

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В ГЕРМАНАТНЫХ СИСТЕМАХ

А. Д. АКОПЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Поступило 14 V 1970

Исследована область стеклообразования шести бинарных и пяти трехкомпонентных германатных систем. Обнаружена связь между ионным радиусом модификатора и областью стеклообразования исследованных систем. Приведены сравнительные данные областей стеклообразования соответствующих боратных, силикатных и германатных систем.

Рис. 6 табл. 4, библи. ссылок 4.

В связи со специфическими свойствами германатных стекол, вносимыми самим стеклообразователем, в последнее время наблюдается повышенный интерес к этим стеклам.

В настоящей работе приведены результаты исследования области стеклообразования в бинарных $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{RO}-\text{GeO}_2$ и трехкомпонентных $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ (где $\text{RO}=\text{MgO}$, CaO , BaO , ZnO , PbO) системах.

Для установления области стеклообразования мы исходим из 10 г стекломассы. В качестве сырьевых материалов использовались Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , BaCO_3 , ZnO , Pb_2O_4 марки „х. ч.“ и особо чистый GeO_2 . Составы стекол изменялись в молекулярных процентах. Максимальная температура варки — 1350° .

Стекла варились в корундовых тиглях емкостью 10 мл. Тигли со стеклом охлаждались на воздухе. Охлажденные расплавы осматривались невооруженным глазом. Проведение варок в корундовых тиглях приводит к некоторому растворению глинозема, который может повлиять на стеклообразование. Контрольные опыты, проведенные в платиновом тигле, показали, что изменения области стеклообразования незначительны и выбранная нами методика удовлетворительна для тех выводов, которые вытекают из настоящей работы. Для определения области стеклообразования, в особенности сравнения полученных результатов с данными других исследователей, важны количество взятого стекла и способ его охлаждения [1].

На рисунках 1—5 приведены области стеклообразования исследованных систем, на которых черными кружками обозначены составы, полученные в стеклообразном состоянии, а светлыми — закристаллизованные.

MgO с GeO_2 в бинарной системе не образуют стекла, а в трехкомпонентной существует узкая область стеклообразования (рис. 1), которая уже области в соответствующей силикатной системе.

В бинарной системе $\text{BaO}-\text{GeO}_2$ (рис. 2), область стеклообразования разделяется на две части: от 100 до 80 и от 50 до 40 мол. % GeO_2 . Подобная картина наблюдается и в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{TeO}_2$ [1]. В то же время, как показали наши опыты, в трехкомпонентной системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$ область стеклообразования не разделяется.

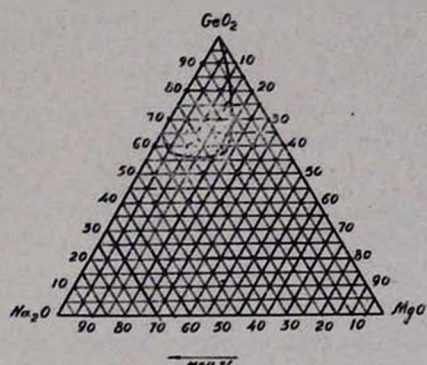


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$.

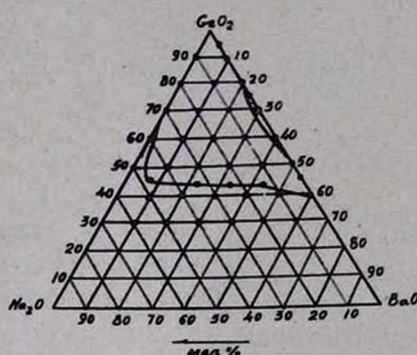


Рис. 2. Область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{GeO}_2$.

В двухкомпонентной системе $\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ область стеклообразных составов находится в пределах от 100 до 55%, причем от 80 до 65% получают непрозрачные заглушенные стекла.

Области стеклообразных составов в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{GeO}_2$ представлены на рисунках 3 и 4.

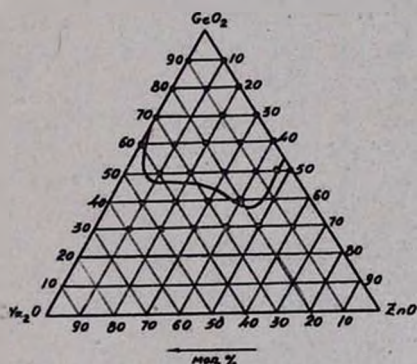


Рис. 3. Область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{GeO}_2$.

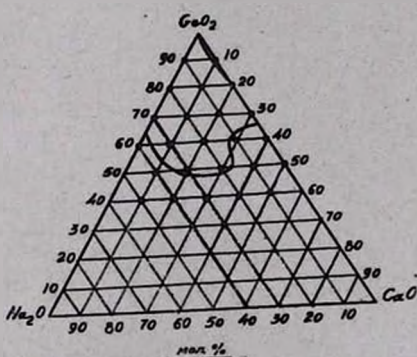


Рис. 4. Область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{GeO}_2$.

