

УДК 666.11.01:546.16

Р. М. ОГАНЕСЯН

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступило 3 XI 1975

Исследовано влияние фтора на стеклообразование, кристаллизационную способность, показатель преломления, плотность, вязкость и электропроводность стекол в системе $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$ путем сопоставления с изменением тех же свойств в системе $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgO}$.

Рис. 4. библ. ссылок 10.

Использование фторидов элементов II и III групп в оптическом стекловарении позволило получить стекла нового класса, в частности, фторфосфатные, имеющие ряд ценных свойств [1].

Нами впервые в системах $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$ (где R—Mg, Ca, Sr, Ba) были получены фторсодержащие боргерманатные стекла, стеклообразование и некоторые физико-химические свойства которых приведены в работе [2].

Для изучения влияния фтора на свойства полученных стекол в настоящей работе исследованы системы $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$ и $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgO}$ при постоянном мольном соотношении $\text{BaGeO}_3\text{:BaB}_2\text{O}_4=1\text{:}1$.

Экспериментальная часть

Варку стекол в количестве 50—70 г осуществляли в атмосфере аргона в печи с карборундовыми нагревателями, в стеклоуглеродных тиглях при 1200—1250° в течение 30 мин. из реактивов BaGeO_3 , BaV_2O_6 , MgF_2 , MgO марки «ч.», «х. ч.», «ос. ч.».

Области стеклообразования определяли закалкой на воздухе 10—15 г расплава, отлитого на металлическую плиту. Кристаллизационную способность стекол изучали в атмосфере аргона методом принудительной кристаллизации в градиентной печи в интервале 200—1000° в течение 30 мин. Плотность стекол определяли гидростатическим взвешиванием в толуоле, показатель преломления — иммерсионным методом на

микроскопе МИН-8. Вязкость стекол в интервале 10^7 — 10^{12} Па·сек (10^8 — 10^{13} пз) измеряли методом вдавливания на вискозиметре ИФ-41 [3]. Энергетические параметры вязкого течения рассчитывали по формулам, предложенным в [4]. Электропроводность стекол измеряли по стандартной методике [5] на плоскопараллельных отшлифованных образцах с нанесенными серебряными электродами.

Воспроизводимость результатов измерений свойств стекол разных варок составляла: по плотности $\pm 2 \cdot 10^{-3}$ г/см³, показателю преломления $\pm 3 \cdot 10^{-3}$, вязкости $\pm 0,1 \lg \eta$ и электропроводности $\pm 0,15 \lg \rho$.

Обсуждение результатов

Введение фтора приводит к увеличению области стеклообразования. Если во фторсодержащих системах стеклообразование прекращается из-за кристаллизации расплава, то в окисных область ограничивается вследствие непровара шихты даже при 1400° (рис. 1).

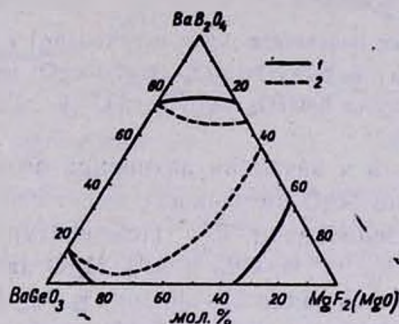


Рис. 1. Области стеклообразования в системах BaGeO_3 — BaB_2O_4 — $\text{MgF}_2(\text{MgO})$. Область прозрачных стекол в системе: 1 — BaGeO_3 — BaB_2O_4 — MgF_2 , 2 — BaGeO_3 — BaB_2O_4 — MgO .

Стекла, содержащие MgO , обладают более сильной кристаллизационной способностью, чем стекла с фторидом магния: нижняя граница кристаллизации меняется от 620° (для 10 мол. % MgO) до 750° (для 40 мол. % MgO), а верхняя граница—от 940° до 1000° . В системе с MgF_2 с введением фторида резко увеличивается стойкость стекол к кристаллизации, а стекло, содержащее 30 мол. % MgF_2 , не кристаллизуется при выдержке 30 мин. в градиентной печи. Однако дальнейшее увеличение содержания фторида приводит к увеличению кристаллизационной способности стекол.

