

**ВЯЗКОСТЬ, МИКРОТВЕРДОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ  
УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  $\text{NaPO}_3\text{-(0,4AlF}_3\text{·0,6CaF}_2\text{)}$ .**

**М.А. ПОГОСЯН\*, М.С. САРГСЯН**

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН  
Республики Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., 10

\*E-mail: [m\\_pogosyan@mail.ru](mailto:m_pogosyan@mail.ru)

Поступило 22.04.2022

Исследовано изменение вязкости, микротвердости и химической устойчивости стекол системы  $\text{NaPO}_3\text{-(0,4AlF}_3\text{·0,6CaF}_2\text{)}$  в зависимости от их состава. Вязкость стекол изучали в температурном интервале размягчения с помощью вискозиметра конструкции В.Т. Славянского, усовершенствованного С.В. Немиловым и Г.Т. Петровским. Для интерпретации изменения вязкости и энергетических параметров ( $E^\circ_\eta$ ,  $S^\circ_\eta$ ) вязкого течения мы придерживались эмпирическим положениям, предложенными С.В. Немиловым. Введение кальцийфторалюминатной эвтектики в натрийметафосфатное стекло, вначале (до 40 мол.%), увеличивает вязкость незначительно, энергия активации вязкого течения почти не меняется. В этой области концентраций фторидов сильнее проявляется деструктурирующая роль ионов фтора. В дальнейшем по мере увеличения концентрации кальцийфторалюминатной эвтектики происходит увеличение  $E^\circ_\eta$ , и уменьшение  $S^\circ_\eta$ . Это свидетельствует об упрочнении и уплотнении структуры стекла. Увеличивается пространственная связанность строения, и происходит переход из одномерной к двумерно увязанной сетке.

Некоторое расхождение характеров изменения вязкости при  $\lg \eta = 12$  Па.с и микротвердости связано с различием механизмов вязкого течения и сопротивления структуры процессу микровдавливанию алмазной пирамиды. Изменение вязкости, микротвердости, химической устойчивости и элементарного свободного объема подтверждают уплотнение и упрочнение структуры натрийметафосфатного стекла введением кальцийфторалюминатной эвтектики более 30 мол.%.

Рис. 4, библиограф. ссылки 6.

Ранее нами была опубликована работа [1], посвященная выявлению структуры стекол системы  $\text{NaPO}_3\text{-(0,4AlF}_3\text{·0,6CaF}_2\text{)}$  на основе

исследования ряда физико-химических свойств (кристаллизационная способность, плотность, мольный объем, термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура стеклования, показатель преломления, мольная рефракция, ИК-спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния). Здесь же было указано на то, что стекла этой системы интересны с теоретической и практической точек зрения. Они многофторидные с малым содержанием стеклообразующего компонента. Это может быть причиной проявления необычных свойств стекол этой системы. Например, они могут быть интересны как легкоплавкие связующие компоненты с различными наполнителями для создания композитов с новыми свойствами, также благодаря высокому значению ТКЛР на их основе можно получить диэлектрические покрытия на подложках из таких металлов как алюминий, медь и их сплавы.

Целью данного исследования явилось исследование вязкости, микротвердости и химической устойчивости стекол этой системы, которые являются важными технологическими характеристиками для разработки практических составов. Исследования указанных свойств могут помочь также дополнить наши представления о структуре этих стекол.

Методика синтеза и приготовления образцов подробно была описана в работе [1]. Вязкость стекол в температурном интервале размягчения исследовалась методом вдавливания на вискозиметре конструкции В.Т. Славянского, усовершенствованного С.В. Немиловым и Г.Т. Петровским [2, 3]. Вискозиметр градуировался по эталонному стеклу К-17. Температура измерялась потенциометром ПП-63 и ХА термопарой, отградуированной по температурам плавления химически чистых солей. Точность измерения температуры составляла  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . Время термостатирования образца колебалось в интервале 30-35 мин.

Для измерения вязкости использовался индентор из жаропрочной стали диаметром 1 мм и постоянная нагрузка весом 3,3 кг. Градуировочное уравнение следующее:

$$\lg \eta = 8,29 + \lg \vartheta_{100},$$

где  $\vartheta_{100}$  – время прохождения острия инденторной иглы 100 делений шкалы окуляр-микрометра, сек.

