

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.113.621'47'

ВЛИЯНИЕ ОКСИ КАДМИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Г. Т. ШАХМУРАДЯН, К. А. КОСТАНЫАН и С. Г. ДЖАВУКЦЯН

Поступило 27 V 1974

Приведены результаты исследования плотности, коэффициента линейного термического расширения, показателя преломления, химической устойчивости и кристаллизационной способности стекол системы $M_2O-CdO-SiO_2$, где M_2O —окислы щелочных металлов. Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Настоящая работа, являющаяся продолжением наших предыдущих исследований [1,2], посвящена некоторым физико-химическим свойствам стекол систем $Li_2O-CdO-SiO_2$ (а), $Na_2O-CdO-SiO_2$ (б) и $K_2O-CdO-SiO_2$ (в).

Составы стекол и их варка приведены в работе [2]. Плотность стекол определялась пикнометрическим методом в толуоле, коэффициент термического расширения (КТР)—на dilatометре ДКВ-1, показатель преломления—иммерсионным, химическая устойчивость—зерновым [3] по отношению к 20% раствору HCl и дистиллированной воде, кристаллизационная способность—политермическим методом (при 2-часовой выдержке), составы выделяющихся кристаллических фаз—методом рентгенофазового анализа порошков—на рентгеновской установке УРС-50.

На рис. 1 приведены результаты определения плотности исследованных стекол. Полученные данные показывают, что литиевые стекла обладают более высокой плотностью, чем натриевые и калиевые. Для оценки характеристик компактности структуры стекла был рассчитан объем (V_0) стекла, содержащий *g-ат* кислорода по формуле

$$V_0 = \frac{M}{d \cdot n}$$

где M —молекулярный вес стекла, выраженный в виде мольных долей окислов, помноженных на их молекулярные веса; d —плотность стекла, $г/см^3$, n —число *g-ат* кислорода, содержащихся в стекле (табл. 1).

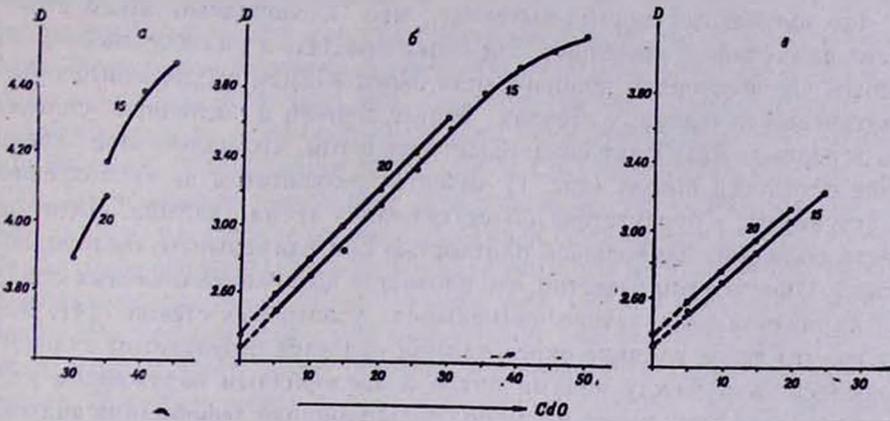


Рис. 1. Плотность стекол системы $M_2O-CdO-SiO_2$, где M_2O : а— Li_2O , б— Na_2O , в— K_2O ; цифры у кривых—содержание M_2O в стекле, мол. %; то же для рис. 2—5.

