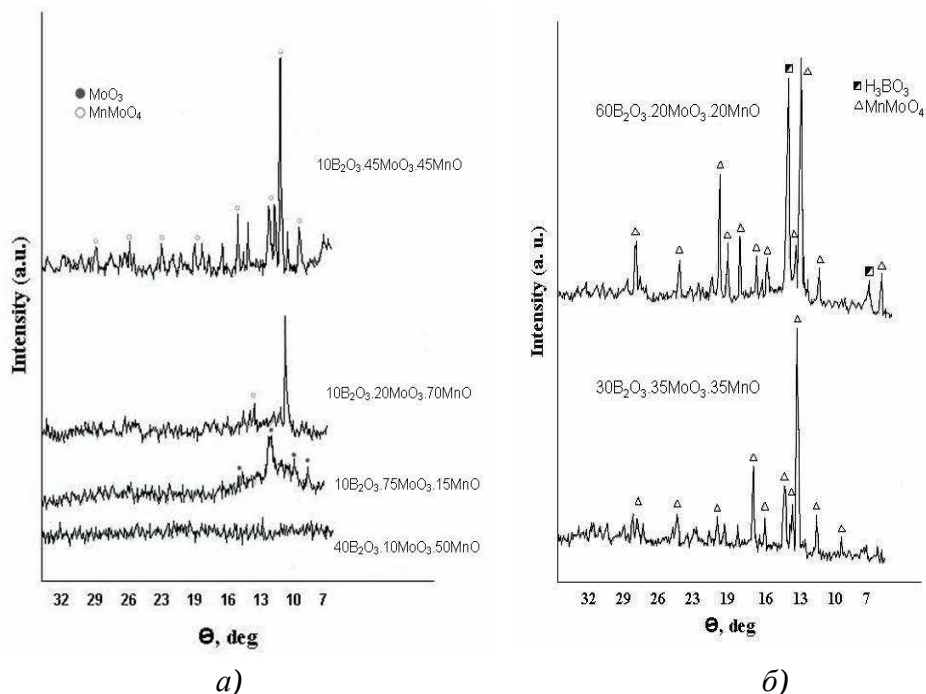
5. ФАЗООБРАЗУВАНЕ И МИКРОСТРУКТУРИ В СИСТЕМАТА $B_2O_3-MoO_3-MnO$.

В системата $B_2O_3-MoO_3-MnO$ (фиг. 14) са установени две области на стъклообразуване. По-голямата, получена при ниски скорости на охлаждане, е разположена до страната B_2O_3-MnO и включва състави, съдържащи MoO_3 до 45 мол.%, 35 - 70 мол.% MnO и B_2O_3 - от 15 до 65 мол. %. Втората област на стъклообразуване,



Фигура 14. Области на стъклообразуване и разслояване в системата B_2O_3 - MoO_3 - MnO

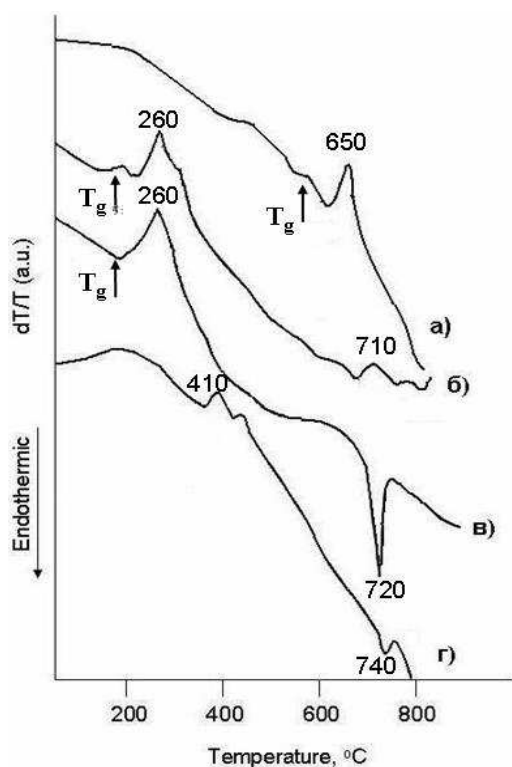
трикомпонентната система. В голяма част от образците се наблюдава макро ликвация и се формират два слоя: тъмнокафяв, богат на MnO с по-малко съдържание на MoO_3 и светло кафяв слой, богат на B_2O_3 . Образците в системата, съдържащи B_2O_3 до 50 мол. %, не са хигроскопични.



Фигура 15. Дифрактограми на образци от системата B_2O_3 - MoO_3 - MnO

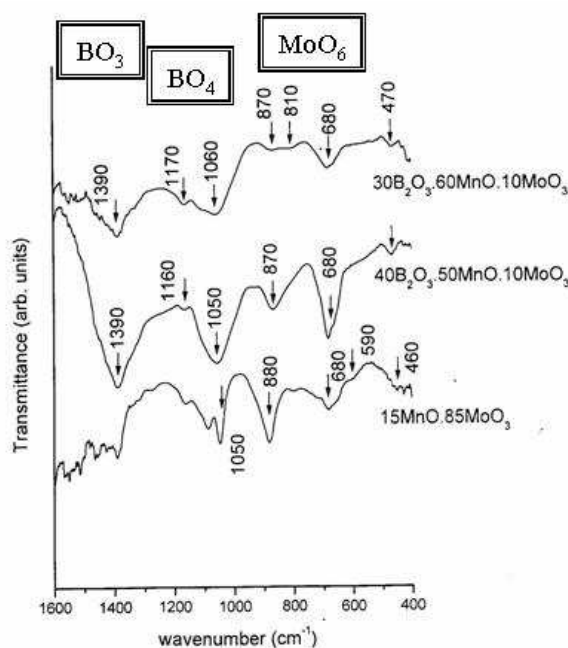
Според РФА (фиг. 15) основната фаза, която кристализира в системата B_2O_3 - MnO - MoO_3 , е $MnMoO_4$. В състави със съдържание на B_2O_3 над 60 мол. % се регистрира и борна киселина. Върху дифрактограмите на образци от областите на стъклообразуване се

наблюдава характерното аморфно хало, а в образците от по-малката област на стъклообразуване при бързо охлаждане, кристализира малко количество MoO_3 .



Фигура 16. ДТА на стъкла със състави:

- а) $20\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.70\text{MnO}$
- б) $40\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.50\text{MnO}$;
- в) $5\text{B}_2\text{O}_3.75\text{MoO}_3.20\text{MnO}$;
- г) $80\text{MoO}_3.20\text{MnO}$



Фигура 17. ИЧ спектри на стъкла от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-MnO}$

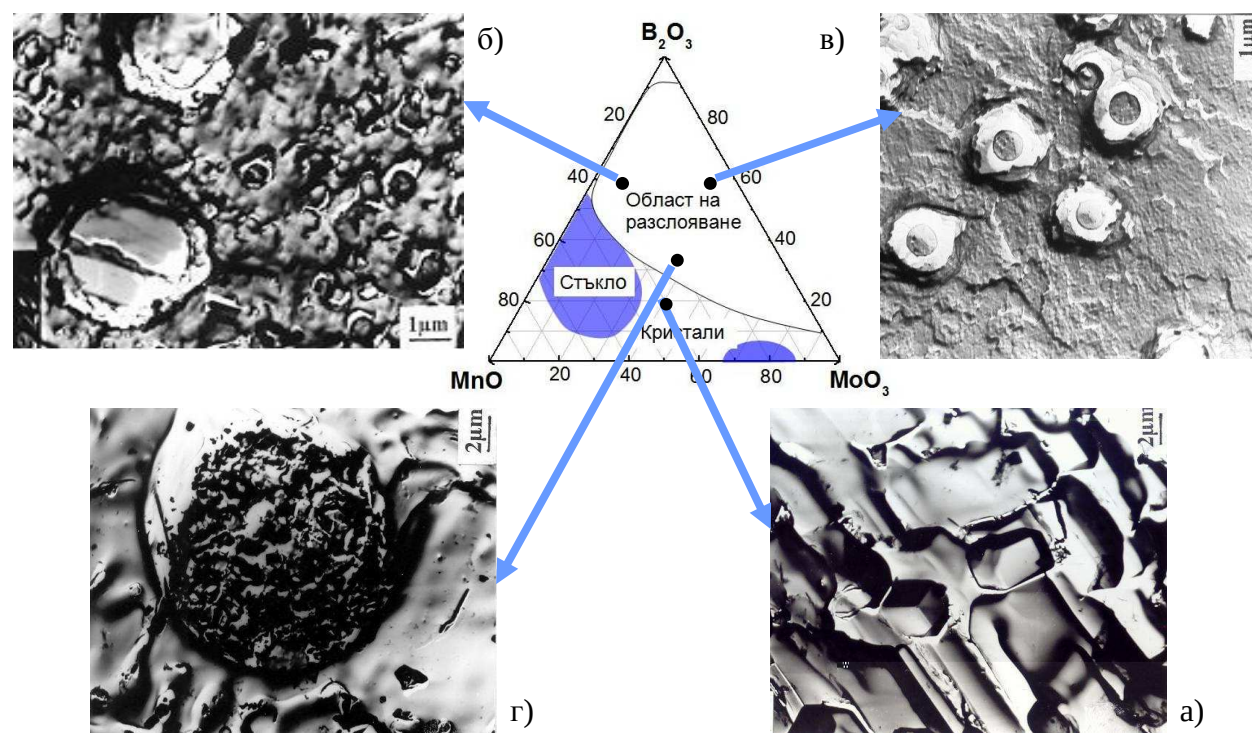
Върху ДТА кривите на бавно охладен образец със състав $20\text{B}_2\text{O}_3.70\text{MnO}.10\text{MoO}_3$, който визуално е стъкловиден, се регистрира температура на омекване T_g около 580°C и екзотермичен ефект на кристализация при 650°C (фиг. 16 а). Според данните от РФА (фиг. 15 а), бавно охладеният образец със състав $40\text{B}_2\text{O}_3.50\text{MnO}.10\text{MoO}_3$ от по-широката област на стъклообразуване до страната $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MnO}$, е аморфен. Неговата температура на омекване T_g е около 205°C , а температурата на кристализация е 260°C . Около 710°C се наблюдава и втори пик на кристализация. Стъкло със състав $5\text{B}_2\text{O}_3.75\text{MoO}_3.20\text{MnO}$ от тясната област на стъклообразуване до страната MnO-MoO_3 , показва същия ход на кривата на ДТА: T_g около 205°C , T_k - около 260°C и на топене - при 720°C (фиг. 16 в). Този образец е получен при висока скорост на охлаждане.

В закален бинарен образец със състав $20\text{MnO}.80\text{MoO}_3$ от същата област, който визуално е стъкловиден (фиг. 16 г), се наблюдават два екзотермични ефекта на кристализация около 410 и 460°C и на топене при 740°C .

В ИЧ спектрите на стъкла от разглежданата система (фиг. 17) ивиците при $1390 - 1170\text{ cm}^{-1}$ се отнасят към вибрациите на BO_3 групите. Възможно е формирането на суперструктурни единици, съдържащи BO_4 групи. В интервала $980 - 1050\text{ cm}^{-1}$ се проявят вибрациите на BO_4 единиците, които в съчетание с BO_3

групите (ивиците при $1390 - 1100 \text{ cm}^{-1}$) участват във формирането на суперструктурни единици. Ивиците в областта $870 - 810 \text{ cm}^{-1}$ могат да се отнесат към вибрациите на изолирани MoO_4 групи. В тази област от спектъра се наблюдават ивици и при отсъствие на V_2O_3 . В спектъра на бинарния образец със състав $15\text{MnO} \cdot 85\text{MoO}_3$ интензитетът на ивицата, която се свързва с участието на молибдатни групи, се повишава и се измества към по-високи вълнови числа около 880 cm^{-1} . Това може да се свърже с образуването на MoO_6 комплекси. Нараства и интензитетът на ивицата при 1050 cm^{-1} , което може да се отнесе към вибрациите на изолирани $\text{Mo}=\text{O}$ групи в MoO_6 октаедри. Между $610 - 570 \text{ cm}^{-1}$ са ивиците, които отговарят на вибрациите на ръбово свързани MnO_6 комплекси. Такива обаче не се откриват върху спектъра, което означава, че MnO_6 октаедрите са свързани връх с връх.

С помощта на ТЕМ маблюдения са регистрирани микрохетерогенни образувания с различна морфология, което е резултат на фазово разслояване, протекло в силно неравновесни условия на охлаждане (фиг. 18). В повечето случаи е установено



Фигура 18. ТЕМ микрографии на бавно охладени образци със състави:

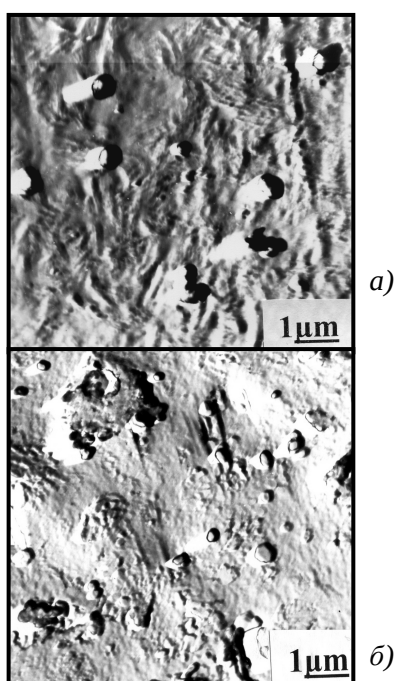
а) $20\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{MoO}_3 \cdot 40\text{MnO}$; б) $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{MoO}_3 \cdot 10\text{MnO}$ - горен слой;

в) $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot 30\text{MnO}$; г) $30\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 35\text{MoO}_3 \cdot 35\text{MnO}$

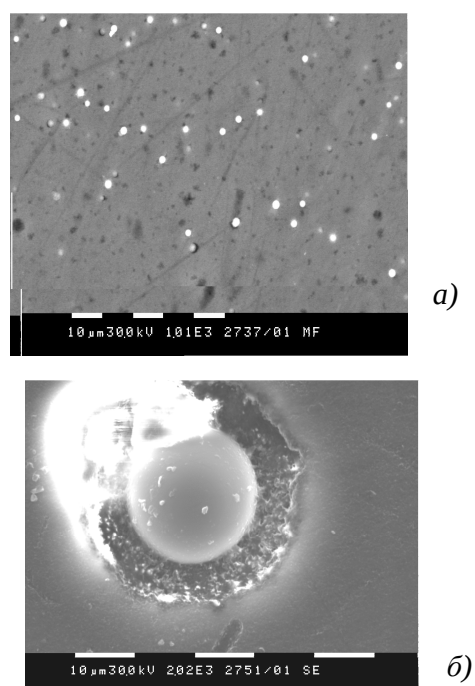
едновременното присъствие на няколко различни микрофази, които са получени в резултат от многостепен процес на разслояване, което беше отбелязано и за състави от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CuO}$. В структурата на някои образци от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-MnO}$ се наблюдават обвивки около капките. Според данните от РФА (фиг. 15 б),

кристалите, които се образуват в процеса на преохлаждане на състави извън областите на стъклообразуване, принадлежат основно на фазата MnMoO_4 . Морфологията на кристалите е показана на фигура 18 а).