Самую широкую область стеклообразования из изученных нами систем имеет система $\text{Na}_2\text{O}-\text{PbO}-\text{GeO}_2$ (рис. 5). Область стеклообразных составов находится в пределах 55 мол. % PbO и 35 мол. % Na_2O . Соответствующие силикатные и боратные системы тоже обладают широкой областью стеклообразования [2].

В таблице 1 приведены данные исследованных двухкомпонентных систем. Необходимо указать, что полученные результаты согласуются с [3].

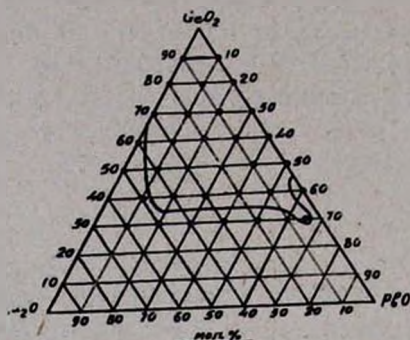


Рис. 5. Область стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}—\text{PbO}—\text{GeO}_2$.

Вопросы связи между областью стеклообразования и различными физико-химическими показателями обсуждались в ряде работ; при этом в качестве критерия стеклообразования выдвигались различные показатели: прочность однородной связи, электроотрицательность [1], ион-кислородное притяжение [4], ионный потенциал [1] и т. д.

Таблица 1

Окислы	Область стек- лообразования GeO_2 , мол. %	Ионный радиус модифи- катора, Å	Ион-кисло- родное при- тяжение, $J=2\pi/r^2$
Li_2O	100—76,2*	0,78	0,5
Na_2O	100—65,0	0,98	0,36
K_2O	100—40,5*	1,33	0,24
MgO	100	0,78	0,95
CaO	85—65	1,06	0,70
BaO	100—80	1,43	0,53
	50—40	0,83	0,80
ZnO	100—55	1,32	0,55
PbO	100—45		

* По данным работы [3].

Для качественных выводов мы ограничились в настоящей работе ионными радиусами модификаторов и ион-кислородным притяжением (табл. 1). С повышением ионного радиуса иона-модификатора расширяется и область стеклообразования. Так, для щелочно-германатных систем самая большая область стеклообразования имеется в системе $\text{K}_2\text{O}—\text{GeO}_2$, для щелочноземельно-германатных — в системе $\text{BaO}—\text{GeO}_2$.

Наблюдается также связь между J и областью стеклообразования двухкомпонентных систем. При этом $J = 2z/r^2$, где z — число элементарных положительных зарядов, r — сумма радиусов катиона и кислородного иона в Å. С понижением значения J , увеличивается область образования. Аналогичная зависимость для силикатных систем была получена Дитцелем [4], который объясняет ее тем, что меньшие значения J соответствуют более рыхлым и менее упорядоченным структурам.

Область стеклообразования изученных систем уменьшается в ряду $K-Na-Li$; $Ba-Ca-Mg$ так же, как и увеличивается в этом ряду ион-кислородное притяжение.

Указанной общей закономерности не подчиняются системы $ZnO-GeO_2$ и $PbO-GeO_2$, в которых электронные оболочки ионов модификаторов отличаются от щелочных и щелочноземельных. Однако и здесь наблюдается зависимость величины области стеклообразования от ионного радиуса и ион-кислородного притяжения.

Зависимость области стеклообразования от ионного радиуса щелочного иона или ион-кислородного притяжения наблюдается также и в трехкомпонентных щелочно-германатных системах, в которых третьим компонентом служит окисел двухвалентного металла. В таблице 2 приведены сравнительные области стеклообразования в исследованных германатных трехкомпонентных системах, где за единицу области стеклообразования принята система $Na_2O-MgO-GeO_2$.

В этой же таблице для удобства повторно приведены ионные радиусы двухвалентных ионов.

Таблица 2

Система	Соотношение областей стеклообразования $Na_2O-RO-Ge_2O$	Радиус двухвалент- ного иона, Å
	$Na_2O-MgO-GeO_2$	
$Na_2O-MgO-GeO_2$	1	0,78
$Na_2O-CaO-GeO_2$	1,80	1,06
$Na_2O-BaO-GeO_2$	2,80	1,43
$Na_2O-ZnO-GeO_2$	2,70	0,83
$Na_2O-PbO-GeO_2$	4,10	1,32

По данным этой таблицы, в трехкомпонентных германатных стеклах при одинаковом щелочном окисле величина области стеклообразования, так же как и в двухкомпонентных системах, зависит от ионного радиуса и ион-кислородного притяжения двухвалентного иона.