Образцы для измерения вязкости представляли собой отшлифованные, плоскопараллельные пластины диаметром 30 мм и толщиной 5-7 мм. Воспроизводимость результатов измерения вязкости составляла  $(\pm 0,07-0,1) \lg \eta$ .

Энергетические параметры вязкого течения: свободная энергия активации  $E\eta^\circ$  (кдж/мол.) при вязкости  $10^{15}$  Па.с. и энтропия активации вязкого течения  $S\eta^*$  (кжд/мол.град.) в интервале

$10^8 - 10^{15}$  Па.с. определялись согласно Р.Л. Мюллеру и С.В. Немилову [3] по уравнениям:

$$E\eta^{\circ} = 4,57T(\lg\eta - B) ; \quad S\eta^{*} = - \Delta E / \Delta T$$

Значение предэкспоненциального множителя В, согласно [3] принималось равным (-3,5). Точность определения энтропии активации вязкого течения – 15-20 % от ее величины.

Микротвердость стекол определялась методом вдавливания пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3. Прибор тарировался по кристаллу каменной соли; цена деления окуляра 0,31 мкм. Расчет микротвердости производился по формуле:

$$H = 1854 P / (d\mu)^2 \text{ кг/мм}^2,$$

где: Р – нагрузка в граммах;  $\mu = 0,31$ ; d – длина диагонали отпечатка в делениях окуляра. Оптимальными можно считать нагрузки 40-60 г, так как при нагрузках 60-80 г отпечатки получают сильно искаженными в связи с сильным разрушением поверхности стекол. Время выдержки мало влияет на величину микротвердости, и равновесный размер отпечатка формируется после 20 секундной выдержки нагрузки на пирамиду. Исходя из этого, измерения были проведены под нагрузкой 50 г и выдержке 30 сек. Среднее значение микротвердости рассчитывали по средним размерам 10 отпечатков для каждого состава стекол. Точность определения диагонали отпечатка алмазной пирамиды составляет  $\pm 0,3$  мкм. Эта погрешность определения размера диагонали отпечатка приводит к точности определения микротвердости  $\pm 15-20$  кг/мм<sup>2</sup>.

Поскольку химическая устойчивость стекол на основе NaPO<sub>3</sub> очень низка, стандартные методы определения непригодны. Поэтому мы определили химическую устойчивость по потерям массы монолитных образцов стекол весом 8-10 г. при кипячении в дистиллированной воде в течение 30 мин.

На рис. 1. представлены изокомы вязкости ( $\lg\eta = 7, 9, 12, 15 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ), свободная энергия активации вязкого течения ( $E^{\circ}_{\eta}$ , кЖд/моль) и энтропия активации вязкого течения ( $S^*_{\eta}$ , кЖд/моль.град.) в области температур размягчения для стекол системы NaPO<sub>3</sub>- (0,4 AlF<sub>3</sub> · 0,6CaF<sub>2</sub>).

Для интерпретации изменения вязкости и энергетических параметров ( $E^{\circ}_{\eta}$ ,  $S^*_{\eta}$ ) вязкого течения мы придерживались эмпирическим положениям, предложенными С.В. Немиловым [3], согласно которым величина  $E^{\circ}_{\eta}$  (при  $\lg\eta = 15 \text{ Па}\cdot\text{с}$ ) определяет прочность соединения структурных элементов стекла. Немиловым была установлена также эмпирическая зависимость между средним числом ковалентно обобщенных мостиковых связей структурных полиэдров (по Захариассену) и величиной энтропии активации вязкого течения стекол в области температур размягчения. Для стекол, в структуре которых обобщены 4 вер-

шины,  $S^*_{\eta}$  составляет 0,04-0,17 кдж/моль.град. (10-40 кал./моль.град.). Для стекол, в структуре которых обобщены 3 вершины,  $S^*_{\eta} = 0,28-0,50$  кдж/моль.град (70-120 кал./моль.град.). Стекла с молекулярно-цепочечным строением имеют  $S^*_{\eta} \geq 0,80$  кдж/моль.град. ( $\geq 190$  кал./моль.град.).