Микроразслояване в бинарни състави, съдържащи 1 и 5 мол. % MnO са показани на фигура 19 а) и б). В преохладената стопилка на бинарен състав $95\text{B}_2\text{O}_3.5\text{MnO}$ се образуват два макрослоя. Долният слой е хомогенно черно стъкло, а горният има морфология, подобна на тази на състав, съдържащ 1 мол. % MnO . СЕМ наблюденията, проведени върху горния слой на образец със състав $95\text{B}_2\text{O}_3.5\text{MnO}$, показват разпределението на капките в обема на слоя (фиг. 20 а). В някои от тях при по-голямо увеличение се открива формирането на обвивка, която е силно кородирала (фиг 20 б). Според данните от ЕСМА, капките са богати на манган.



Фигура 19. ТЕМ микрографии на стъкла със състави:
а) $99\text{B}_2\text{O}_3.1\text{MnO}$; б) $95\text{B}_2\text{O}_3.5\text{MnO}$ – горен слой



Фигура 20. СЕМ микрографии на образец със състав $95\text{B}_2\text{O}_3.5\text{MnO}$ - горен слой

6. ФАЗООБРАЗУВАНЕ И МИКРОСТРУКТУРИ В СИСТЕМАТА $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--CoO}$.

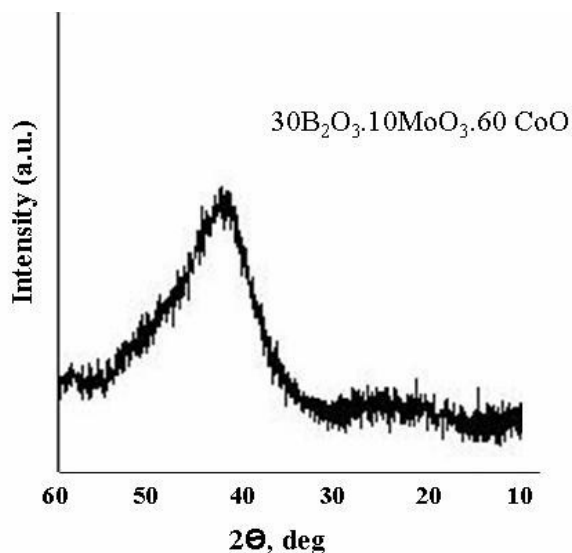
На фигура 21 са показани областите на стъклообразуване и разслояване в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--CoO}$. Две области на разслояване от бинарните системи, метастабилната от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ и стабилната от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, в трикомпонентната се превръщат в една обща област на течно-фазово разслояване. При ниски скорости на



Фигура 21. Области на стъклообразуване и разслояване в системата B_2O_3 - MoO_3 - CoO

H_3BO_3 и в състави, съдържащи над 60 мол. % B_2O_3 . Като илюстрация на аморфната структура е показана рентгенограмата на образец със състав $30B_2O_3.10MoO_3.60CoO$, който е от областта на стъклообразуване (фиг. 22).

ИЧ спектрите не са представени, поради невъзможност да бъдат разшифровани еднозначно. ТЕМ наблюденията на образци от изследваната система показват различни случаи на микрохетерогенна структура, свързани с протичане на метастабилно и стабилно разслояване и с кристализационни процеси. Проследена е промяната в микроструктурата



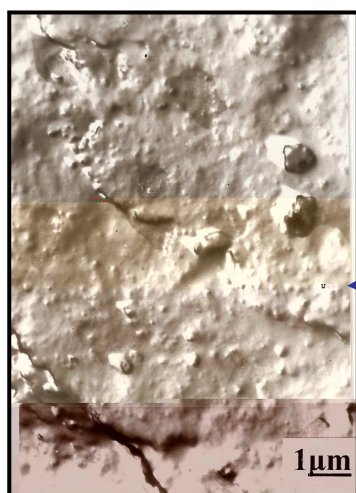
Фигура 22: Дифрактоограма на образец със състав $30B_2O_3.10MoO_3.60CoO$

на борна киселина (фиг. 24 а). Долният слой е аморфен, но в него са откриват капковидни образувания в резултат от метастабилното разслояване (фиг. 24 б). С намаляване съдържанието на B_2O_3 по линията на 10 мол. %

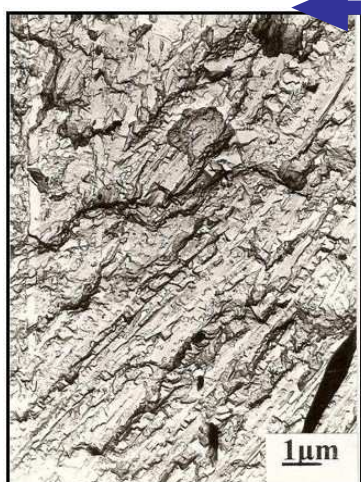
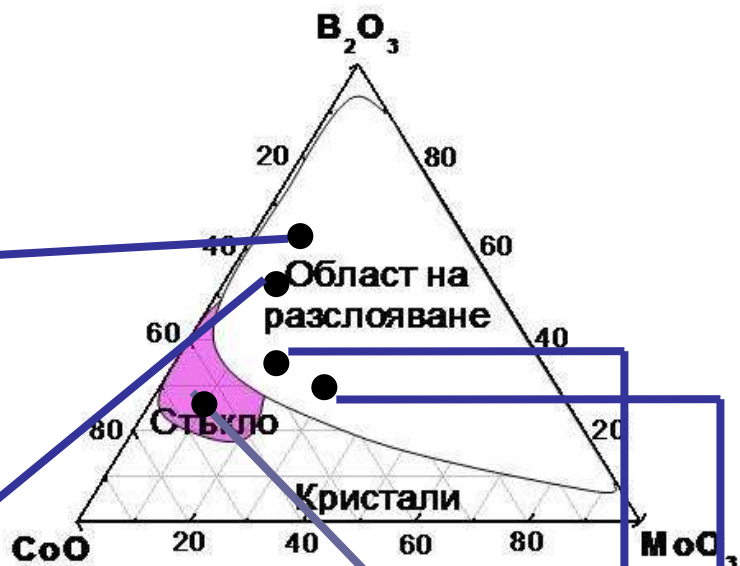
охлаждане стабилни стъкла се получават в състави, разположени близо до страната B_2O_3 - CoO , между 30-40 мол. % B_2O_3 и 50-70 мол. % CoO .

Данните от РФА на избрани образци (представени в дисертационния труд) показват, че основната фаза, която кристализира, е $CoMoO_4$. Не се откриват характерните междуплоскостни разстояния за

на образци с вариране на състава при постоянно съдържание на MoO_3 – 10 мол. %. В образец със състав $70B_2O_3.20CoO.10MoO_3$ се наблюдава макро ликвация и се формират два слоя. Горният слой (фиг. 23) представлява кородирала, аморфна боратна матрица с ликвационни стъкловидни капки, а долният - е стъкловиден. Образец със състав $60B_2O_3.30CoO.10MoO_3$ визуално също е разделен на два макрослоя. Горният слой е хидратирал със значителна корозия, поради отделянето



Фигура 33. ТЕМ микрография на бавно охладен образец със състав $70\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.20\text{CoO}$ – горен слой



а)

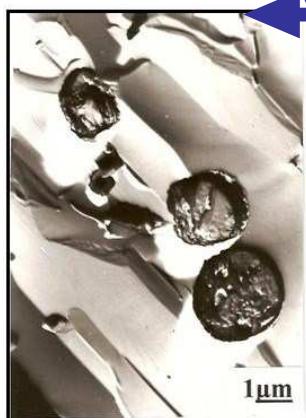


б)

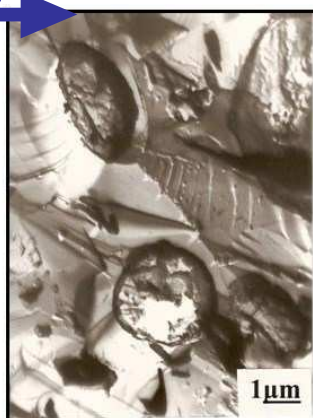


в)

Фигура 34. ТЕМ микрографии на: а) горен слой на образец със състав $60\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.30\text{CoO}$, б) долен слой; в) образец със състав $30\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.60\text{CoO}$



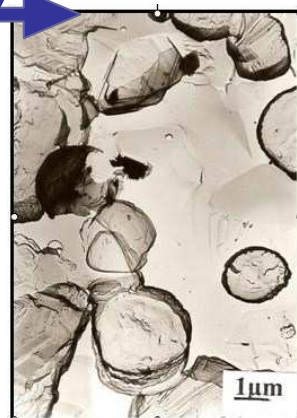
а)



б)



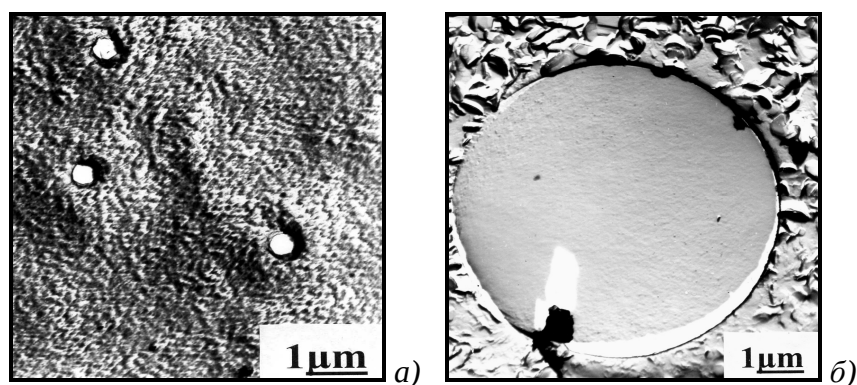
в)



г)

Фигура 35. ТЕМ микрографии на долен слой на образци със състави: а), б) $40\text{B}_2\text{O}_3.20\text{MoO}_3.40\text{CoO}$; в), г) $30\text{B}_2\text{O}_3.30\text{MoO}_3.40\text{CoO}$

MoO_3 се навлиза в областта на стъклообразуване. Визуално образците представляват хомогенни, черни стъкла. Микроструктурата на такъв образец със състав $30\text{B}_2\text{O}_3.60\text{CoO}.10\text{MoO}_3$ е представена на фигура 24 в). Аморфната матрица не е кородирала. Наблюдаваните нееднородности в този образец имат технологичен характер. Интересно е да се проследят микрохетерогенните структури в състави, близо до границата на разслояване. Макроскопски избраните образци са двуфазни. В долния слой на всеки от тях, който заема по-голям обем от образца, се наблюдава формирането на кристална матрица. В нея са диспергирани ликвационни капки, богати на B_2O_3 , за което се съди по характерната за него корозия (фиг. 25).



Фигура 26. ТЕМ микрографии на образци със състави:
а) $99\text{B}_2\text{O}_3.1\text{CoO}$; б) $95\text{B}_2\text{O}_3.5\text{CoO}$ – горен слой

В образци от системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CoO}$, съдържащи 1 мол. % CoO , се наблюдават капки с размери под $0.5\ \mu\text{m}$, които са резултат от метастабилна ликвация. Те са неравномерно диспергирани в хетерогенна матрица, която, според възприетата в предишни изследвания на колективна класификация, съответства на фоновата структура на $\text{s-B}_2\text{O}_3$ (фиг. 26 а). В образец, съдържащ 5 мол. % CoO се формират два макрослоя. Долният слой (черен на цвят) е хомогенен и аморфен. Матрицата на горния слой, който заема по-голяма част от обема на образца, е със силно кородирала структура, която се дължи на формирането на кристали от H_3BO_3 (фиг. 26 б). В нея се наблюдават стъкловидни капки с размер между 5 и $10\ \mu\text{m}$. Те се получават в резултат на незавършения процес на макро разслояване по време на охлаждане на стопилката.

7. ФАЗООБРАЗУВАНЕ И МИКРОСТРУКТУРИ В СИСТЕМАТА $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$.

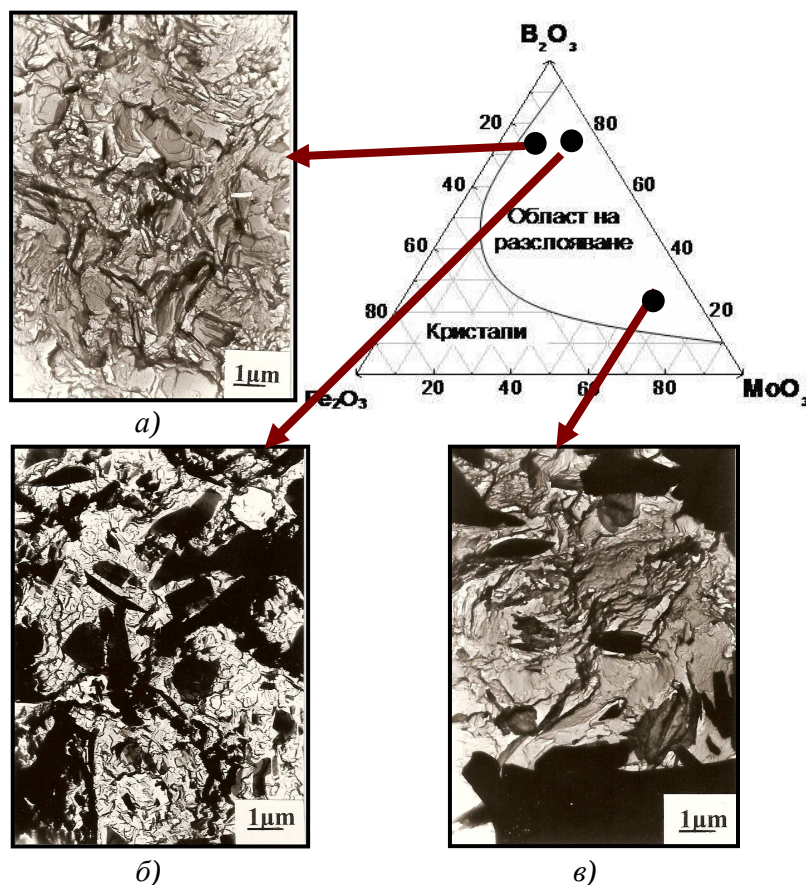
В системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ е установена широка област на ликвация (фиг. 27), която обхваща състави, съдържащи от 25 до 90 мол. % B_2O_3 и от 5 до 80 мол. % MoO_3 . С увеличаване съдържанието на Fe_2O_3 температурата на топене се повишава. Стъкла в системата не са получени. Данните от РФА (представени в дисертационния труд) на

образец със състав $70\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.20\text{Fe}_2\text{O}_3$ показват характерна кристализация на орторомбичен Fe_3BO_6 и голямо количество H_3BO_3 . В състави с високо съдържание на MoO_3 ($20\text{B}_2\text{O}_3.70\text{MoO}_3.10\text{Fe}_2\text{O}_3$) кристализира основно $\text{Fe}_3(\text{MoO}_4)_3$. В образец със състав $40\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.50\text{Fe}_2\text{O}_3$ не се регистрира присъствие на H_3BO_3 , но той е ликвидал на два слоя - горен, богат на B_2O_3 и долен, който е кристален с участие основно на Fe_2O_3 .