Таким образом, можно утверждать, что величина области стеклообразования в трехкомпонентных щелочно-германатных системах зависит от ионного радиуса или ион-кислородного притяжения ионов модификатора. Для подтверждения этого вывода в таблице 3 приведены об-

ласти стеклообразования в германатных системах при разных щелочных окислах и одинаковом третьем компоненте. В каждом случае, как это видно из таблицы, с ростом ионного радиуса щелочного иона увеличивается область стеклообразования и это, по-видимому, не зависит от валентности третьего окисла.

Таблица 3

Система	Соотношение областей стеклообразования	Система	Соотношения областей стеклообразования
	$\frac{\text{Me}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2}{\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2}$		$\frac{\text{Me}_2\text{O}-\text{RO}_2-\text{GeO}_2}{\text{Li}_2\text{O}-\text{RO}_2-\text{GeO}_2}$
$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$	1	$\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$	1
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$	1,50	$\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$	2,10
$\text{K}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$	2,10	$\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$	3,30
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$	1	$\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{GeO}_2$	1
$\text{Na}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$	2,20	$\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{GeO}_2$	1,30
$\text{K}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$	2,70	$\text{K}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{GeO}_2$	2,20

В связи с изложенным интересно сравнение областей стеклообразования соответствующих германатных, силикатных и боратных трехкомпонентных систем (рис. 6), дающее возможность проследить за влиянием на величину области стеклообразования самого стеклообразующего иона. Такие данные приведены в таблице 4.

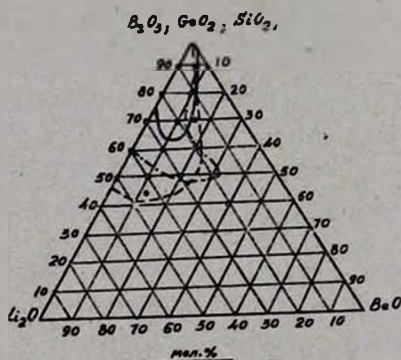


Рис. 6. Область стеклообразования в системе

$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}$ — стеклообразователь.

- - - - - $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3$ } [3].
 - · - · - $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$ }
 ——— $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2$ [2].

Эти данные показывают, что при одинаковых модифицирующих ионах величина области стеклообразования растет в ряду германаты—силикаты—бораты, что соответствует уменьшению ионного радиуса стеклообразующего иона или росту ион-кислородного притяжения.

Таблица 4

С и с т е м а	Соотношение областей стеклообразования $\text{Me}_2\text{O}-\text{RO}-\text{стеклооб.}$	Ионный радиус стеклооб- разователя $r, \text{\AA}$
	$\text{Me}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$	
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{GeO}_2^*$	1	0,53
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2^{**}$	1,60	0,41
$\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{B}_2\text{O}_3^{**}$	2,80	0,20
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{GeO}_2$	1	
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2^{**}$	1,32	
$\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3^{**}$	2,38	

* Данные работы [3].

** Данные работы [2].

Приведенные сравнения показывают, что величина области стеклообразования в оксидных стеклах зависит не только от ионного радиуса модификаторов, но и от ионного радиуса стеклообразующего иона.

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՑՈՒՄԸ ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

Ա. Դ. ՇԱԿՈՐՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված են երկկոմպոնենտ $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$, $\text{RO}-\text{GeO}_2$ և եռկոմպոնենտ $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$ (որտեղ $\text{RO}=\text{MgO}$, CaO , BaO , ZnO , PbO) սիստեմներում ապակեգոյացման տիրույթները:

Հաստատված է, որ ապակեգոյացման տիրույթը բինար և եռկոմպոնենտ գերմանատային սիստեմներում կախված է մոդիֆիկատորի իոնական շառավիղից և իոն-թթվածնային ձգողական ուժից:

Գերմանատային, բորատային և սիլիկատային համապատասխան սիստեմների ապակեգոյացման տիրույթների համեմատությունը ցույց է տալիս, որ ապակեգոյացման տիրույթը կախված է ապակի գոյացնող իոնի իոնական շառավիղից: Գերմանատային սիստեմներում ապակեգոյացման տիրույթը փոքր է համապատասխան բորատային և սիլիկատային սիստեմների ապակեգոյացման տիրույթից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. Роусон, «Неорганические стеклообразующие системы», Изд. «Мир», Москва, 1970.
2. М. А. Безбородов, Н. М. Бобкова, Диаграммы стеклообразных систем, Изд. БПИ им. И. В. Сталина, Минск, 1959.
3. Imaoka M. T. Jamazaki, J. Ceram. Ass. Japan, 72, 827, 182—191 (1964)
4. A. Dietzel, Electrochem., 48, 9 (1942).