

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И  
 НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
 СТЕКОЛ СИСТЕМЫ  $PbO-Al_2O_3-GeO_2$

О. К. ГЕОКЧЯН и К. А. КОСТАНЫАН

Поступило 1 VII 1970

Приведены результаты исследования области стеклообразования, электропроводности и плотности стекол системы  $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ . Найдены закономерности изменения отмеченных свойств в зависимости от состава и температуры. Исследовано влияние частичной кристаллизации на электропроводность исследованных стекол.

Рис. 6, табл. 1, библиограф. ссылок 7.

Настоящая работа посвящена совместному изучению области стеклообразования, электропроводности, вязкости и плотности стекол системы  $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ . Эти стекла легко получают в достаточно широком интервале составов и представляют интерес с точки зрения роли алюминия в проявлении влияния координационного изменения германия на физико-химические свойства исследованных стекол.

Варка стекол и методы исследования физико-химических свойств приведены в работе [1]. Область стеклообразования определялась методом, описанным в работе [2].

Составы, значения логарифмов удельных сопротивлений, вязкостей и плотностей для расплавленных стекол приведены в таблице.

На рисунке 1 сопоставлены области стеклообразования стекол системы  $PbO-Al_2O_3-GeO_2$  и  $PbO-Al_2O_3-B_2O_3$  [3]. Как видим, обе системы имеют близкие области стеклообразования, причем у боратной системы несколько большая.

Зависимость  $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$  для исследованных стекол в широком температурном интервале имеет вид вытянутой S-образной кривой. Прямолинейные участки, соответствующие высоковязкому и расплавленному состояниям, выражены не так четко, как в силикатных стеклах [4], и с этой точки зрения германатные стекла скорее всего похожи на боратные.

На рисунке 2 приведены изотермы  $\lg \rho$  в зависимости от содержания окиси оловца для твердого (при  $300^\circ$ ) и расплавленного (при  $1000^\circ$ ) состояний. Как и для бинарных стекол системы  $PbO-GeO_2$ , в исследованных стеклах характер изменения электропроводности от содержания окиси свинца в твердых и расплавленных стеклах различен [1].

Интересно отметить, что зависимость энергии активации электропроводности от содержания окиси свинца показывает аналогичную с рисунком 2 картину для твердого и расплавленного состояний. Для твердых стекол значения  $E_a$  менялись в пределах 30—100, в зависимости от состава стекла, для расплавленного состояния—20—70 ккал/моль.

Таблица

Обозначение стекло	Окислы, мол. %		Температура, °C				
	PbO	GeO <sub>2</sub>	300	1000	1100		20
			lg ρ	lg ρ	lg τ	d, г/см <sup>3</sup>	d, г/см <sup>3</sup>
1A	5	90	10,8	3,13	—	—	3,86
2A	15	80	11,0	1,50	1,90	4,38	4,55
3A	25	70	10,9	0,82	0,80	4,63	5,15
3C	30	65	10,7	0,70	—	—	5,45
4A	35	60	10,3	0,68	0,70	5,34	5,73
4B	40	55	9,5	0,60	0,80	5,28	5,94
5A	45	50	9,0	0,46	—	—	6,20
6A	55	40	8,6	0,18	0,51	6,34	6,85
7A	65	30	8,4	—	—	—	7,18
8A	75	20	—	0,03	—	—	7,54
10	80	10	—	0,03	—	—	—
11	70	20	—	0,04	—	—	7,55
11A	60	30	8,6	0,42	—	—	7,14
12	50	40	8,8	0,52	0,70	6,03	6,37
12A	40	50	9,5	0,60	0,82	5,67	5,82
16C	35	55	10,5	0,77	0,90	5,47	6,60
13	30	60	10,8	1,31	0,97	—	5,28
13A	20	70	10,7	1,55	1,20	—	4,78
14	10	80	10,7	2,03	—	—	4,15
13B	25	60	10,8	1,22	—	—	4,96
16B	35	50	10,5	0,86	—	—	5,63
12B	45	40	9,2	0,68	—	—	6,08
17B	55	30	8,7	0,46	—	—	—

\* Третий компонент — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

На изотермах проводимости твердых стекол вблизи составов, соответствующих 34 мол. % PbO, наблюдается скачкообразное изменение электропроводности для разрезов 5 и 10 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

При исследовании влияния кристаллизации на электропроводность свинцово-германатных стекол нами показано, что при кристаллизации ряда составов с содержанием PbO до 15 мол. % в температурном интервале 950—980° происходит возрастание проводимости (см. также

рис. 3). Введение же до 5 мол. %  $Al_2O_3$  приводит к устранению этой кристаллизации.