Показатель преломления для стекол, содержащих 0—40 мол. % MgO , изменяется в пределах 1,713—1,710. Замена MgO на MgF_2 приводит к уменьшению n_D от 1,713 до 1,596 (рис. 2), что, по-видимому, связано с увеличением в структуре стекла концентрации слабо поляризуемых ионов фтора.

Плотность стекол, содержащих MgF_2 (0—60 мол.%), изменяется от 4,600 до 4,186 г/см³, а стекло с MgO (0—40 мол.%) — от 4,600 до 4,200 г/см³. Такие значения плотности фторосодержащих стекол обусловлены большим молекулярным весом MgF_2 и, по-видимому, более плотной упаковкой структурных единиц во фторсодержащих стеклах.

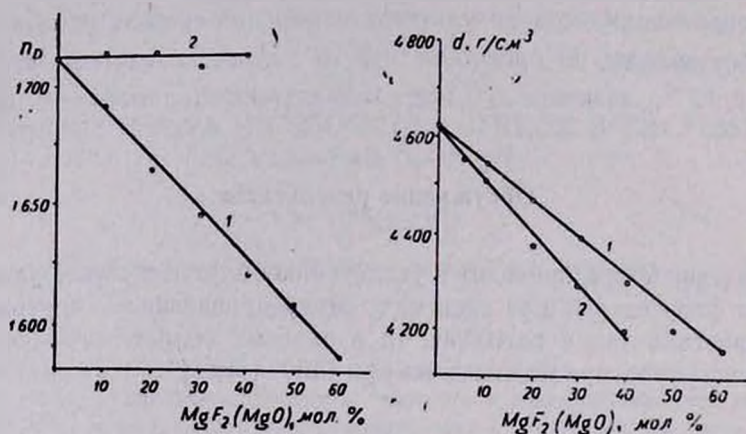


Рис. 2. Изменение показателя преломления (n_D) и плотности (d) в стеклах систем BaGeO_3 — BaB_2O_4 — $\text{MgF}_2(\text{MgO})$ при постоянном мольном соотношении BaGeO_3 : BaB_2O_4 =1:1. 1 — MgF_2 , 2 — MgO .

Данные по вязкости и энтропии активации вязкого течения приведены на рис. 3. Влияние MgO на вязкость имеет сложный характер: добавки до 10 мол. % увеличивают $T_{\eta_{12}}$ (температуру, соответствующую вязкости 10^{12} Па·сек) на 29°, при 25 мол. % MgO наблюдается минимум на кривых вязкости, в интервале 25—40 мол. % MgO имеет место повышение тугоплавкости. Первые добавки MgF_2 до 5 мол. % снижают вязкость ($T_{\eta_{12}}$ уменьшается с 498 до 458°). Дальнейшее увеличение содержания фторида (до 30 мол. %) практически не влияет на вязкость, а увеличение содержания свыше 30 мол. % увеличивает тугоплавкость.

Механизм влияния MgO и MgF_2 на вязкость стекол различен. Можно предположить, что стекло состава (мол. %) 50 BaGeO_3 ·50 BaB_2O_4 , в которое вводятся MgO и MgF_2 , химически неоднородно и состоит из боратных и германатных группировок. Кристаллические BaGeO_3 и BaB_2O_4 состоят соответственно из цепей пироксенового типа [6] и $[\text{B}_3\text{O}_6]$ анионных группировок [7]. По-видимому, ионы магния в виде $[\text{MgO}_4]$ или $[\text{MgO}_6]$ групп [8] входят в кислородный каркас стекла, дотраивая его и соединяя между собой боратные и германатные группировки, о чем свидетельствует увеличение тугоплавкости и уменьшение энтропии активации вязкого течения S_{η}° .