Таблица 1
Объем (V_0), содержащий 1 г-ат кислорода в кадмийсодержащих силикатных стеклах

Обозначение стекла	Составы, мол. %*			V_0		
	M_2O	CdO	SiO_2	литиевые	натриевые	калиевые
1-О	14,3	—	85,7	—	13,92	—
2-О	16,7	—	83,3	13,22	—	—
1-М	15,0	5,0	80,0	—	14,12	15,0
2-М	15,0	10,0	75,0	—	14,14	15,26
3-М	15,0	15,0	70,0	—	14,18	15,46
4-М	15,0	20,0	65,0	—	14,27	15,65
5-М	15,0	25,0	60,0	—	14,36	15,86
6-М	15,0	30,0	55,0	—	14,52	—
7-М	15,0	35,0	50,0	12,66	14,78	—
8-М	15,0	40,0	45,0	13,00	15,20	—
9-М	15,0	45,0	40,0	13,78	16,02	—
10-М	15,0	50,0	35,0	—	16,92	—
3-О	20,0	—	80,0	13,13	14,03	—
11-М	20,0	5,0	75,0	—	14,04	15,51
12-М	20,0	10,0	70,0	—	14,23	15,69
13-М	20,0	15,0	65,0	—	14,38	15,95
14-М	20,0	20,0	60,0	—	14,40	16,30
15-М	20,0	25,0	55,0	—	14,59	—
16-М	20,0	30,0	50,0	12,78	14,67	—
17-М	20,0	35,0	45,0	13,17	—	—

* Значения V_0 для двухкомпонентных систем взяты из [5].

Из полученных данных вытекает, что кислородный объем стекла имеет наименьшее значение в литиевых стеклах, а наибольшее — в калиевых. С увеличением концентрации окиси кадмия кислородный объем в натриевых и калиевых стеклах растет, причем в последних сильнее, чем в первых. Этот факт свидетельствует о том, что полученное увеличение плотности стекол (рис. 1) является результатом не «уплотнения» их структуры, а присутствия более тяжелого атома кадмия. Литиевые стекла обладают наибольшей плотностью при наименьшем кислородном объеме. Вместе с тем известно, что плотность щелочно-силикатных стекол при комнатной температуре наименьшая у литиевых стекол [4]. Возможно, что такое влияние окиси кадмия является результатом сильного взаимодействия между ионами лития и кислородным окружением кадмия благодаря чему имеет место поляризационная деформация кадмиевых полиэдров с возникновением более уплотненной структуры. Не исключено, что литиевые стекла в результате такого взаимодействия образуют более правильную структуру, близкую к кристаллической, что и является причиной более узкой области стеклообразования в литиевой системе по сравнению с натриевой и калиевой [1].

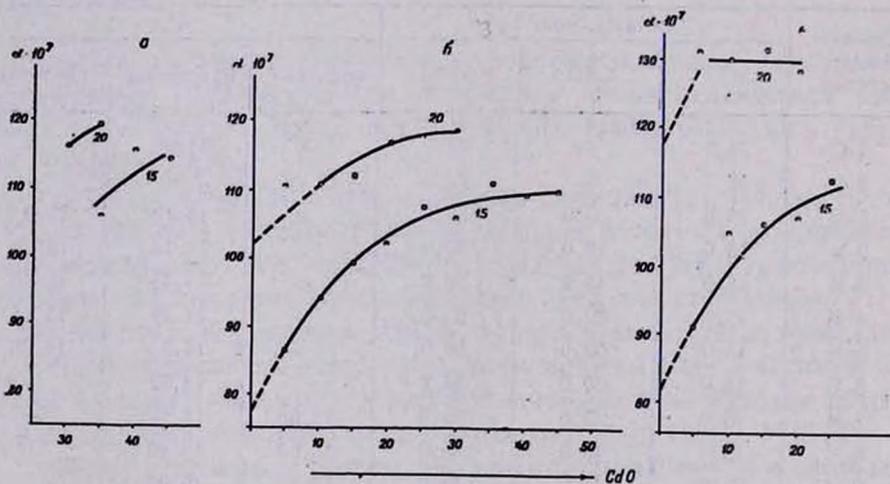


Рис. 2. Коэффициент линейного термического расширения ($\alpha \text{град}^{-1}$) в интервале $50-400^\circ$ стекло системы $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

Расчеты показали, что значения плотностей по факторам Аппена согласуются с полученными нами экспериментальными данными для составов стекол, содержащих до 30 мол. % окиси кадмия в натриевых и 25 мол. % окиси кадмия в калиевых системах.