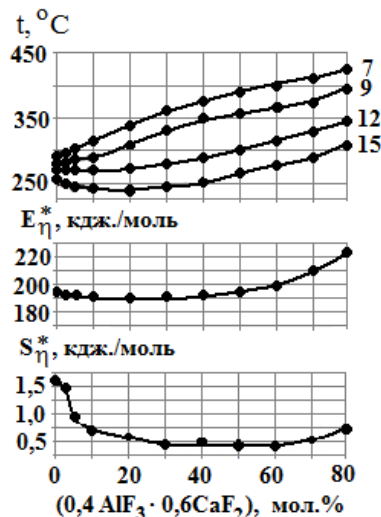


Рис. 1. Изокомы ( $\lg \eta = 7, 9, 12, 15 \text{ Па} \cdot \text{с}$ ), свободная энергия активации вязкого течения ( $E^*_{\eta}$ , кдж/моль) и энтропия активации вязкого течения ( $S^*_{\eta}$ , кдж/моль.град.) в области температур размягчения для стекол системы  $\text{NaPO}_3 - (0,4 \text{ AlF}_3 \cdot 0,6 \text{ CaF}_2)$ .

Введение кальцийфторалюминатной эвтектики в метафосфат натрия вначале (до 40 мол.%) увеличивает вязкость незначительно, температура  $t_{\eta 12}$  увеличивается всего на 16 °C. Энергия активации вязкого течения тоже меняется незначительно. При дальнейшем увеличении концентрации кальцийфторалюминатной эвтектики с 40 до 80 мол.% температура  $t_{\eta 12}$  увеличивается на 74 °C. Энтропия активации вязкого течения при введении кальцийфторалюминатной эвтектики резко уменьшается: от 1,57 кдж/моль.град. для  $\text{NaPO}_3$  до 0,50 кдж/моль.град. при содержании  $(0,4 \text{ AlF}_3 \cdot 0,6 \text{ CaF}_2) - 30 \text{ мол.}\%$ . Происходит переход из одномерно-связанной (цепочечной) структуры для  $\text{NaPO}_3$  стекла к двумерному строению.

Стекла в интервале концентраций кальцийфторалюминатной эвтектики 30-60 - мол.% имеют значение  $S^*_{\eta}$  ниже, чем 0,50 кдж/моль.град. (120 кал./моль.град.), что свидетельствует об увеличении степени пространственной увязанности структурной сетки стекла и о сохранении двумерно-увязанной структуры в данных концентрациях кальцийфторалюминатной эвтектики. Этот переход, вероятно, происходит сначала из-за перехода длинных метафосфатных цепочек в более короткие. В структуре стекла начинают появляться пирофосфатные группировки. В

данном случае фтор действует подобно тому, как в системах типа  $\text{MePO}_3\text{--MeF}$  [4, 5] (например, добавление к метафосфату натрия фтористого натрия отношение  $\text{Na/P}$  увеличивается, происходит укорочение длинных цепей и образуются концевые группы типа  $\text{--P-F}$  и  $\text{--P--O--Na}$ , увеличивается содержание орто- и пирогрупп).

Однако в нашем случае одновременно с деполимеризующим действием атомов фтора происходит сшивание образующихся коротких цепей ионами  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , о чем свидетельствуют вышеприведенные энергетические параметры вязкого течения.

Далее энтропия активации вязкого течения увеличивается до 0,75 кдж/моль.град. (при содержании 80 мол. %  $0,4\text{AlF}_3 \cdot 0,6\text{CaF}_2$ ). В структуре стекол появляются дифференцированные участки, которые не участвуют в построении пространственной сетки, что сопровождается увеличением кристаллизационной способности [1].

Энергия активации вязкого течения до содержания 40 мол. % кальцийфторалюминатной эвтектики почти не меняется. Далее она значительно увеличивается, что свидетельствует об увеличении доли структурных единиц с сильными химическими связями.

На рис. 2 представлено изменение микротвердости стекол в зависимости от концентрации вводимой кальцийфторалюминатной эвтектики. Видно, что микротвердость непрерывно увеличивается от 250 кг/мм<sup>2</sup> для натрийметафосфатного стекла до 430 кг/мм<sup>2</sup> для стекла с содержанием 80 мол. %  $(0,4\text{AlF}_3 \cdot 0,6\text{CaF}_2)$ .