Введение фторида приводит к образованию анионных группировок, представляющих собой более короткие цепочки пироксенового типа или группы $[\text{B}_3\text{O}_6]$. В результате этого может произойти ослабление связей B—O—B , Ge—O—Ge , сопровождающееся понижением вязкости. Умень-

шение энтропии активации вязкого течения S_{η}^* показывает, что в данных стеклах магний фторидные группировки способствуют увеличению степени пространственной увязанности стеклообразного каркаса, соединяя между собой боратные и германатные анионные группировки.

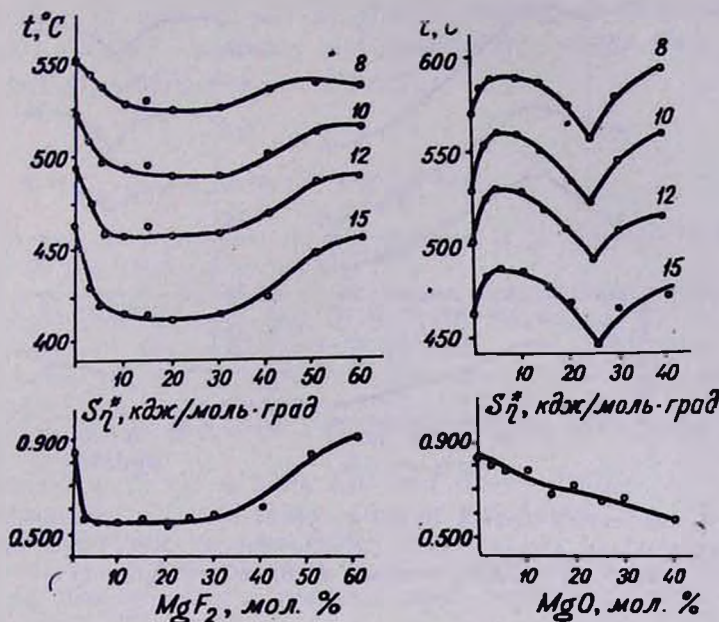


Рис. 3. Изохроны ($\lg \eta = 8, 10, 12, 15$) и энтропия активации вязкого течения S_{η}^* (кдж/моль·град) стекол систем $BaGeO_3-BaB_2O_4-MgF_2(MgO)$ при постоянном мольном соотношении $BaGeO_3 : BaB_2O_4 = 1 : 1$.

Увеличение содержания MgF_2 приводит к еще большему «дроблению» оксидных группировок; при концентрации свыше 30 мол. % определяющими в анионном каркасе стекла будут магнийфторидные группы. При этом происходит изменение хода кривых вязкого течения, приводящее к увеличению тугоплавкости, энтропии активации вязкого течения и кристаллизационной способности.

Согласно данным [9], можно предположить, что исходное стекло состава $50BaGeO_3-50BaB_2O_4$ обладает катионной проводимостью, осуществляемой катионами бария.

Из рис. 4 видно, что при введении MgO ход изорезист симбиотен ходу изоком, т. е. величина электросопротивления зависит от подвижности структурного каркаса стекла.

При введении MgF_2 (до 15 мол. %) происходит увеличение электросопротивления. Дальнейшие добавки MgF_2 уменьшают его (рис. 4). По-видимому, первоначально количество новых ионов—переносчиков тока, недостаточно, чтобы компенсировать снижение концентрации ответственных за электроперенос катионов бария. Однако, достигнув определенной концентрации, в процессе электропереноса начинают превали-

ровать ионы фтора, т. е. происходит смена характера проводимости с катионного на анионный [10].