Фигура 27. Област на разслояване в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

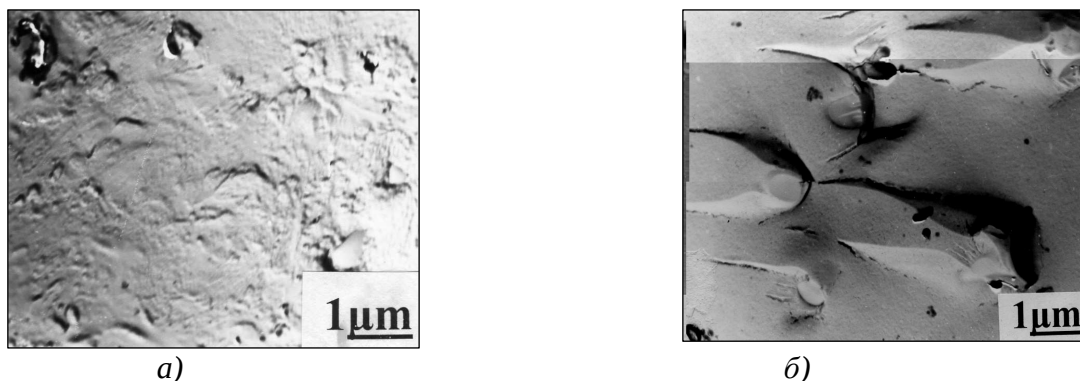
Проследена е и микроструктурата на състави, разположени близо до границата между областите на ликвация и кристализация (фиг. 28 а, б, в). На фигура 28 а) е показан типичен пример на хидратирала боратна матрица, която е характерна за състави с високо съдържание на B_2O_3 (70 мол. %). Образците, разположени вътре в областта на течнофазово разслояване, имат



Фигура 28. TEM микрографии на образци със състави: а) $70\text{B}_2\text{O}_3.10\text{MoO}_3.20\text{Fe}_2\text{O}_3$; б) $70\text{B}_2\text{O}_3.20\text{MoO}_3.10\text{Fe}_2\text{O}_3$; в) $20\text{B}_2\text{O}_3.70\text{MoO}_3.10\text{Fe}_2\text{O}_3$

същия тип комплексна микрохетерогенна структура (фиг. 28 б) с участие на микрокристали, кородирали участъци и ликвационни образувания.

ТЕМ изследвания на образци от бинарната система B_2O_3 - Fe_2O_3 показват, че внасянето на 1 мол. % Fe_2O_3 води до получаване на хетерогенна матрица с диспергирани кристални включения (фиг. 29 а). В образец, съдържащ 5 мол. % Fe_2O_3 , се наблюдава стъкловидна матрица и микрокристали, най-вероятно от $FeBO_3$, формирани в процеса на охлаждане на стопилката (фиг. 29 б).



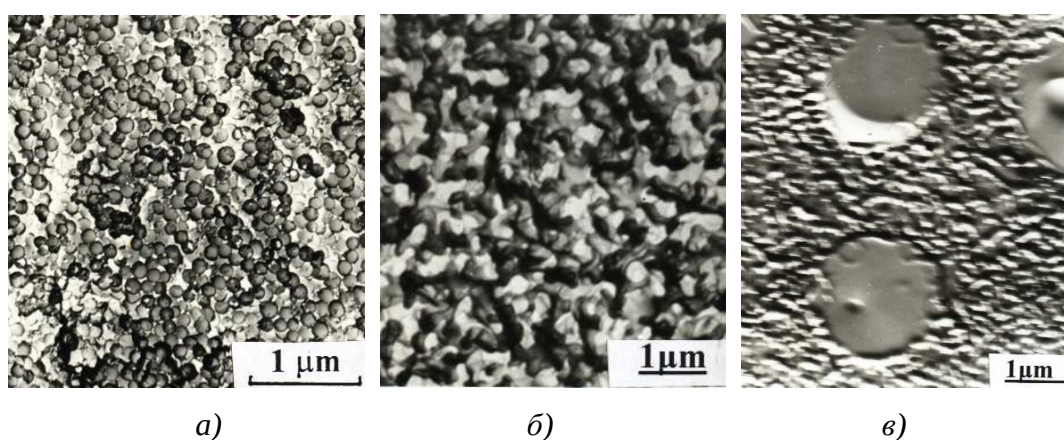
Фиг. 29. ТЕМ микрографии на образци със състави: а) $99B_2O_3.1Fe_2O_3$; б) $95B_2O_3.5Fe_2O_3$

8. МИКРОХЕТЕРОГЕННИ СТРУКТУРИ В БИНАРНИ И МНОГОКОМПОНЕНТНИ СЪСТАВИ С УЧАСТИЕТО НА B_2O_3 , TeO_2 , GeO_2 И ОКСИДИ НА ПРЕХОДНИ ЕЛЕМЕНТИ.

В предишните глави на експерименталната част бе проследено влиянието на оксиди на преходни елементи (CuO , WO_3 , MnO , CoO , Fe_2O_3) върху формирането на микрохетерогенни структури в боратно-молибдатни системи. ТЕМ изследванията показаха различни случаи на микрохетерогенни структури, резултат от метастабилно и стабилно фазово разслояване и кристализационни процеси, които протичат в процеса на охлаждане на стопилките. Други типични примери за генериране на сложни микроагрегационни структури са представени в предишни изследвания на колектива върху системи с няколко стъклообразуващи оксида (B_2O_3 - SiO_2 - TeO_2 , B_2O_3 - GeO_2 - TeO_2 , GeO_2 - TeO_2 - V_2O_5 , B_2O_3 - TeO_2 - V_2O_5) [Е. Каичиева, Я. Димитриев, Й. Иванова]. В тях са анализирани различни случаи на разслояване, които са резултат от конкурентната роля на няколко едновременно участващи мрежообразувателя. В настоящата работа тези изследвания са продължени и са синтезирани нови състави с участието на оксиди на преходните елементи. По този начин е направено сравнение с разгледаните по-горе процеси на разслояване в системите от вида B_2O_3 - MoO_3 - M_nO_m . Като базова е избрана

системата B_2O_3 - TeO_2 - GeO_2 , която е съставена от два класически и един нетрадиционен стъклообразувател. Експериментите показаха, че добавянето на оксиди на преходни елементи (CoO , NiO , Fe_2O_3 , V_2O_5) предизвиква формирането на образувания с по-сложна морфология на нано и микро ниво.

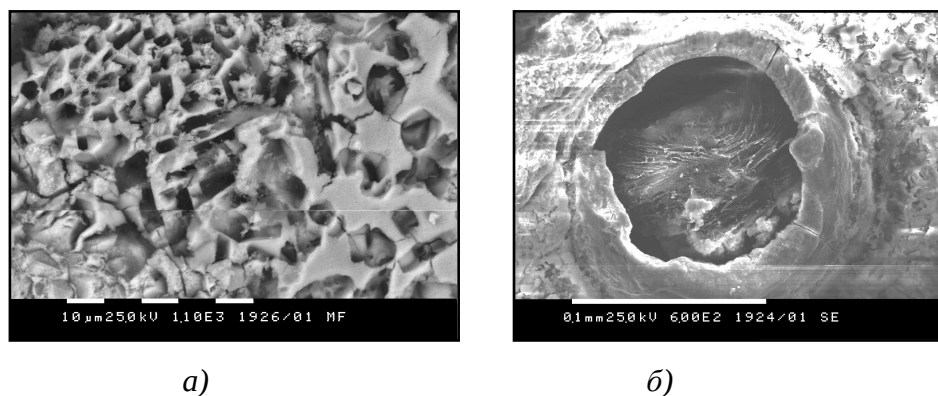
Систезирани са образци от системата TeO_2 - B_2O_3 , чиито състави са разположени в двуфазната област на разслояване. Визуално те се състоят от два слоя: един прозрачен, богат на TeO_2 и друг, млечен, богат на B_2O_3 . И в двата слоя се наблюдават капковидни хетерогенности. Освен това са изследвани състави, съдържащи 1- 5 мол. % TeO_2 , които визуално са монофазни, но са непрозрачни. Според ТЕМ наблюденията микроструктурата на образци от тази област от състави се състои от плътно разположени ликвационни капки с ясно очертани гранични повърхности (фиг. 30 а).



Фигура 30. ТЕМ микрографии на ликвиращи образци със състави:

а) $4TeO_2.96B_2O_3$; б) $50GeO_2.50TeO_2$; в) $50TeO_2.40GeO_2.10B_2O_3$

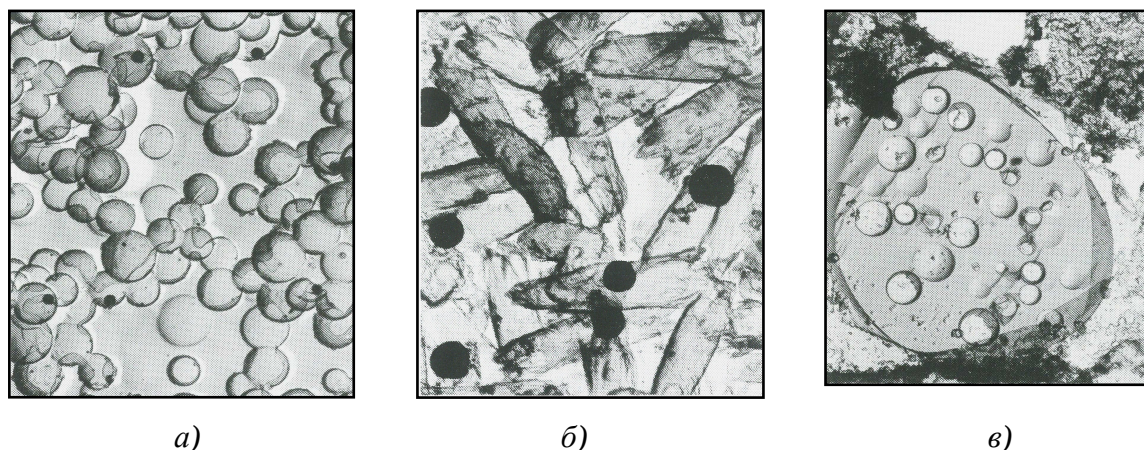
За разлика от системата TeO_2 - B_2O_3 , метастабилното фазово разслояване на състави от системата TeO_2 - GeO_2 се характеризира с взаимнопроникващи се микрофази [Е. Кашчиева, Я. Димитриев]. Типичен пример е представен на фигура 30 б. Микроструктурата на трикомпонентния състав $40GeO_2.50TeO_2.10B_2O_3$ е по-сложна (фиг. 30 в). Наблюдават се капковидни образувания с допълнително



Фигура 31. СЕМ микрографии на образец със състав $30TeO_2.40GeO_2.30B_2O_3$

разслояване в тях, които са потопени в матрица от взаимнопроникващи се фази. В тройните състави с по-високо съдържание на B_2O_3 , нараства корозионната активност, което е показано за образец със състав $30B_2O_3.40GeO_2.30TeO_2$ (фиг. 31).

С TEM наблюдения е проследено развитието на микроструктурата при добавянето на 8 мол. % от преходен оксид (CoO , NiO или Fe_2O_3) към състави от базовата система $TeO_2-GeO_2-B_2O_3$ (фиг. 32).



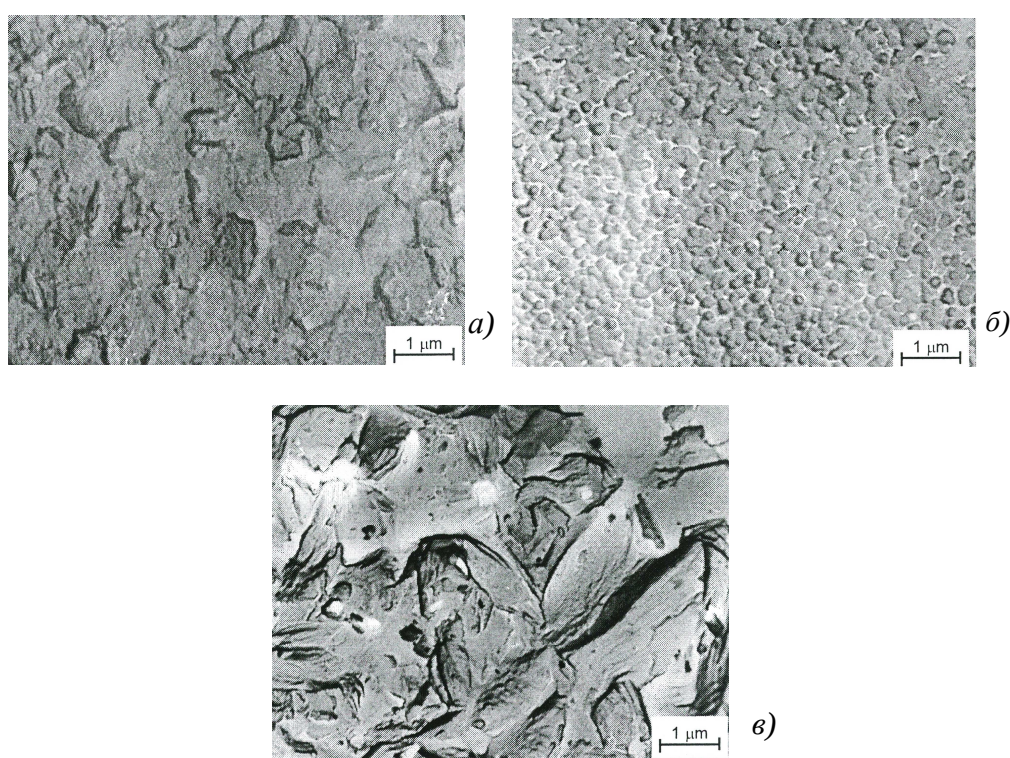
Фигура 32. TEM микрографии на образци със състави:

a) $24,2TeO_2.47,6GeO_2.20,2B_2O_3.8NiO$ ($\times 18000$); б) $24,2TeO_2.47,6GeO_2.20,2B_2O_3.8Fe_2O_3$ ($\times 22000$); в) $24,2TeO_2.47,6GeO_2.20,2B_2O_3.8CoO$ ($\times 43000$)

Въвеждането на 8 мол. % NiO не нарушава капковидната микроструктура (фиг. 32 а). Внасянето в състава на 8 мол. % Fe_2O_3 (фиг. 32 б) засилва тенденцията към кристализация на преохладената стопилка, което беше установено и за системата $TeO_2-B_2O_3-MoO_3$. Пособна микроструктура се получава при добавянето на CoO , като се наблюдават капковидни образувания с допълнително протекла микро ликвация в тях (фиг. 32 в).