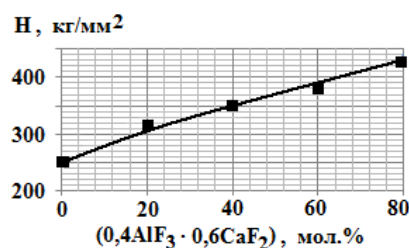


Рис. 2. Микротвердость ( $H$ , кг/мм<sup>2</sup>) стекол системы  $\text{NaPO}_3 - (0,4\text{AlF}_3 \cdot 0,6\text{CaF}_2)$ .

Если сравнить изменение вязкости и микротвердости, то целесообразно это делать сравнивая микротвердость с изокомой вязкости при  $\lg \eta = 12 \text{ Па·с}$ , что приблизительно соответствует температуре стеклования –  $t_g$  (12,3 Па·с). Это сравнение при малых концентрациях (до 20 мол. % кальцийфторалюминатной эвтектики) не меняет значение вязкости. Такое положение существует и при изменении dilatометрической температуры стеклования для этих составов стекол, представленного в работе [1]. Такой факт можно объяснить тем, что вязкое течение лимитируется термическими переключениями наиболее сла-

бых химических связей и в этих пределах концентраций ( $0,4 \text{ AlF}_3 \cdot 0,6 \text{ CaF}_2$ ) вероятно более значимо влияние ионов фтора, которые приводят к появлению подвижных концевых групп P-F, P-O-Me-F (Me -  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ). В процессе же микровдавливания, при определении микротвердости, нужно учитывать не только характер подвижных химических групп, но и характер всех структурных преобразований, лимитирующих процесс микровдавливания, и приводящих к эффекту уплотнения структуры. В нашем случае, причину отсутствия корреляции микротвердости и вязкости вероятно можно искать в уплотняющем действии ионов алюминия и кальция в перевес влияния ионов фтора. Эти выводы подтверждаются данными изменения плотности и мольного объема стекол представленными в работе [1]. Плотность линейно увеличивается, а мольный объем уменьшается, что и свидетельствует о непрерывном процессе уплотнения структуры стекол с ростом концентрации кальцийфторалюминатной эвтектики.

Для дополнительного подтверждения уплотнения структуры при введении фторидов кальция и алюминия может быть полезным рассматривать структурные изменения с точки зрения изменения величины элементарного объема делокализованного иона  $\Delta v_e$ , согласно работам [4, 5]. В этих работах развито представление о том, что делокализация иона (предельное смещение активного иона) служит необходимым условием реализации элементарного акта вязкого течения стекол и их расплавов. По данным этих работ величина микротвердости по Виккерсу совпадает с величиной текучести -  $H_v \approx \sigma_y$ . Предел текучести  $\sigma_y$  имеет смысл напряжения, необходимого для критического смещения (делокализации) кинетической единицы. В результате авторы приходят к следующей связи между пределом текучести  $\sigma_y$  и температурой стеклования  $T_g$ :  $\sigma_y = k \ln (1/f_g) T_g / \Delta v_e$ , где  $f_g$  – доля флуктуационного объема замороженная при температуре стеклования  $T_g$ , которая для большинства стекол, слабо зависит от их природы, является постоянной величиной и меняется в пределах  $\approx 0.025\text{--}0.030$ .

Если учитывать, что  $H_v \approx \sigma_y$ , то для  $\Delta v_e$  можно записывать следующее выражение:

$$\Delta v_e = \ln (1/f_g) \cdot k \cdot T_g / H_v$$

Аналогичную формулу, для среднего объема «дырки»:  $\Delta v_e = 3 \cdot k \cdot T_g / H_v$ , было предложено в ранней работе Сандитова [6] с соавторами. Однако, по данным работы [4] для стекол на основе метафосфата натрия значение  $f_g$  принято в пределах  $0,013\div 0,016$ . В наших расчетах мы взяли среднее значение  $f_g \sim 0,014$  и в этом случае коэффициент  $\ln (1/f_g)$  получается равный 4,3. За величину  $T_g$  мы взяли температуру соответствующую  $lg \eta = 12 \text{ Па} \cdot \text{с}$ .

Наши расчеты для чистого натрий-фосфатного стекла величина  $\Delta v_e$  составляет  $\approx 12,4 \text{ \AA}^3$ , а для стекла содержащего 80 мол.% ( $0,4 \text{ AlF}_3 \cdot 0,6 \text{ CaF}_2$ ) средний объем дырок составляет  $8,2 \text{ \AA}^3$ .