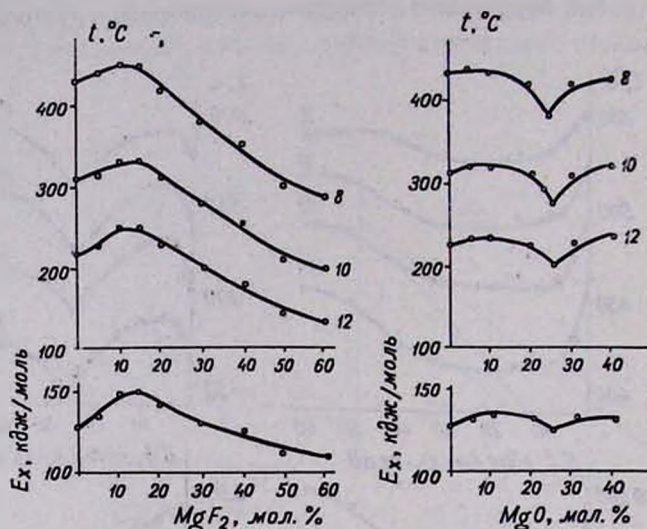


Рис. 4. Изорезисты ($\lg \rho = 8, 10, 12$) и энергия активации проводимости E_a (кДж/моль) для стекол систем $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$ (MgO) при постоянном мольном соотношении $\text{BaGeO}_3\text{:BaB}_2\text{O}_4 = 1:1$.

Таким образом, замена MgO на MgF_2 приводит к увеличению области стеклообразования и плотности стекол, уменьшению кристаллизационной способности и показателя преломления. Фторсодержащие стекла обладают пониженной вязкостью. Участие фтора в процессе электропереноса приводит к уменьшению электросопротивления стекол.

ՅՏՈՐԻ ԱՃԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$ ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ֆտորի ազդեցությունը $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgF}_2$ սիստեմի ապակեգոյացման, այդ ապակիների բյուրեղացման հատկության, բեկման ցուցչի, խտության, մածուցիկության և էլեկտրահաղորդականության վրա: Այդ ապակիների նշված հատկությունները համեմատված են $\text{BaGeO}_3\text{—BaB}_2\text{O}_4\text{—MgO}$ սիստեմի ապակիների համապատասխան հատկությունների հետ:

THE EFFECT OF FLUORINE ON SOME PROPERTIES
OF BaGeO_3 — BaB_2O_4 — MgF_2 GLASS SYSTEM

R. M. HOVHANESSIAN

The effect of fluorine on the glass formation, devitrification, refractive index, density, viscosity, and conductivity of the glass system BaGeO_3 — BaB_2O_4 — MgF_2 was investigated.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. И. Демкина, В. Н. Полухин, Л. Н. Урусовская, З. Н. Щеглова, Тр. ГОИ, 39, № 170, 10. Изд. «Машиностроение», Л., 1972.
2. Р. М. Оганесян, В. И. Вахрамеев, В. Д. Халилев, Г. И. Журалев, Неорганические стекла, покрытия и материалы, вып. 2, Рига, РПИ, 1975, стр. 89.
3. С. В. Немилов, Г. Т. Петровский, ЖПХ, 36, 222 (1963).
4. С. В. Немилов, Стеклообразное состояние, Изд. «Наука», М.—Л., 1965, стр. 64.
5. О. В. Мазурин, А. С. Левин, Изв. вузов, сер. хим., № 2, 142 (1958).
6. Р. Г. Гребеничиков, В. И. Шитова, Н. А. Торопов, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 3, 1620 (1967).
7. A. D. Mighell, A. Perloff, S. Block, Acta cryst., 20, 819 (1966).
8. В. А. Колесова, Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 1, 2020 (1965).
9. Б. Н. Маркин, Р. Л. Мюллер, ЖФХ, 7, 592 (1936).
10. Н. Г. Артюшкина, Б. С. Кондратьева, М. Л. Петровская, Н. Г. Суйковская, НТК ЛТИ им. Ленсовета, Секция технологий неорг. веществ и спликатов, Краткие сообщения, Л., 1973, стр. 62.