Проведените изследвания, описани в предишната глава, както и направеният преглед на литературните данни показват категорично, че комбинацията от стъклообразувател (B_2O_3) и оксид на преходен метал стимулира генерирането на микрохетерогенни структури в преохладените стопилки. Такива случаи са анализирани с помощта на TEM и SEM наблюдения за бинарните системи $B_2O_3-MoO_3$, B_2O_3-CuO , B_2O_3-MnO , B_2O_3-CoO в състави, съдържащи 1 – 5 мол. % от втория оксид. Друг характерен пример е системата $B_2O_3-V_2O_5$ [V. Maltzev, R. Iordanova], която е била предмет на предишни изследвания. В настоящата дисертация експериментите са разширени с проследяване на микроструктурата в широк концентрационен интервал, така че да се обхване цялата област на метастабилно разслояване, която е разположена под ликвидусната линия. Установено е, че при високи скорости на охлаждане е възможно да се получат аморфни образци в целия концентрационен интервал 0 – 100 мол. % V_2O_5 [R.

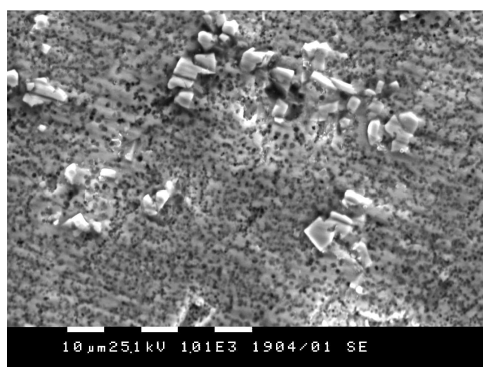
Iordanova]. При ниски скорости на охлаждане са получени хомогенни прозрачни образци само до 20 – 25 мол. % V_2O_5 . По нататъшното увеличаване на съдържанието на V_2O_5 (за сметка на B_2O_3) доведе до образуването на различни по вид микрохетерогенни структури. Те са резултат както от протичането на метастабилно разслояване в преохладените стопилки, така и от кристализацията на V_2O_5 . Чрез ТЕМ наблюденията бяха разграничени няколко вида структури: 1. агрегати с микронни размери, диспергирани в силно хидратирала матрица (фиг. 33 а)); 2. капковидни и по-сложни агрегати, диспергирани в хомогенна стъкловидна матрица (фиг. 33 б)); 3. микро кристали от V_2O_5 , диспергирани в стъкловидна матрица (фиг. 33 в)). Тези резултати потвърдиха заключенията, направени в предишни изследвания на колектива [*Р. Йорданова, Я. Димитриев*].



Фигура 33. ТЕМ микрографии на бавно охладени образци със състави:

а) $80B_2O_3.20V_2O_5$; б) $50B_2O_3.50V_2O_5$; в) $20B_2O_3.80V_2O_5$

В друга серия от експерименти, вместо състави от системата B_2O_3 - TeO_2 - GeO_2 е проследено разслояването в комбинация от оксидите GeO_2 , TeO_2 , V_2O_5 , където B_2O_3 е напълно заместен с V_2O_5 . На фигури 34 и 35 са показани някои характерни случаи на разслояване с вариране на състава. Микроструктурата на бавно охладена стопилка със състав $50GeO_2.20TeO_2.30V_2O_5$ се характеризира с добре оформени кристали, потопени в микрохетерогенна матрица от взаимнопроникващи се фази (фиг. 34). В състави с по-голямо съдържание на TeO_2 за сметка на GeO_2 , се засилва тенденцията за формирането на капковидни структури (фиг. 35).



a)

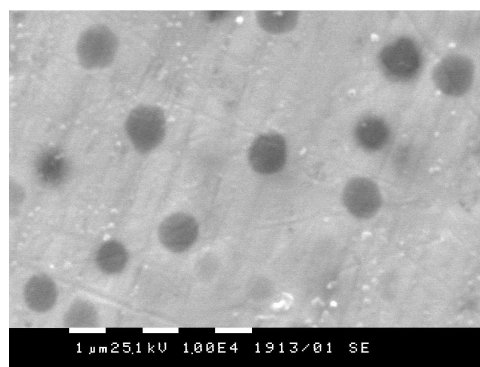


б)

Фигура 34. СЕМ микрографии на образец със състав $50\text{GeO}_2.20\text{TeO}_2.30\text{V}_2\text{O}_5$



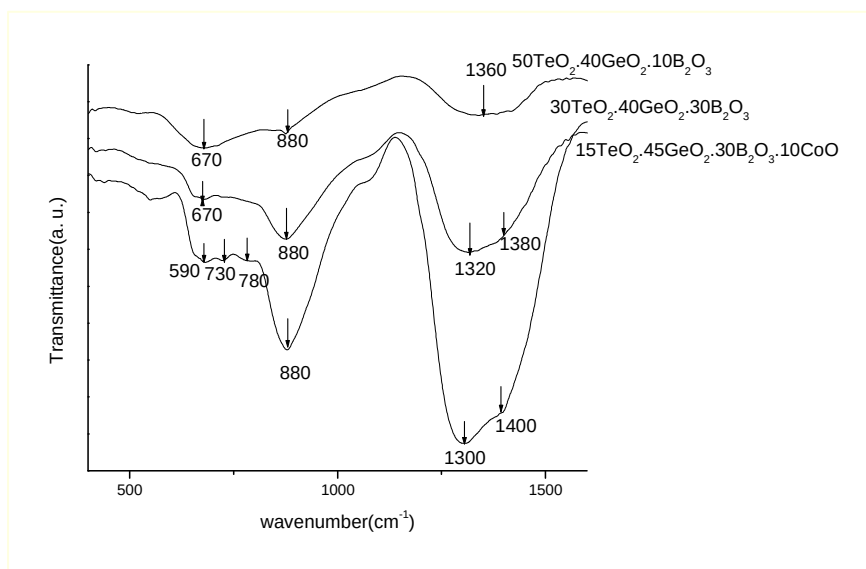
a)



б)

Фигура 35. СЕМ микрографии на образец със състав $30\text{GeO}_2.50\text{TeO}_2.20\text{V}_2\text{O}_5$

Информация за механизма на клъстериране и несъвместимостта между различни стъклообразуватели може да бъде получена допълнително и от ИЧ спектрите на стъклата. Типичните ИЧ спектри на избрани състави от системата $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и четворен състав, с участието на CoO , са представени на фигура 36. Ивиците около $1320\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ са много интензивни. Те могат да се отнесат към вибрациите на асоциирани VO_3 групи.



Фигура 36. ИЧ спектри на стъкла в системата $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

Няма достатъчно данни за образуването на VO_4 групи, защото отсъстват ивиците в областта $930\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. Ивиците при 880 cm^{-1} могат да се отнесат към вибрациите на GeO_4 групите, които са

типични за германатните стъкла и за кристалния хексагонален GeO_2 . Появата на слабо интензивна ивица при 730 cm^{-1} може да се отнесе към вибрациите на GeO_6 единици. Във всички състави TeO_2 участва в мрежата като изолирани TeO_3 единици, които се характеризират с вибрации около 670 cm^{-1} . Тези резултати се различават от спектралните данни на бързо охладени хомогенни стъкла от системата $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$, в които разслояването е предотвратено [Е. Каичиева, Я. Димитриев]. В ИЧ спектрите на бинарните макро хомогенни стъкла ивиците при 880 cm^{-1} са с малък интензитет. В разглежданите от нас трикомпонентни състави нараства на интензитетът на ивиците при 880 cm^{-1} и тези при $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$. Това е в резултат от протичането на агрегационни процеси в бавно охладените стопилки и обособяването на микроагрегати, които съдържат по-висок процент на даден тип стъклообразувател. Всъщност те са комбинация от спектрите на различни несмесващи се аморфни фази – едната от тях е богата на B_2O_3 , а другата - на GeO_2 . Прави впечатление, че съставите са устойчиви на хидратация, тъй като не се наблюдават ивици, свързани с отделянето на борна киселина.

9. ИЗЧИСЛЯВАНЕ НА ГЕОМЕТРИЧНИТЕ ПАРАМЕТРИТЕ НА ХЕТЕРОГЕННИТЕ ОБРАЗУВАНИЯ В ЛИКВИРАЩИ СЪТЪКЛА.

Във връзка с приложението на ликвиращите стъкла е полезно да се направи количествена оценка на хетерогенните образувания и да се проследи прехода от взаимнопроникваща в капковидна структура. За количествено характеризиране на нано и микроструктурата в стъкла с различни състави е използван специализиран софтуер за обработка на данните от ТЕМ микрографиите. Методът дава възможност за сравнителен анализ на геометричните параметри на ликвационните капки. Направените изчисления могат да се използват при избор на подходящи състави от хетерогенните стъкла с приложение като матрици за композити, съдържащи различни инкорпорирани наночастици [U. Koster, T. Komatsu, E. Kaicheva, B. Иванова].

Определени са параметри, които се отнасят както за всички ликвационни капки върху избрана ТЕМ микрография, така и само за отделни капки, чиито геометрични параметри варират в определен интервал. Въведени са следните означения:

N - общ брой капки;

N_i - брой капки към дадена група;

A - обща площ на капките;

AA - средна площ на капките;

A_i - площ на отделна капка или на капки към дадена група;

P_i - периметър на отделна капка или на капки към дадена група;

P - среден периметър на капките;

$C_i = 4\pi(A_i/P^2_i)$ - сферичност на отделна капка или на капки от определена група;

$C_i = 1$ - означава идеална сферичност;

AC - средна сферичност на капките;

R - отношение между общата площ, заета от капките, и площта на TEM микрографията.

След получаване на информацията за A_i , P_i и C_i , капките се разделят на групи според сферичността им, при което се използват означенията:

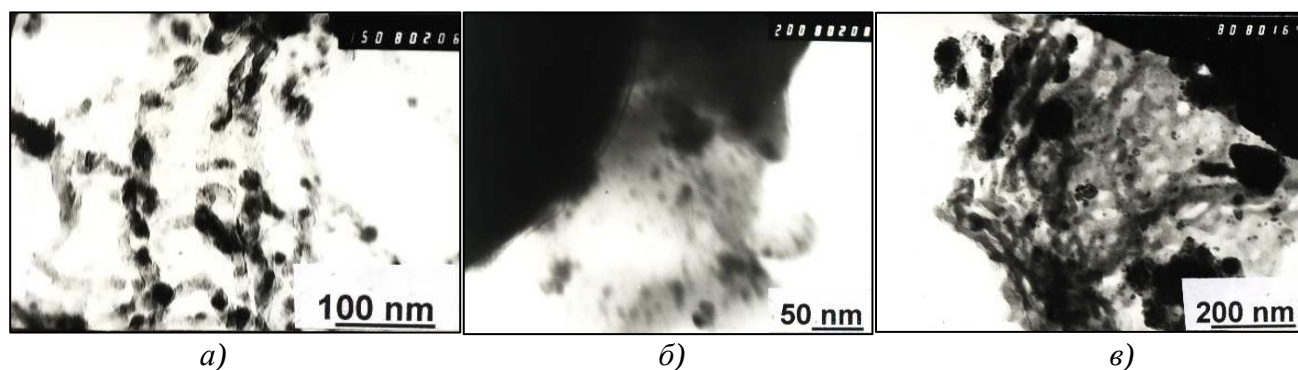
$N_{C=1}$ – общ брой капки със сферичност $C=1$;

N_i/N - разпределение на капките по сферичност;

A_i/A – относителна площ на капките от определена група;

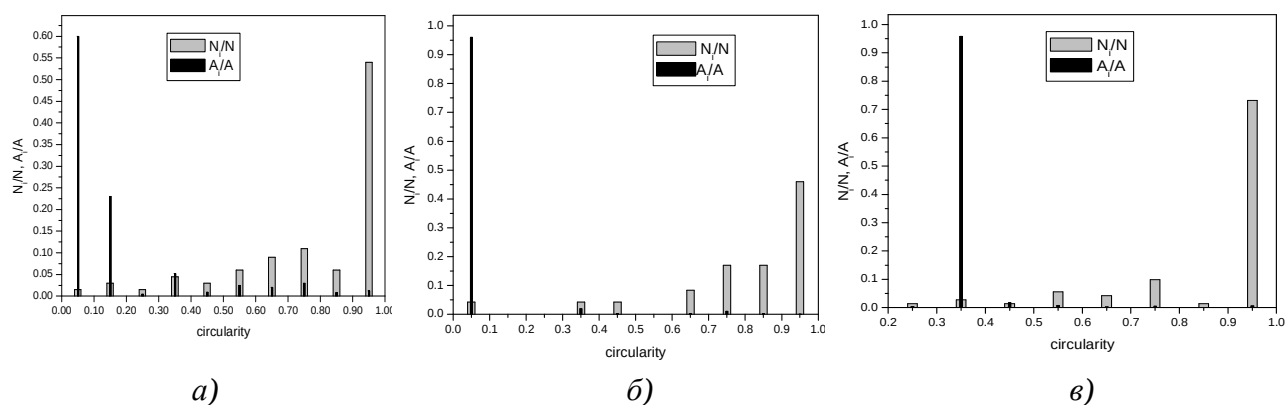
На базата на TEM микрографиите е направена количествена оценка на микрофазовите образувания в образци от областите на стабилно и метастабилно разслояване в системата B_2O_3 - TeO_2 , стъкла от системата TeO_2 - GeO_2 и трикомпонентни състави, съдържащи B_2O_3 , TeO_2 , ZnO , TiO_2 или SiO_2 .