Приведенные на рис. 2 результаты измерения КТР исследованных стекол показывают, что влияние окиси кадмия на КТР щелочно-силикатных стекол зависит как от вида и концентрации щелочного иона, так и от концентрации окиси кадмия. В натриевых стеклах при содержании 15 мол. % Na_2O наблюдается резкое повышение КТР до содержания при-

мерно 30 мол. % CdO. Выше этого предела КТР остается практически постоянным, в то время как при содержании 20 мол. % Na₂O увеличение концентрации окиси кадмия за счет SiO₂ до 30 мол. % приводит к небольшому изменению КТР (рис. 26). Аналогичная картина наблюдается и в калиевых стеклах, с той лишь разницей, что в этом случае при содержании 20 мол. % K₂O введение до 20 мол. % CdO не приводит к изменению КТР. На основании полученных результатов можно предположить, что в исследованных стеклах влияние CdO на КТР связано с ролью иона кадмия в структурной сетке стекла. По-видимому, при малом содержании щелочных окислов замена первых порций SiO₂ на CdO приводит к разрыхлению структурной сетки, при дальнейшем же увеличении содержания окиси кадмия часть ионов кадмия встраивается в структурную сетку стекла. Последнее имеет место также при добавлении первых же порций CdO в стеклах, содержащих большое количество щелочных окислов, имеющих рыхлую структуру.

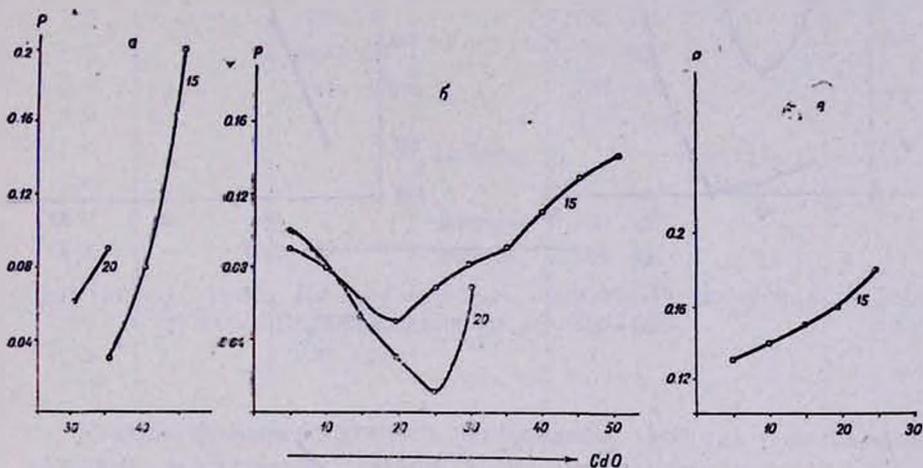


Рис. 3. Химическая устойчивость P (потеря веса, %) стекол системы $M_2O-CdO-SiO_2$ по отношению к дистиллированной воде.

Значения КТР, полученные нами, отличаются от рассчитанных по факторам Аллена. Абсолютная величина парциального множителя окиси кадмия для исследованных нами стекол имеет различные значения, колеблющиеся в широких пределах по сравнению с фактором Аллена.

В исследованных стеклах замена первых порций SiO₂ на CdO при постоянном содержании окиси натрия приводит к незначительному изменению химической устойчивости, а последующая замена понижает ее. С повышением содержания CdO в литиево-силикатных и калиево-силикатных стеклах химическая устойчивость резко понижается (рис. 3,4). Аналогичная картина наблюдалась также для систем $M_2O-ZnO-SiO_2$ [6].

Замена кремнезема окисью кадмия приводит к повышению показателя преломления (рис. 5). С повышением содержания щелочных окис-

лов наблюдается незначительное увеличение показателя преломления в натриевых и калиевых стеклах. Расчетные данные показателя преломления по факторам Аллена дают хорошее соответствие с экспериментальными данными как для кадмийсодержащих натрий-силикатных, так и калий-силикатных стекол до 50 и 25 мол. % CdO , соответственно.