По данным [4]  $\Delta v_e$  для натрийметафосфатного стекла составляет  $16 \text{ \AA}^3$ . Расхождение с нашим результатом связано, вероятно, с разными условиями варки стекол и определения температуры стеклования и микротвердости.

Несмотря на это, полученные нами данные тоже свидетельствуют об уплотняющем действии фторидов кальция и алюминия на структуру натрий-фосфатного стекла. Согласованная (линейная) зависимость температуры стеклования и микротвердости для различных силикатных стекол, приведенная в работе [4], подтверждается и для наших стекол.

На рис. 3. представлена зависимость изменения температуры стеклования и микротвердости наших стекол, которую можно считать линейной если учесть точность их определения.

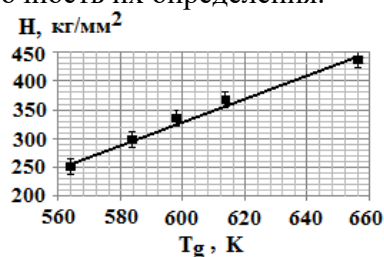


Рис. 3. Зависимость дилатометрической температуры стеклования  $T_g$  и микротвердости ( $H, \text{ кг/мм}^2$ ) стекол системы  $\text{NaPO}_3 - (0,4 \text{ AlF}_3 \cdot 0,6 \text{ CaF}_2)$ .

На рис. 4 представлено изменение химической устойчивости стекол системы  $\text{NaPO}_3 - (0,4 \text{ AlF}_3 \cdot 0,6 \text{ CaF}_2)$ . Как видно натрийметафосфатное стекло в условиях определения химической устойчивости почти полностью растворяется. Далее химическая устойчивость постепенно увеличивается, и при содержании кальцийфторалюминатной эвтектики 60-80 мол. % потери веса составляют 1,13 и 1,0% соответ-

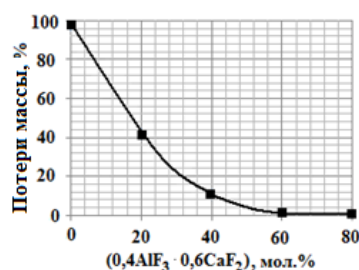


Рис. 4. Химическая устойчивость стекол системы  $\text{NaPO}_3 - (0,4 \text{ AlF}_3 \cdot 0,6 \text{ CaF}_2)$ .

ственно. Такое поведение химической устойчивости тоже свидетельствует о значительном упрочнении структуры исходного натрийметафосфатного стекла при введении кальцийфторалюминатной эвтектики.

Таким образом, можно констатировать, что при введении кальцийфторалюминатной эвтектики в натрийметафосфатное стекло происходит переход линейно-цепочечной структуры натрийметафосфатного стекла в двумерно связанную структуру в интервале концентраций фторидов 30-60 мол.%. В результате структура стекол уплотняется и упрочняется, о чем свидетельствуют также данные по микротвердости, химической устойчивости и рассчитанные величины элементарных объемов микропустот.

**NaPO<sub>3</sub>·(0,4AlF<sub>3</sub>·0,6CaF<sub>2</sub>) ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅՈՒՆԸ,  
ՄԻԿՐՈԿԱՐԾՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՑՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ**

**Մ.Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ, Մ.Ս. ՍԱՐԳՍՅԱՆ**

*Ուսումնասիրվել են NaPO<sub>3</sub>·(0,4AlF<sub>3</sub>·0,6CaF<sub>2</sub>) համակարգի ապակիների մածուցիկության, միկրոկարծրության և քիմիական կայունության փոփոխությունները՝ կախված նրանց բաղադրությունից: Ապակիների մածուցիկությունն ուսումնասիրվել է նրանց փափկեցման ջերմաստիճանային տիրույթներում՝ օգտագործելով Սլավյանսկու վիսկոզիմետրը, որը կատարելագործվել է Նեմիլովի և Պետրովսկու կողմից: Մածուցիկության և մածուցիկ հոսքի էներգետիկ բնութագրերի (E<sup>o</sup>η, S<sup>\*</sup>η) փոփոխման առանձնահատկությունները բացատրված են Նեմիլովի կողմից առաջարկված էմպիրիկ դրույթներով:*