В стъкла със състави от областта на стабилно разслояване в системата B_2O_3 - TeO_2 в горния слой се наблюдават ликвационни капки с наноразмери, които се променят в зависимост от състава. Определени са геометричните параметри A_i , P_i и C_i на капките в три състава (фиг. 37) и е направено сравнение между тях.



Фигура 37. TEM микрографии (директно наблюдение на прахообразни образци) на горен слой на образци със състави: а) $85B_2O_3.15TeO_2$; б) $75B_2O_3.25TeO_2$; в) $65B_2O_3.35TeO_2$

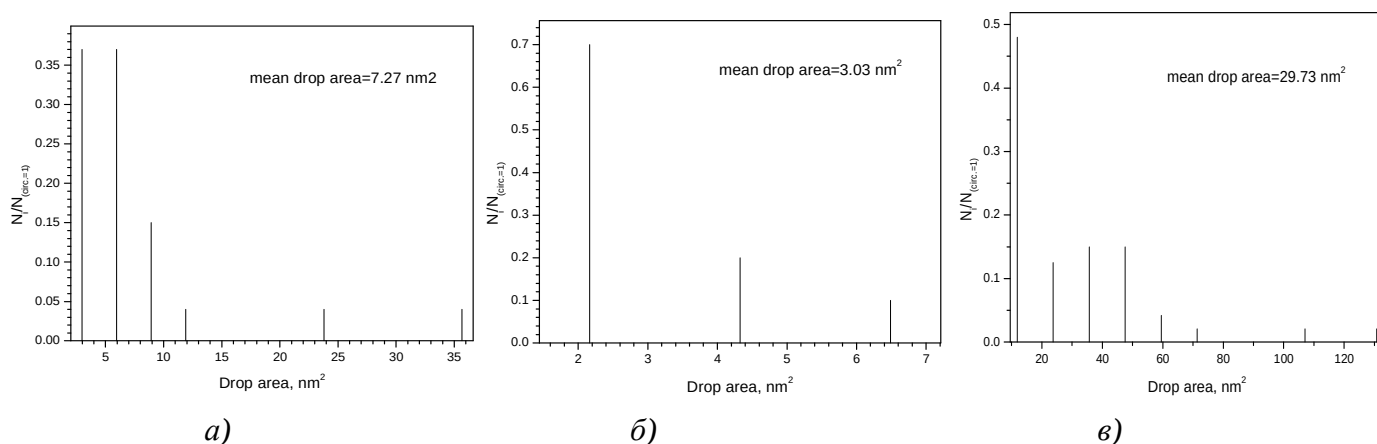
След получаване на данните за A_i , P_i и C_i , хетерогенностите са разделени на групи според стойностите на сферичността им, определена с точност до $C=0.1$. Зависимостите $N_i/N=f(C_i)$ и $A_i/A=f(C_i)$ са представени графично за всяка група (фиг. 38). И при трите състава капките са сравнително малко на брой, заемат голяма обща площ, а сферичността им е ниска, $C<0.1$, тъй като формират агрегати. Образуванията със сферичност C между 0.9 и 1 заемат много малка площ и броят им е сравнително малък.



Фигура 38. N_i/N и A_i/A разпределения в зависимост C_i в образци със състави:

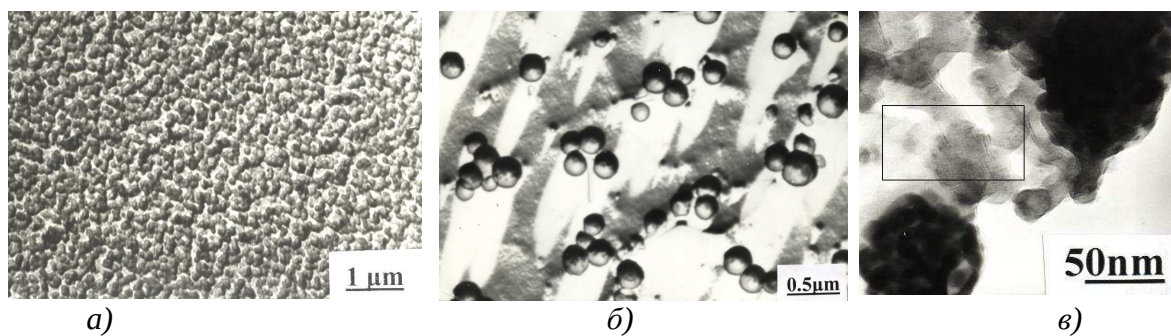
а) $85B_2O_3.15TeO_2$; б) $75B_2O_3.25TeO_2$; в) $65B_2O_3.35TeO_2$

На фигура 39 са показани зависимостите $N_i/N=f(AA)$ за $C=1$. Обобщението на данните показва, че: в образец с 85 мол.% B_2O_3 , 70% от капките са с площ между 3 и 6 nm^2 , (диаметър 1.95 - 2.76 nm); в образец със 75 мол.% B_2O_3 , 70% от капките имат площ между 2 и 2.2 nm^2 (диаметър 1.59 - 1.67 nm); в образец със 65 мол.% B_2O_3 , 48% от капките имат площ 11.9 nm^2 (диаметър 3.9 nm).

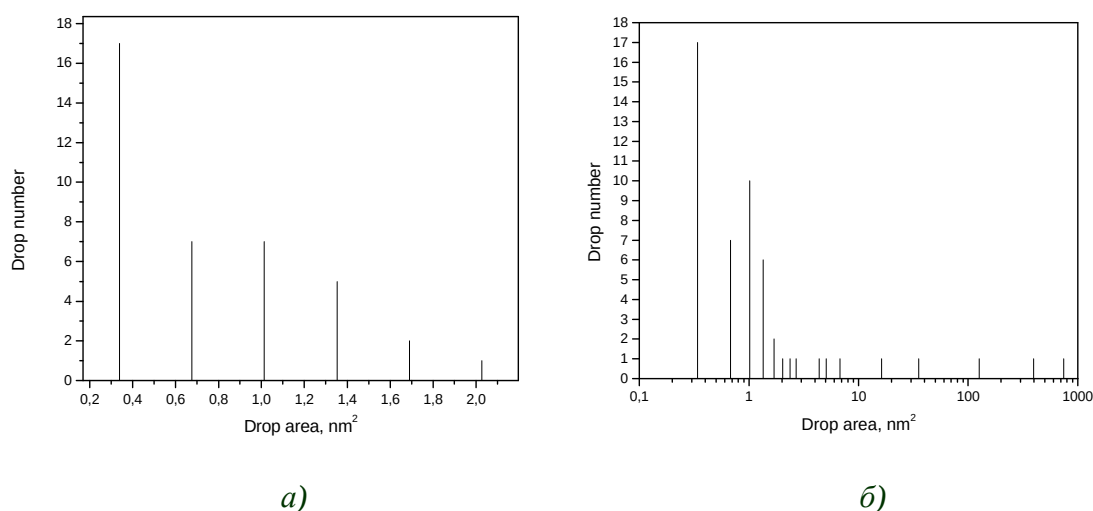


Фигура 39. Разпределение на капките по площ в образци със състави: а) $85B_2O_3.15TeO_2$; б) $75B_2O_3.25TeO_2$; в) $65B_2O_3.35TeO_2$

На фигура 40 са показани ТЕМ микрографии на образци с метастабилно фазово разслояване от системата $B_2O_3-TeO_2$, което се наблюдава в състави, разположени от двете страни на областта на стабилно разслояване. Диаметърът на ликвационните образувания варира от няколко nm до 200-300 nm . За капките на фигура 40 б са получени следните данни: $AA=0.051 \mu m^2$ и $AC=0.824$. Хетерогенностите от избрания участък на фигура 41 в), 74% са със сферичност $C=1$. На фигура 41 а) е илюстрирано разпределението по площ на капките със $C=1$, а на фигура 41 б) - разпределението по площ на всички капки.

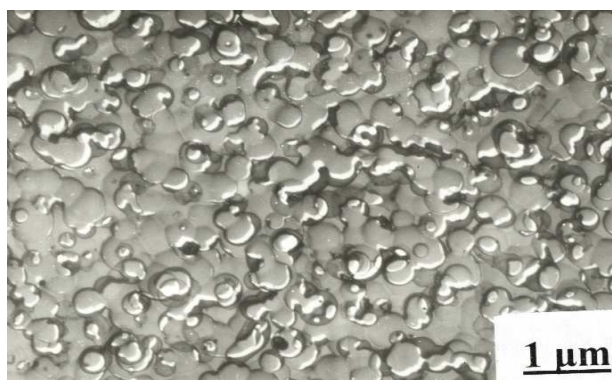


Фигура 40. ТЕМ микрографии на образци със състави: а) $96.5\text{TeO}_2.3.5\text{B}_2\text{O}_3$ реплика; б) $94\text{TeO}_2.6\text{B}_2\text{O}_3$ реплика; в) $4\text{TeO}_2.96\text{B}_2\text{O}_3$ директно наблюдение на прахообразен образец



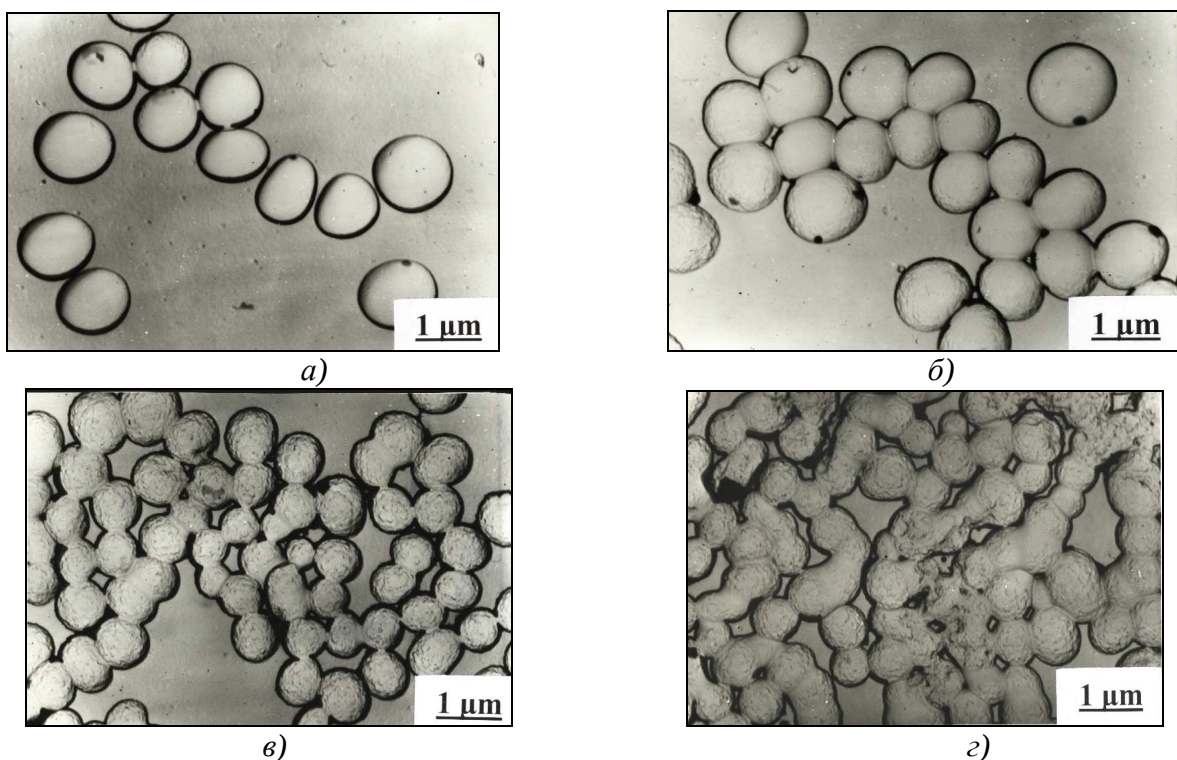
Фигура 41. Разпределение по площ на капките от фигура 40 в):
а) за капки със $C=1$; б) за всички капки

При изчисленията бяха използвани и ТЕМ данните за състави от областта на метастабилно разслояване в системата $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$. В избрания образец със състав $50\text{GeO}_2.50\text{TeO}_2$ се наблюдават ликвационни капки с размер между 0.1 и 0.5 μm , които са смесени с взаимнопроникващи фази (фиг. 42). Преходът между тези два типа ликвационни структури е показан на фигура 43.



Фигура 42. ТЕМ микрография на бавно охладен образец със състав $50\text{GeO}_2.50\text{TeO}_2$

Изчислени са параметрите P , AA , AC и R по TEM микрографиите на фигура 43 (Таблица 2). При микрографиите на фигура 43 б), в), г) преходът от капковидна към взаимнопроникваща структура усложнява определянето на параметрите, поради наблюдаваните агрегационни процеси. Размерът на капките варира в широки граници, достигайки до около $1\mu\text{m}$. Ликвационните капки заемат все по-голяма площ от TEM микрографиите по посока от фигура 43 а) към 43 г).

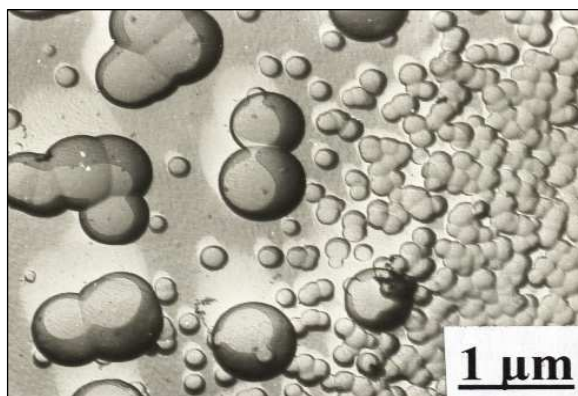


Фигура 43. TEM микрографии на преход от капковидна към взаимно проникваща структура в образец със състав $50\text{TeO}_2.50\text{GeO}_2$

Таблица 2. Данни от компютърната обработка на TEM микрографиите на фигура 43.

№ на TEM микрографията	Средна площ на капките (AA) [μm^2]	Среден периметър на капките (P) [μm]	Средна сферичност на капките (AC):	Отношение на площите на капка/ТЕМ микрография (R)
43 а)	0.516	3.146	0.676	0.156
43 б)	0.562	6.205	0.194	0.127
43 в)	0.395	3.593	0.397	0.032
43 г)	0.363	4.088	0.219	0.071

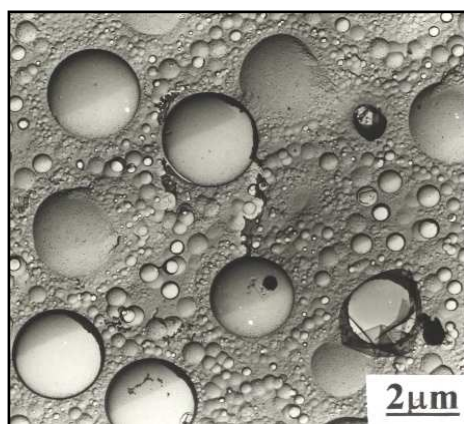
За сравнение бяха определени и геометричните параметри на ликвационни капки от трикомпонентни телуритно-боратни стъкла, съдържащи SiO_2 , TiO_2 , ZnO . В стъкла, съдържащи SiO_2 се наблюдават капки с два размера (фиг. 44).