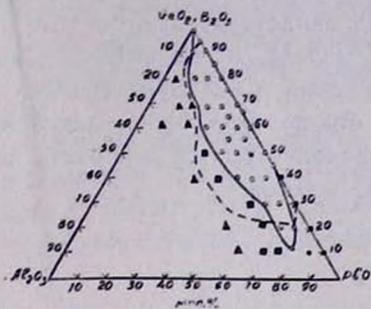


Рис. 1. Области стеклообразования систем  $PbO-Al_2O_3-GeO_2$  (сплошная линия) и  $PbO-Al_2O_3-V_2O_5-B_2O_3$  (пунктирная линия):  $\circ$  — стекло;  $\blacksquare$  — стекло + кристалл;  $\blacktriangle$  — спекшаяся масса;  $\bullet$  — сплошная кристаллизация.

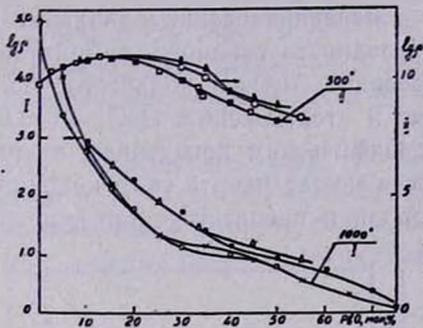


Рис. 2. Зависимость  $lg \rho$  от содержания окиси свинца в твердом и расплавленном состояниях. При  $300^\circ$   $Al_2O_3$  (°/а):  $\blacktriangle$  — 10;  $\circ$  — 5;  $\square$  — 0;  $\blacksquare$  — 0 [6]; при  $1000^\circ$  —  $\triangle$  — 15;  $\bullet$  — 10;  $x$  — 5;  $\circ$  — 0.

На рисунке 4 приведены изотермы вязкости исследованных стекол трех разрезов, содержащих 0,5 и 10 мол. %  $Al_2O_3$ . Приведенные данные показывают, что прибавление  $Al_2O_3$  не только приводит в общем к увеличению вязкости, но и устраняет существующий излом вязкости, наблюдаемый при 40 мол. %  $PbO$  в бинарных свинцово-германатных стеклах [1].

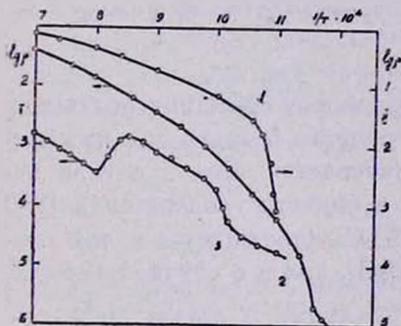


Рис. 3. Изменение  $lg \rho$  в зависимости от частичной кристаллизации. 1 — стекло 11; 2 — стекло 2А; 3 — стекло 1А.

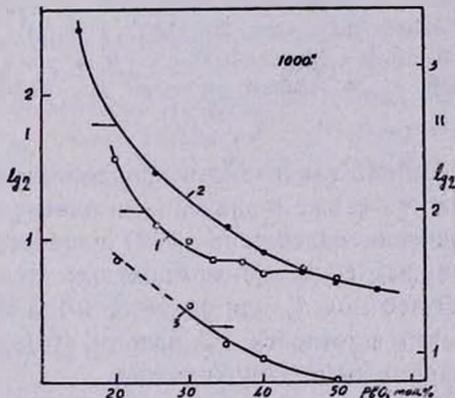


Рис. 4. Зависимость вязкости от содержания  $PbO$ .  $Al_2O_3$  (°/а): 1 — 0; 2 — 5; 3 — 10.

Для всей исследованной системы стекол температурная зависимость вязкости выражается уравнением Евстропьева [5]:

$$\lg \eta = a + \frac{b}{T^2} \quad (1)$$

Вышеприведенные данные о влиянии  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на вязкость и электропроводность свинцово-германатных стекол свидетельствуют о том, что введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в количестве больше 10 мол. %, по-видимому, приводит к торможению  $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$  превращения. Сказанное связано со специфическим поведением алюминия в стекле. Возможно, алюминий тоже может менять свою координацию, расходуя тем самым часть кислорода и препятствуя превращению  $\text{GeO}_4 \rightarrow \text{GeO}_6$ .

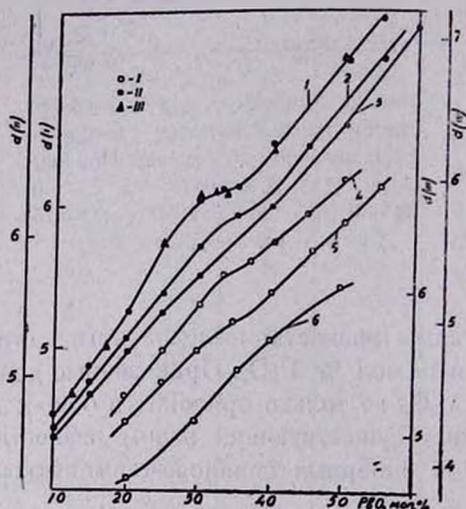


Рис. 5. Зависимость плотности от содержания  $\text{PbO}$ . При  $20^\circ$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  (о/о): 1—0; 2—5; 3—10; при  $1000^\circ$ —4—0; 5—5; 6—10. ○, ●—данные авторов; ▲—данные работы [7].