*Նատրիումմետաֆոսֆատային ապակու մեջ կալցիումֆտորալյումինատային էվտեկտիկայի ավելացումը՝ մինչև 40 մոլ.%, մածուցիկությունն ավելանում է աննշան, մածուցիկ հոսքի ակտիվացման էներգիան համարյա չի փոխվում: Ֆտորիդների նշված պարունակության սահմաններում գերակայում է ֆտոր իոնների դեստրուկտիվ դերը: Հետագայում կալցիումֆտորալյումինատային էվտեկտիկայի կոնցենտրացիայի ավելացման հետ ավելանում է E<sup>o</sup>η-ն, և նվազում է S<sup>\*</sup>η-ն: Տեղի են ունենում ապակու կառուցվածքի խտացում և ամրացում: Ավելանում է ապակու տարածական ցանցի ճյուղավորման աստիճանը, կատարվում է անցում միաչափ կառուցվածքից երկչափի:*

*lgη = 12 Պասկ .վրկ. մածուցիկության և միկրոկարծրության ընթացքների մի փոքր տարբերությունը կապված է նրանց արտահայտման տարբեր մեխանիզմների հետ:*

*Մածուցիկության, միկրոկարծրության, քիմիական կայունության և ազատ ծավալի փոփոխությունները, երբ կալցիումֆտորալյումինատային էվտեկտիկայի կոնցենտրացիան մեծ է 30 մոլ.% - ից, բերում են նատրիումմետաֆոսֆատային ապակու կառուցվածքի խտացման և ամրացման:*



## VISCOSITY, MICROHARDNESS AND CHEMICAL STABILITY OF GLASSES OF THE $\text{NaPO}_3\text{-(0.4AlF}_3\cdot\text{0.6CaF}_2\text{)}$ SYSTEM

M. A. POGOSYAN\* and M. S. SARGSYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA

Bld. 10, 2 Lane, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia

\*E-mail: m\_pogosyn@mail.ru

The change in viscosity, microhardness and chemical resistance of glasses of the  $\text{NaPO}_3\text{-(0.4AlF}_3\cdot\text{0.6CaF}_2\text{)}$  system depending on their composition is studied. The viscosity of glasses was studied in the range of their softening temperatures using a viscometer designed by V.T. Slavyansky, improved by S.V. Nemilov and G.T. Petrovsky. To interpret the change in viscosity and energy parameters ( $E^\circ\eta$ ,  $S^*\eta$ ) of a viscous flow, we followed the empirical principles proposed by S.V. Nemilov. Adding calcium fluoroaluminate eutectic into sodium metaphosphate glass, (up to 40 mol. %), slightly increases the viscosity; the activation energy of the viscous flow almost does not change. In this range of fluoride concentrations, the destructive role of fluorine ions is more pronounced. Further, as the concentration of calcium fluoroaluminate eutectic increases,  $E^\circ\eta$  increases and  $S^*\eta$  decreases. The structure of the glass becomes denser and stronger. The spatial connectivity of the structure is increased; also, there is a transition from a one-dimensional to a two-dimensional structural mesh.

Some difference in the nature of the change in viscosity at  $\lg\eta = 12$  Pa.s and microhardness is related to the difference in the mechanisms of viscous flow and the resistance of the structure to the process of microindentation of the diamond pyramid. Changes in viscosity, microhardness, chemical stability, and elemental free volume confirm that the structure of sodium metaphosphate glass becomes denser and stronger by the introduction of calcium fluoroaluminate eutectic of more than 30 mol %.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1]. *Погосян М.А.*, Хим. ж. Армении. LXXIII, 2-3, 2020, с.194-203.
- [2]. *Немилов С.В., Петровский Г.Т.* ЖПХ, т.36, 1963, с. 222-224.
- [3]. *Немилов С.В.* «Оптическое материаловедение: Физическая химия стекла». Учебное пособие, курс лекций. СПб: СПбГУ ИТМО, 2009 г. - 113 стр.
- [4]. *Сандитов Д.С., Бадмаев С.С.*// Неорг. материалы, 2019, том 55, № 10, с. 1108–1115.
- [5]. *Сандитов Д.С.*// ЖЭТФ, том 142, вып. 1 (7), 2012, с. 123-137.
- [6]. *Сандитов Д.С., Бартенев Г.М., Разумовская И.В.* В сб. Стекло и стекловидные покрытия. Рига, «Зинатне», 1970, с. 171.