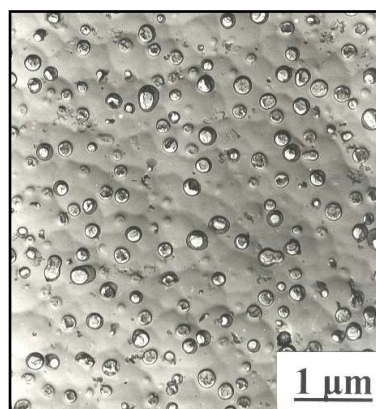
Фигура 44. ТЕМ микрография на образец със състав $60\text{TeO}_2.30\text{B}_2\text{O}_3.10\text{SiO}_2$ от областта на метастабилно фазово разслояване в близост до областта на стабилно фазово разслояване

По-големите капки са добре оформени ликвационни образувания, докато при по-малките се проявява склонност към агрегация и само някои от тях са отделени самостоятелно. За големите капки $AA=0.659 \mu\text{m}^2$, $AC=0.749$, $R=0.219$, а за малките при $C=1$, $AA=0.024 \mu\text{m}^2$. Параметърът R не е изчислен, тъй като определянето на общата площ на капките е затруднено.

Структурата на стъклата в тройни системи с участие на TiO_2 и ZnO също дава интересни примери за равномерно разпределение на образуванията от метастабилно разслояване (фиг. 45). Данните от изчисленията по ТЕМ микрографиите са показани на фигура 46.



а)



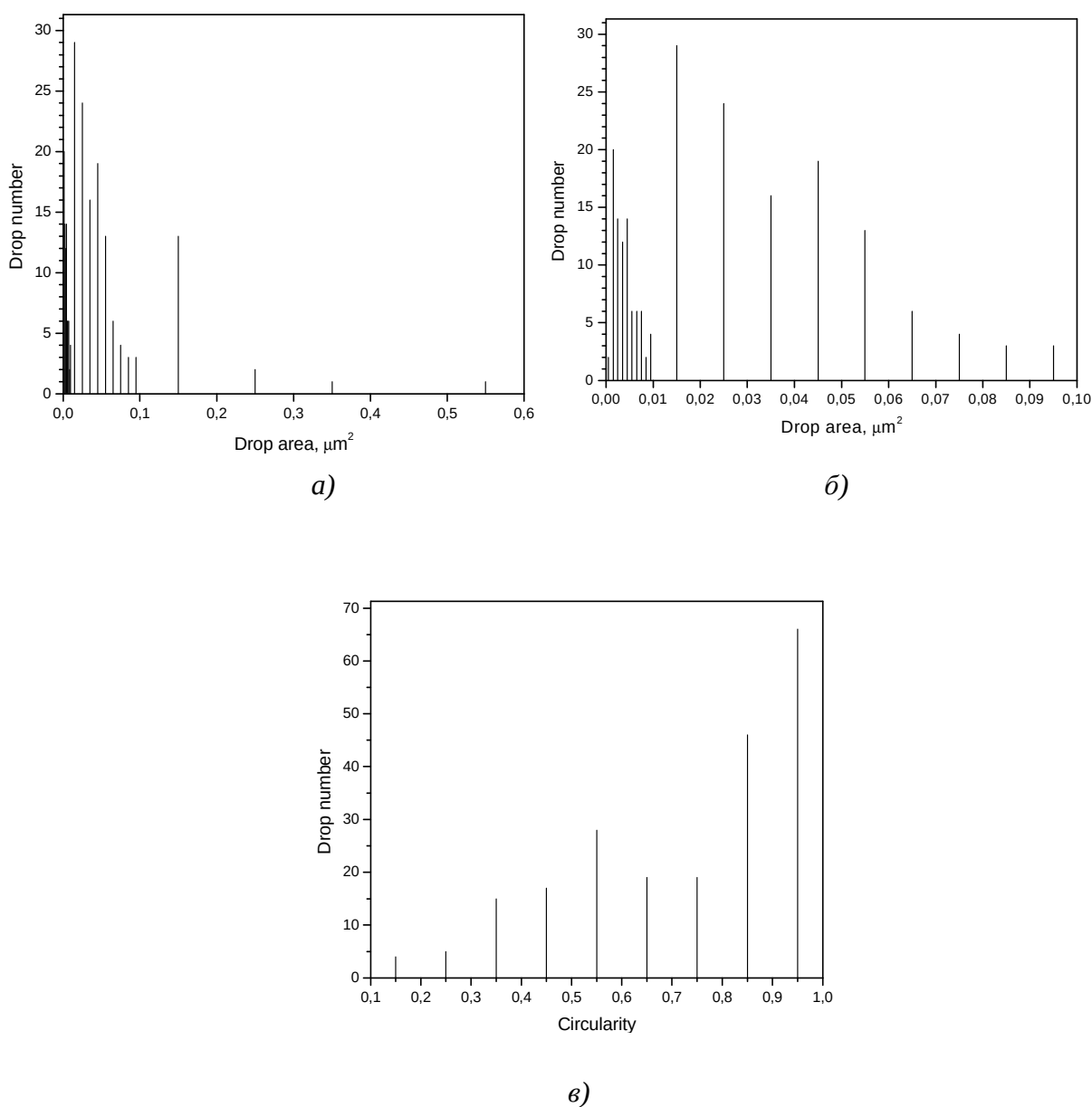
б)

Фигура 45. ТЕМ микрографии на ликвиращи стъкла със състави:

а) $60\text{TeO}_2.20\text{B}_2\text{O}_3.20\text{TiO}_2$; б) $60\text{TeO}_2.20\text{B}_2\text{O}_3.20\text{ZnO}$

Параметрите при големите, добре оформени капки (фиг. 45 а), са: $AA=6.074 \mu m^2$, $AC = 0.728$ и $R=0.246$. Само за част от малките капки, които са добре оформени и са със $C = 1$, $AA = 0.114 \mu m^2$. Много от малките капки агрегират и индивидуалната им площ не може да се определи, поради което параметърът R не е изчислен.

По-детайлни изчисления (фиг. 46) са направени по данните от ТЕМ микрографията на фигура 45 б). На Фигура 46 а) е показано разпределението по площ на всички ликвационни капки от фигура 45 б). Голяма част от капките са с площ под $0.1 \mu m^2$, като на фигура 46 б) е представено разпределението по брой на капките с площ под $0.1 \mu m^2$. Фигура 46 в) дава информация за разпределението на капките според тяхната сферичност, а $R=0.333$.



Фигура 46. Разпределение на капките от фиг. 45 б): а) на всички капки по площ; б) на капки с площ под $0.11 \mu m^2$; в) разпределение на всички капки според C

Резултатите от компютърната обработка на ТЕМ микрографиите с ликвационни образувания могат да се обобщят както следва: - Нано- и микроразмерни нееднородности в стъкла от системите $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ и $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$ са класифицирани според произхода и размерите като: фонова наноразмерна (2-3 nm) структура и сферични хетерогенности (от 10 до 20 nm и от 100 до 200 nm); - Наблюдавани са различни хетерогенности: капки, взаимно проникващи фази, преходни структури между двете, комплексни агрегати, които зависят от процеса на несмесване на нано (от 5 до 10nm) и микро ниво (от 0.1 до 1 μm); - Микрохетерогенните структури в образци с високо съдържание на B_2O_3 от областта на стабилно разслояване на системата $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ имат ниска степен на сферичност ($C < 0.1$) и проявяват склонност към агрегиране; - В образците от метастабилната област на разслояване на системата $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$, 74% от всички хетерогенности имат $C=1$; - В образци от системата $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$ в някои случаи $C < 0.676$, а преходът от капковидна до взаимнопроникваща структура усложнява определянето на параметрите; - Структурите на стъклата в тройните телуритно-боратни системи с участието на SiO_2 , TiO_2 и ZnO са интересни примери за равномерно разпределение на капките, които са резултат от метастабилно разслояване.

10. ОБЩА ДИСКУСИЯ.

В настоящия дисертационен труд беше поставена целта да се проследи развитието на микрохетерогенните образувания в процеса на охлаждане на стопилките в зависимост от състава в поредица от трикомпонентни системи $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-M}_n\text{O}_m$, където M_nO_m е оксид на преходен елемент ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{CuO}, \text{WO}_3, \text{MnO}, \text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$). В следваща поредица от състави MoO_3 беше заместен от TeO_2 , който е друг нетрадиционен стъклообразувател. Освен това е внесен още един класически мрежообразувател - GeO_2 . По този начин са комбинирани три мрежообразувателя в системата $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$, за която в предишни изследвания [Е. Каичиева] е показано, че се проявява силна тенденция към микроразслояване в широк концентрационен интервал. В настоящите изследвания бяха синтезирани нови състави и бе проследено влиянието на няколко оксида на преходни метали (NiO , CoO и Fe_2O_3) върху формирането на различни хетерогенни структури. В телуритно-боратни и телуритно-германатни образци B_2O_3 беше заместен с V_2O_5 , което доведе до понижаване на тенденцията към разслояване и повишаване на кристализационната способност. Микрохетерогенните структури в бинарните системи $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ и $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$ и тройната система $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2\text{-GeO}_2$ се оказаха много подходящи

за провеждането на количествени оценки относно площта, заемана от капковидните структури и тенденцията към формиране на по-сложни агрегати.

Причините за формирането на сложна микрохетерогенна структура в изследваните системи могат да бъдат различни. Както беше посочено в обзора на дисертацията, те могат да бъдат разгледани най-общо от структурна, термодинамична и кинетична гледна точка. Ние считаме, че механизмът на разслояването е комплексен и при анализа би следвало да се вземат предвид различните фактори. На фигура 47 е предложена схема за комплексен анализ, която ще бъде следвана по-долу в изложението.

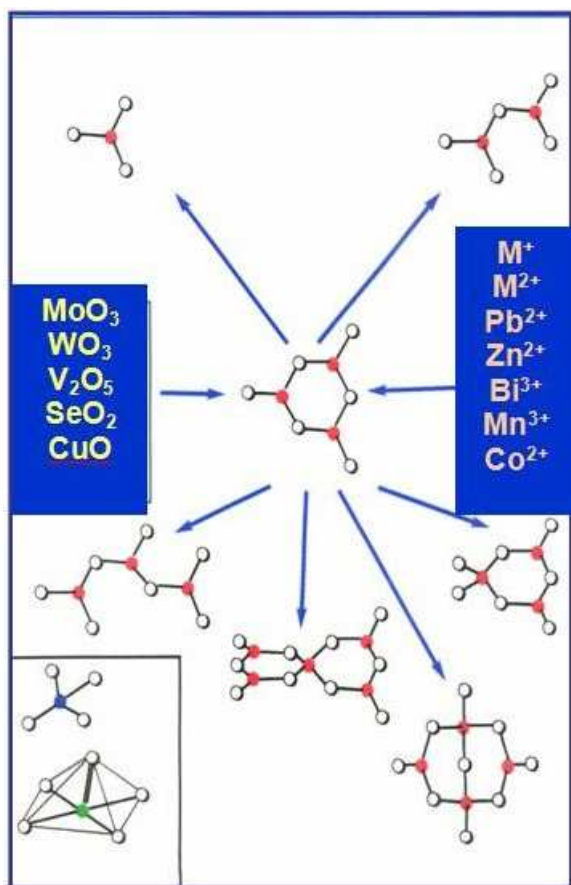


Фигура 47. Механизъм на разслояването на основата на структурни, термодинамични и кинетични критерии

Структурен анализ (атомно-молекулна структура - близък порядък).
Механизмът на разслояване може да бъде свързан с промени на атомно ниво, които

произтичат от особеностите на съответните кристални структури. В класическите модели на В. Е. Warren и А. G. Pincus, Dietzel, на атомно ниво от гледна точка на кристалохимията, ширината на ликвационната област може да се свърже с координационното число на металните катиони спрямо кислорода и със силата на връзката между тях. Тенденцията към ликвация в оксидни системи се определя от различната координация на стъклообразувачия катион спрямо кислорода и координацията на модифициращия катион спрямо кислорода. Оценка за протичането на тези процеси е стойността на $\Delta\text{СПИ}$, която е разликата от силата на полето на йоните (СПИ), а именно модифициращия катион с кислорода и на стъклообразувачия катион с кислорода. Ако $\Delta\text{СПИ}$ е по-голяма от 0.8 – 0.9, както това е при алкалните боратни и силикатни системи, ликвация няма да се наблюдава. При стойности на $\Delta\text{СПИ}$ по-малки от 0.06 – 0.02, което е характерно за системите с участие на шест-валентните и някои пет-валентни катиони, също не се наблюдава ликвация. Въз основа на изчисления са получени стойностите на параметрите, които характеризират склонността към ликвация в боратни [Levin] и телуритни [Е. Кашичева] системи. Тези стойности потвърждават експериментално установеното от нас разслояване в системите $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-M}_n\text{O}_m$, ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{CuO}, \text{WO}_3, \text{MnO}, \text{CoO}, \text{Fe}_2\text{O}_3$). Ако силата на връзката метал-кислород е голяма, то тенденцията към разслояване ще нараства, тъй като с по-голяма вероятност ще се образуват микрообласти, в които ще преобладават метал-кислородни комплекси с участие само на един катион. Това означава, че структурните единици на различните компоненти, определящи близкия порядък в стопено или преохладено състояние, са несъвместими и няма да се образуват смесени връзки между различните полиедри.

Приложена беше ИЧ спектроскопия като един бърз и лесно достъпен метод за получаване на достоверна информация относно участието на различни полиедри във формирането на аморфните мрежи. При бавно охлаждане на стопилките стъкла са получени в тесни концентрационни граници в системите $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-MnO}$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CoO}$. ИЧ спектрите показват наличие на VO_4 структурни групи в структурата на монофазните стъкла. В системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CuO}$ не е доказано формирането на VO_4 единици. В двете системи $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-WO}_3$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не са открити области на стъклообразуване, а в получените несмесващи се области кристализират: H_3BO_3 , молибдати, WO_3 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, Fe_3BO_6 , Fe_2O_3 . Този факт е указание, че в преохладените стопилки се проявява силна тенденция за взаимното свързване на структурни единици само от един вид, което води до течно-фазово разслояване. Ако компонентът не е мрежообразувател, този процес е съпроводен с кристализация. Известно, че в системите $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ се наблюдава именно такава тенденция [Я. Димитриев, Р.