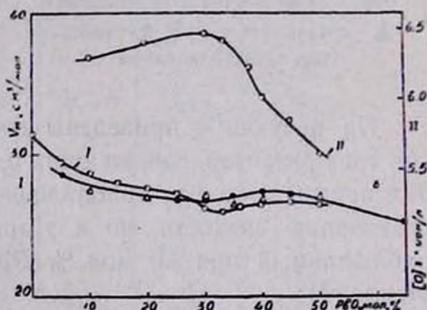


Рис. 6. Зависимость концентрации кислородных ионов и молярных объемов от содержания  $\text{PbO}$  при  $1000^\circ$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (мол. о/о): ○—0; ●—5; ▲—10.

Роль глинозема в координационном изменении германия подтверждается также и значениями плотности. Из рисунка 5 видно, что при увеличении содержания  $\text{PbO}$  плотность увеличивается. Как в случае бинарных свинцово-германатных стекол [1], в области содержания  $\text{PbO}$  30—40 мол. % для разрезов 0 и 5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается излом изотермы плотности. На разрезе 10 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , как и в случае вязкости, изломы не обнаруживались.

На рисунке 6 изображены изотермы молярного объема и концентрации кислородных анионов в зависимости от содержания  $\text{PbO}$  в стекле при  $1000^\circ$  [1]. Добавка  $\text{PbO}$  до 35 мол. % в стеклах разреза 0 и 5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к уменьшению молярного объема и увеличению концентрации кислородных анионов. При введении 10 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  скачкообразного изменения молярного объема стекла вблизи составов с содержанием 30—40 мол. %  $\text{PbO}$  не происходит.

Обобщая все данные, можно сказать, что в случае свинцовых стекол, судя по характеру изменения объемной концентрации кислорода, мольного объема, электропроводности, вязкости и плотности с составом, переход германия в октаэдрическую форму происходит в областях до 33—35 мол. %  $PbO$  при разрезах 0 и 5 мол. %  $Al_2O_3$ ; дальнейшее увеличение содержания  $PbO$  приводит к разрушению большей части октаэдров.

Таким образом, можно утверждать, что введение окиси алюминия в свинцово-германатные стекла приводит к торможению координационного перехода  $GeO_4 \rightarrow GeO_6$ , что существенным образом сказывается на физико-химических свойствах стекол системы  $PbO-Al_2O_3-GeO_2$ .

**$PbO-Al_2O_3-GeO_2$  ՍԻՍՏԵՄԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԱՊԱԿԵԴՈՅԱՑՄԱՆ  
ՏԻՐՈՒՅԹՆԵՐԻ ԵՎ ՈՐՈՇ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏՎՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ**

Օ. Ղ. ԳՅՈԿՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏՅԱՆԱՆ

**Ա մ փ ո փ ու մ**

Ուսումնասիրված են  $PbO-Al_2O_3-GeO_2$  սիստեմի ապակեգոյացման արևույթը, ստացված ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, մածուցիկությունը և խտությունը: Յուրյ է տրված նշված ֆիզիկա-քիմիական հատկությունների փոփոխվելը՝ կախված շրմաստիճանից և բաղադրությունից: 0 և 5 մոլ. %  $Al_2O_3$ -ի հաստատուն քանակի դեպքում նկատվել է հատկություն-բաղադրություն կորերի ընթացքի շեղում մոտ 30—40 մոլ. %  $PbO$ -ի պարունարկության դեպքում, իսկ  $Al_2O_3$ -ի հետագա ավելացումը հանգեցնում է այդ շեղումների վերացման: Նշված հանգամանքը բացատրվում է  $Al_2O_3$ -ի առանձնահատուկ հատկությամբ: Նկատվել է, որ  $Al_2O_3$ -ի 5%-ից բարձր քանակների ավելացումը  $PbO-GeO_2$  սիստեմի ապակիներում արգելակում է  $GeO_4 \rightarrow GeO_6$  կարգի կոորդինացիոն փոփոխությունը: Ուսումնասիրված է մասնակի բյուրեղացման ազդեցությունը էլեկտրահաղորդականության վրա՝ կախված ապակու բաղադրությունից:

**Л И Т Е Р А Т У Р А**

1. К. А. Костянян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 3 (1968).
2. М. К. Murthy, В. Scroggie, Phys. and Chem. of Glasses, 6, 5 (1965).
3. М. А. Безбородов, И. М. Бобкова, С. М. Бреховских, Н. Н. Ермоленко, Э. Э. Мазо, Е. А. Порай-Кошиц, Диаграммы стеклообразных систем. Изд. БПИ, Минск, 1959, стр. 202.
4. К. А. Костянян, Докт. дисс., Ереван, 1968.
5. А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев, ЖФХ, 15, 109 (1941).
6. К. С. Евстропьев, А. О. Иванов, Оптико-механическая промышленность, 9, 1 (1959).
7. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, 145, 797 (1962).