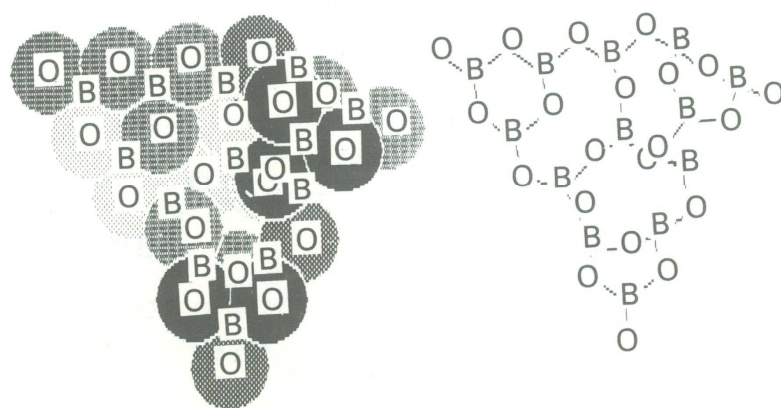
Фигура 48. Схема на трансформация на бороксолан пръстен B_3O_6 в структурата на $c\text{-}B_2O_3$ в зависимост от вида на втория компонент

Йорданова]. В наскоро проведени експерименти върху боратно-молибдатни системи с участие на оксиди на рядкоземни елементи е показано с ИЧ спектроскопия и XPS анализ, че не се формират смесени връзки от типа B-O-Mo. От проведения в настоящата дисертация XPS анализ също се установи, че не се образуват смесени връзки от този тип. Въз основа на тези наши резултати и на литературните данни за стъклообразуването и ликвацията в други бинарни системи, в които участват M^+ и M^{2+} йони, може да се направи обобщението, показано на фигура 48. Някои от преходните оксиди (MoO_3 , WO_3 , V_2O_5 , CuO) атакуват бороксолния пръстен, от който е изграден стъкловидния B_2O_3 , но не стимулират трансформацията на BO_3 в BO_4 единици. За разлика от тях, MnO разгражда бороксолния пръстен B_3O_6 и се

образуват суперструктурни единици, съдържащи BO_3 в BO_4 групи. Това води до формиране на хомогенна аморфна мрежа в процеса на застъкляване, в която се подтиква тенденцията към разслояване. Подобно е поведението на типичните модификатори (оксидите на алкалните и алкакоземните метали), чиито йони над определена концентрация са в състояние да трансформират BO_3 в BO_4 комплекси. Това стимулира получаването на монофазни хомогенни стъкла.

Структурен анализ (нано структури). Теориите на Zarzicky, Порай-Кошиц, Малиновский и Wright разглеждат наноразмерните нееднородности в структурата на стъклата като тяхна универсална характеристика. Zarzicky установява наличието на нееднородности с диаметър 30-100 Å, които той нарича “доменна структура”. Порай-Кошиц и кол. посочват, че съществуват термични флуктуации на плътността с размер до 20 Å в еднокомпонентни стъкла, които се проявяват като микрохетерогенна структура, доказана чрез малоъглово рентгеново разсейване. В многокомпонентни стъкла нееднородностите се класифицират като плътностни, надкритични и концентрационни флуктуации. Според Малиновский “наличието на наноструктурирани области в

безпорядъчни системи играе за теорията на стъклообразното и течно състояние същата важна роля, както наличието на елементарната клетка за теорията на кристалното състояние”. Wright обръща специално внимание на структурата на боратните стъкла. Той приема, че структурата на бинарни и многокомпонентни боратни стъкла е нано-хетерогенна в резултат от локалните флуктуации на плътността и състава, които са присъщи на течното състояние. Структурата на стъкловиден B_2O_3 е обект на дългогодишни изследвания. На базата на спектрални и дифракционни методи и компютърни симулации са направени важни заключения, отнасящи се до близкия и средния порядък в боратните стъкла и формирането на мрежата. Под ръководството на Кашчиева, колективи от ХТМУ са провели изследвания върху структурата на стъкловидния B_2O_3 с помощта на ТЕМ и компютърно моделиране. Доказано е наличието на няколко типа нехомогенности в боратните стъкла: 1. фонова структура, съставена от образувания с размери 2 - 3 nm; 2. хетерогенности във вид на добре оформени сферични образувания с размери 10 – 20 nm, които съществуват отделно едни от други; 3. конгломерати от по-големи капки с размери 100 – 200 nm. [Е. Кашчиева, Я. Димитриев, Б. Шивачев]. С помощта на методите на Молекулярна Механика (ММ) Молекулярна Динамика (МД) е показана възможността да се генерират клъстери без свободни връзки, в които BO_3 и B_3O_6 групите участват в определено съотношение [Е. Кашчиева, Б. Шивачев]. На фигура 49 е показан компютърен модел на термодинамично стабилно клъстерно образувание, получено по метода на ММ.



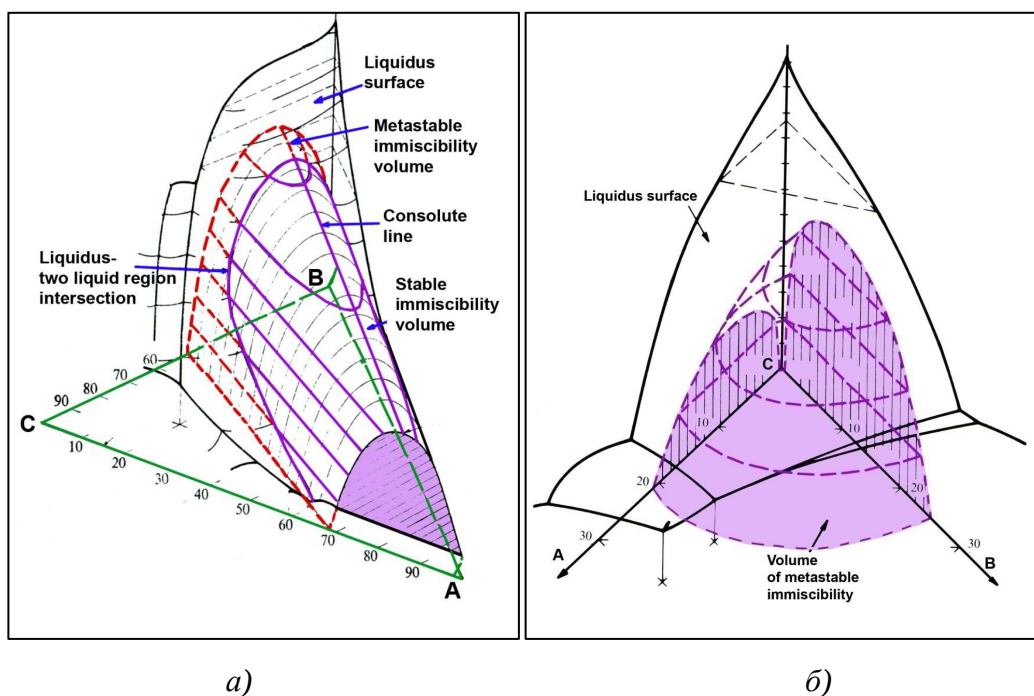
Фигура 49. Компютърен модел на клъстерно образувания в боратната мрежа
[Е. Кашчиева, Я. Димитриев, П. Хинков]

Направените по-горе анализи са използвани като база за тълкуване на наблюдаваните от нас микронееднородности в състави, разположени близо до B_2O_3 . Както беше показано в предишните раздели, в бинарните състави с участие на $\text{M}_n\text{O}_m = \text{CuO}$,

CoO, Fe₂O₃, разположени близо до B₂O₃ (1 - 5 мол. %) се развиват метастабилни ликвационни процеси. Тяхната поява може да се свърже със специфичната природа на стъкловидния B₂O₃, в който е доказано, че лесно могат да се генерират флуктуации на плътността (кълстери). При наличие на втори компонент тези флуктуации могат да се развият като капковидни структури с добре изразени гранични повърхности, характерни за метастабилното разслояване. Именно тези особености на нано ниво отличават боратните системи от системите с други мрежообразуватели.

Термодинамичен анализ (фазови диаграми). Термодинамичният анализ на разслояването може да бъде разгледан въз основа на регулярните разтвори и по-сложни термодинамични модели, в които се отчита изменението на енталпията и ентропията на участващите компоненти. Това е свързано с построяването на кривите на термодинамичния потенциал, в зависимост от температурата и състава, показани в обзора на дисертацията [Zarzicky]. От теоретичните криви могат да се проследят условията, при които от един изходен състав на термодинамично стабилна стопилка в процеса на охлаждане могат да се получат различни фази: а) две стабилни несмесващи се течности; б) състави с метастабилно разслояване; в) един хомогенен разтвор, който се отличава с най-висок термодинамичен потенциал и с най-ниска вероятност за реализиране. В настоящата дисертация се ограничаваме само с термодинамичния анализ, базиращ се на данните за разслояване в известни равновесни фазови диаграми. Видът на фазовите диаграми и тенденцията към разслояване, в зависимост от хода на бинодалната крива и разположението ѝ спрямо ликвидусната и солидусна крива, са разгледани за първи път от R. Roy. Метастабилното разслояване според него може да протече, когато бинодалната крива е разположена под ликвидусната линия. Наличието на област на стабилно разслояване също може да доведе до микрохетерогенни структури, които се получават в състави, разположени в областта, дефинирана от продължението на бинодалната крива в субсолидусния температурен интервал. В една хипотетична трикомпонентна система е възможно да съществува течно-фазово разслояване в едната, в двете или в трите съставлящи я бинарни системи. На фигура 50 са показани два характерни случая на разслояване. Първият пример (фиг. 50 а) е пространствено изображение, което илюстрира формирането на област на разслояване в тройна система, резултат от съществуването на стабилна ликвация в едната бинарна система и метастабилно разслояване в другата бинарна система. В трикомпонентната система с вариране на състава може да се наблюдава припокриване на двете несмесващите се области. На фигурата е показан преходът от стабилна в метастабилна ликвация като част от пространственото представяне на една трикомпонентна фазова диаграма. Фигура 50 б) представлява

пространствен образ на хипотетична тройна фазова диаграма, в която в две от бинарните системи съществуват метастабилни области на разслояване.

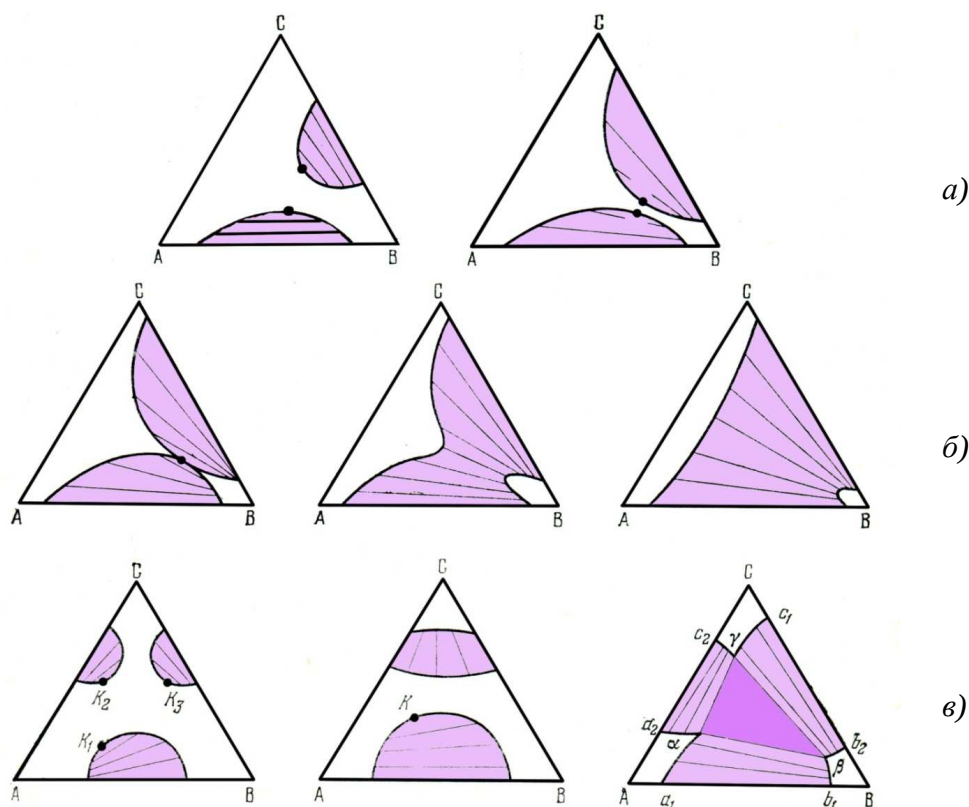


Фигура 50. Видове фазово разслояване в трикомпонентни системи: а) с участие на области на стабилно и метастабилно разслояване в бинарните системи; б) с участие на 2 области на метастабилно разслояване в бинарните системи

Освен чрез пространствено представяне на разслояването, анализът може да се направи и чрез построяването на изотермични сечения. Ако се разгледат изотермичните разрези на трикомпонентни системи, в които съществува разслояване, съответно в две или в три от бинарните системи, е възможно да се наблюдават няколко гранични случая (фиг. 51).

В първите два случая в две от бинарните системи съществуват области на разслояване, които не се препокриват. В следващите три случая, те се препокриват частично, а при последните случаи се наблюдават области на ликвация и в трите бинарни системи, които: а) не се препокриват; б) частично или напълно се препокриват. На основата на този формален анализ за равновесните фазови диаграми могат да бъдат направени съответните обобщения. Ние разгледахме наличните литературни данни за бинарните системи, съставляващи тройните, които са обект на нашите изследвания. В системите $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$ съществуват области на метастабилно разслояване, които се простират в широк концентрационен интервал, а в бинарните системи $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CoO}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CuO}$, $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ съществуват области на стабилно течно-фазово разслояване, ограничени от съответните бинодални криви. В тази връзка въз основа на направения по-горе анализ, системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-WO}_3$ може да се

разглежда като случай, посочен на фигура 50 б) (припокриване на две метастабилни области на разслояване). Всички останали трикомпонентни системи представляват комбинация от области на стабилно и метастабилно фазово разслояване в две от съставлящите ги бинарни системи (фиг. 50 а). Този начин на препокриване на областите отговаря на посоченото изотермично сечение на фигура 51 б). От този анализ може да се



Фигура 51. Изотермични сечения в трикомпонентни системи при наличие на:

а) две несмесващи се области; б) две припокриващи се области на разслояване;

в) три самостоятелни или припокриващи се области на разслояване

заклучи, че видът на реалните фазови диаграми може да бъде причина за формирането на микрохетерогенни образувания със сложна морфология, каквите бяха наблюдавани в образци от системите $\text{V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CuO}$, $\text{V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-MnO}$ и $\text{V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CoO}$. Експериментите показаха, че в тези системи се формират два несмесващи се макрослоя. Във всеки един от тях допълнително е протекла микроликвация, придружена с формиране на обвивка около капките. Капковидните и по-сложните микроструктури съдържат в обема си няколко микрофази, получени при многоетапно разслояване. Известна представа за прехода от метастабилно към стабилно разслояване в зависимост от състава може да се

добие от проведения компютърен анализ на капковидните структури върху ТЕМ микрографиите. Когато протича метастабилно разслояване с нуклеационен механизъм обикновено те са от сферичен тип, докато отклоненията от сферичността може да се свърже със спинодален механизъм (в рамките на термодинамичното разглеждане). Типичен случай за спинодално разслояване е бинарната система $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$, в която, според тези изчисления, се засилва тенденцията към агрегация и отклонението от сферичност $C=1$ е най-високо. В системата $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ 74% от всички хетерогенности притежават сферичност $C=1$.

Очевидно, че според специфичния вид на фазовите диаграми на реалните бинарни системи от типа $\text{B}_2\text{O}_3\text{-M}_n\text{O}_m$, от термодинамична гледна точка разслояването в трикомпонентните системи, в които те участват, не може да бъде предотвратено.

Кинетичен анализ. Строг кинетичен анализ може да се проведе на базата на данните от изменението на размерите на хетерогенните образувания в зависимост от времето на протичане на процеса при постоянна температура, както и в неизотермични условия в зависимост от скоростта на охлаждане. Получените резултати би следвало да се опишат в рамките на съответните аналитични зависимости. Организирането на такива изследвания не е предмет на настоящата дисертация. В нашите експерименти са разгледани получените микрохетерогенности като краен резултат от непрекъснатото преохлаждане до втвърдяване на стопилката. В случая могат да бъдат направени само качествени обобщения, които се базират на проведените експерименти в неравновесни условия на охлаждане. От ТЕМ и СЕМ микрографските наблюдения може да бъде направено обобщението, че във всички случаи ликвационните процеси предхождат кристализацията. Наблюдават се образци, в които капките са аморфни, а матрицата е кристализирала, както и обратния случай, когато матрицата е аморфна, а в нея са потопени капки, в които впоследствие е протекла кристализация. Други интересни случаи са свързани с невъзможността процесите на агрегация да приключат до достигане на равновесно състояние в рамките на приложените скорости на охлаждане на стопилите. В резултат протича многоетапно разслояване на няколко микро фази, разположени една в друга. Това явление за първи път е описано в работите на Vogel. Типични примери за многоетапно фазово разслояване се наблюдават при образци от системите с участие на CuO и MnO и в четирикомпонентните системи с участие на B_2O_3 , TeO_2 , GeO_2 и оксиди на преходни елементи.

Технологичен анализ. Освен горепосочените случаи на разслояване, технологията на получаване на стъклата от преохладените стопилки също има значение за появата на нееднородности. Така например те могат да се получат в резултат от незавършени

процеси на топене на изходните материали. Тези случаи на разслояване и микрохетерогенни образувания, подробно описани в дисертационния труд на Е. Кашчиева [Дисертация, ВХТИ, 1984], са взети под внимание в настоящите изследвания, без да са обект на специално разглеждане.

В заключение могат да се направят следните обобщения: От направения анализ се вижда, че комплексният характер на разслояването в преохладени стопилки е резултат от самата природа на участващите компоненти (B_2O_3) и от възможността да се образуват мостови връзки между метал-кислородните полиедри (B-O-Me, Ge-O-Me, B-O-Ge), което може да бъде оценено качествено по потенциалите на взаимодействие и от експерименталните данни за вида на полиедрите и тяхната взаимна връзка според спектралните данни. Например участието само на BO_3 полиедри стимулира разслояването, докато формирането на суперструктурни единици благоприятства създаването на хомогенни аморфни мрежи (B_2O_3 - MoO_3 - MnO). От структурна гледна точка, друг важен фактор е тенденцията на чистия стъкловиден B_2O_3 да генерира нееднородности на нано и микроново в преохладената стопилка. Съществуването на две и повече области на разслояване при равновесни условия, според фазовите диаграми (термодинамичен анализ) може да се използва за предсказване и контролиране на формирането на микрохетерогенности в многокомпонентни системи. Освен от термодинамична гледна точка е важно да се има предвид и развитието на агрегационни процеси с времето (скорост на охлаждане или допълнителна термична обработка). Тъй като по своята природа стъклото е една термодинамично нестабилна замразена аморфна система, скоростта на охлаждане или термична обработка особено в системи, склонни към разслояване, играе съществена роля за генериране на различни комплексни микрохетерогенни структури (многоетапно разслояване). Комбинирането на класически стъклообразуватели като B_2O_3 и GeO_2 с нетрадиционни мрежообразуватели, каквито са MoO_3 , WO_3 , TeO_2 и V_2O_5 , допринася допълнително за усложняване на цялостната картина на разслояване.

От направения анализ се вижда, че тълкуването на разслояването само на основата на един от посочените по-горе фактори (структурен, термодинамичен, кинетичен, технологичен) не може да даде обяснение на реално протичащите процеси. Комплексният анализ е особено важен, когато се цели да се контролира формирането на нееднородности в стъклата във връзка с разработването на технологични състави за конкретни практически приложения.

ИЗВОДИ

1. Във всички изследвани трикомпонентни системи B_2O_3 - MoO_3 - M_nO_m , ($M_nO_m = CuO, WO_3, MnO, CoO, Fe_2O_3$) за първи път са определени широки области на течно-фазово разслояване. Ограничени са концентрационните области, в които се получават еднофазни стъкла при различни скорости на охлаждане на стопилките.

- В системите B_2O_3 - MoO_3 - MnO са получени стъкла при ниски скорости на охлаждане в концентрационния интервал до 45 мол. % MoO_3 , 35 - 70 мол. % MnO и B_2O_3 - от 15 до 65 мол. %.

- В системата B_2O_3 - MoO_3 - CoO са получени стъкла при ниски скорости на охлаждане между 30 - 40 мол. % B_2O_3 и 50-70 мол. % CoO .

- В системата B_2O_3 - MoO_3 - CuO стъкла са получени при високи скорост на охлаждане ($10^4 - 10^5$ K/s) в интервал до 20 мол. % B_2O_3 , между 25 и 80 мол. % MoO_3 и между 20 и 75 мол. % CuO . При ниски скорости на охлаждане в тази система се получава много тясна област на стъклообразуване, разположена до страната B_2O_3 - CuO .

- В системите с участие на WO_3 и Fe_2O_3 не са получени области на стъклообразуване.

2. Макрохомогенни стъкла при ниски скорости на охлаждане в широк концентрационен интервал са получени в системата B_2O_3 - MoO_3 - MnO , което се дължи на едновременното участие на BO_3 и BO_4 групи в мрежата на стъклата, доказано чрез ИЧ спектрални изследвания.

3. Внасянето на CoO , NiO , Fe_2O_3 и V_2O_5 към система B_2O_3 - TeO_2 - GeO_2 , в която участват два класически стъклообразувателя, води до формирането на образувания със сложна морфология на нано и микро ниво. Заместването на B_2O_3 с GeO_2 стимулира формирането на взаимнопроникващи микрохетерогени структури, а заместването на B_2O_3 с V_2O_5 намалява тенденцията към течнофазово разслояване и повишава кристализационната способност.

4. Доказано е, че внасянето на втори компонент (CuO , MnO и CoO) от 1 до 5 мол. % към B_2O_3 стимулира протичането на метастабилно разслояване от капковиден тип.

5. Получени са нискотопими боратни стъкла с температура на засъскляване (T_g) от 200 до 400 °C и температури на кристализация 600-800 °C. Основните фази, които кристализират в процеса на охлаждане на състави, разположени извън областите на стъклообразуване, са: Cu_2O , WO_3 , $MnMoO_4$, $CoMoO_4$, H_3BO_3 , Fe_2O_3 , CuB_2O_4 , Fe_3BO_6 .

6. По данни от ТЕМ наблюдения са направени изчисления на геометричните параметри на микроструктурните образувания в подбрани ликвиращи стъкла. Изчислена е

площта, която заемат ликвационните образувания и тяхната сферичност. Доказано е, че 74% от всички хетерогенности са със сферичност $C=1$ при образци от метастабилната област на разслояване в системата $\text{TeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$. За образци от системата $\text{GeO}_2\text{-TeO}_2$ е установено понижаване на сферичността до $C = 0.676$, което е резултат от повишената тенденция за преход от нуклеационен към спинодален тип разслояване.

7. Предложен е механизъм за формирането на различни видове микрохетерогенни структури и за тенденцията към разслояване с вариране на състава, който се базира на структурен термодинамичен и кинетичен анализ:

- наличието на две области на разслояване, метастабилна в системата $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ и стабилно течно фазово разслояване в системите $\text{MoO}_3\text{-M}_n\text{O}_m$ ($\text{M}_n\text{O}_m = \text{CuO}, \text{MnO}, \text{CoO}$) води в трикомпонентните състави до трансформиране на ликвационните образувания от капковиден тип в изолирани микрообласти от сложни агрегати, които с вариране на състава се обединяват в отделни макро слоеве;

- неравновесните условия на охлаждане са причина в първоначално образуваните микро области на преохладените стопилки да протекат допълнителни процеси на многоетапно микроразслояване (например в системите: $\text{B}_2\text{O}_3\text{-CuO-MoO}_3$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{-MnO-MoO}_3$; $\text{TeO}_2\text{-GeO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-CoO}$);

- предложена е хипотеза, според която от структурна гледна точка, причините за течнофазово разслояване са несъвместимостта на VO_3 структурните групи със структурните единици на останалите компоненти и отсъствието на мостови B-O-Mo връзки, което е характерно за състави от системите с участие на CuO , Fe_2O_3 и WO_3 .

ПРИНОСИ

Приносите на настоящия дисертационен труд се отнасят до получаване на приоритетни експериментални резултати за областите на разслояване и формирането на микрохетерогенни структури в боратни системи с участието на оксиди на преходни метали и с участието на други стъклообразуващи оксиди.

Разработен е модел за комплексен подход, въз основа на който могат да се разграничат различните микрохетерогенни образувания по произход и да се контролира тяхното развитие чрез едновременното прилагане на структурен, термодинамичен и кинетичен анализ.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ.

1. Y. Dimitriev, E. Kashchieva, **D. Ilieva**, R. Iordanova, Glass formation and microheterogeneous structure in the B_2O_3 - MoO_3 - Me_nO_m ($Me=W, Mn, Cu$) systems, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology, Part B*, 47 (4), (2006), p. 435-440.
2. E. Kashchieva, Y. Dimitriev, **D. Ilieva**, V. Ivanova, Heterogeneous structures in TeO_2 - GeO_2 - V_2O_5 , *Proc. Int. Sci. Conf. UNITECH*, 24-25 Nov. (2006), Gabrovo, III, p. 418-421.
3. E. Kashchieva, **D. Ilieva**, Y. Dimitriev, M. Bursukova, S. Nedev, Heterogeneous structures in glasses of the system B_2O_3 - TeO_2 - GeO_2 , *Nanoscience & Nanotechnology* 6, Eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Heron Press, Sofia, 2006, p. 184-187.
4. E. Kashchieva, E. Balabanova, **D. Ilieva**, Y. Dimitriev, Composition-nanostructure relation in borate glasses, *Nanoscience & Nanotechnology* 9, Eds. E. Balabanova, I. Dragieva, Sofia, 2009, p. 182-184.

УЧАСТИЯ В КОНФЕРЕНЦИИ.

1. Y. Dimitriev, E. Kashchieva, **D. Ilieva**, R. Iordanova, "Glass formation and microheterogeneous structure in the B_2O_3 - MoO_3 - Me_nO_m ($Me=W, Mn, Cu$) systems", *IIIrd Balkan Conf. on Glass Sci. Technol. and XVth Conf. on Glass and Ceramics*, Varna, 24-28 Sept. 2005 – *nocтер*.
2. E. Kashchieva, **D. Ilieva**, B. Shivachev, Y. Dimitriev, "Origin of the heterogeneities in binary borate glasses", *IVnd Balkan Conf. on Glass Sci. Technol. and XVIth Conf. on Glass and Ceramics*, Varna, 27 Sept. – 01 Oct. 2008 – *nocтер*.
3. E. Kashchieva, Y. Dimitriev, **D. Ilieva**, R. Iordanova, "Heterogeneous structures of glasses in the systems GeO_2 - TeO_2 - MnO_m ($MnO_m=B_2O_3, V_2O_5$)", *8th International Otto Schott Colloquium*, Jena, Germany, 23-27 July, 2006 – *nocтер*.
4. **D. Ilieva**, Y. Dimitriev, E. Kashchieva, R. Iordanova, "Glass formation regions in the system B_2O_3 - MoO_3 - CoO ", *III^{ma} Научна постерна сесия за студенти, докторанти и млади учени*, 19 Май 2006, - *nocтер*.
5. E. Kashchieva, **D. Ilieva**, V. Ivanova, Y. Dimitriev, "Heterogeneities in the structure of borate glasses containing TeO_2 , Fe_2O_3 and MnO ", *Международна научна конференция УНИТЕХ'06, Габрово, 24-25 ноември 2006 – доклад*.
6. E. Kashchieva, Y. Dimitriev, **D. Ilieva**, E. Balabanova, "Peculiarities of nanoscale immiscibility design in GeO_2 - TeO_2 glasses", *Nanoscience & Nanotechnology*, , Sofia, Nov. 28-30, 2007 – *nocтер*.
7. **D. Ilieva**, Y. Dimitriev, R. Iordanova, E. Kashchieva, "Heterogeneous structures in the systems B_2O_3 - MoO_3 - CoO and B_2O_3 - MoO_3 - Fe_2O_3 ", *Nanostructured Materials for Advanced Technological Applications*, Sozopol, 1-13 Jun, 2008 – *nocтер*.

ЗАБЕЛЯЗАНИ ЦИТАТИ.

Y. Dimitriev, E. Kashchieva, D. Ilieva, R. Iordanova, *Phys. Chem. Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol.* **B 47** (4) (2006) p. 435.

1. Sherief M. Abo-Naf, „FTIR and UV–VIS optical absorption spectra of gamma-irradiated MoO_3 -doped lead borate glasses”, *Journal of Non-Crystalline Solids* **358** (2012) p. 406–413.