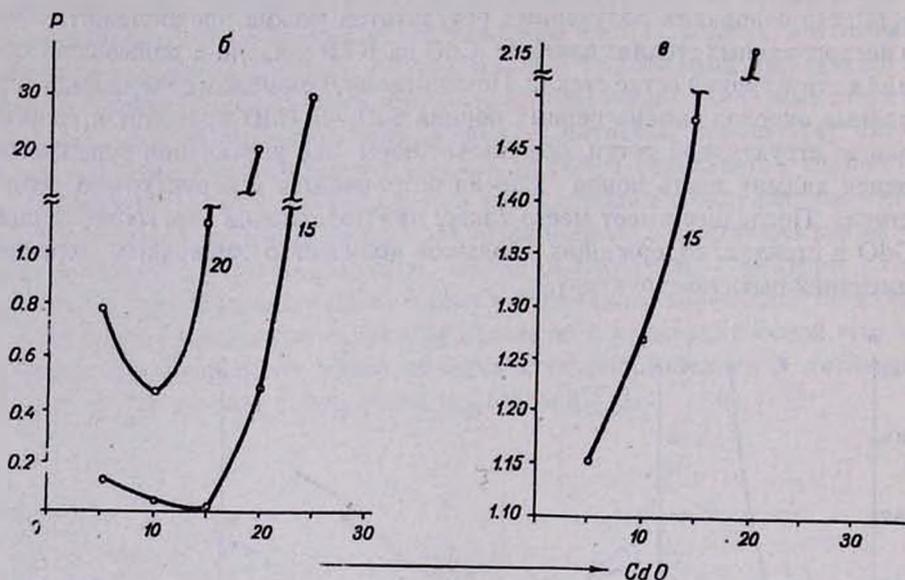


Рис. 4. Химическая устойчивость P (потеря веса, %) с стекол системы $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$ по отношению к 20% HCl .

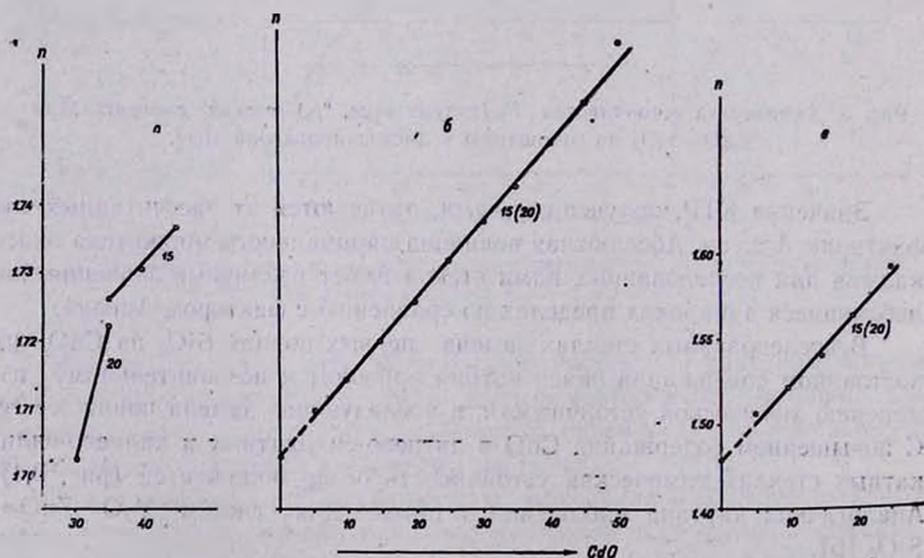


Рис. 5. Показатель преломления n стекол системы $\text{M}_2\text{O}-\text{CdO}-\text{SiO}_2$.

Исследования показали, что литиевые стекла более склонны к кристаллизации, чем натриевые, а калий-силикатные вообще не кристаллизуются при 2-часовой выдержке (табл. 2).

Таблица 2
Характер и границы кристаллизации стекол систем $M_2O-CdO-SiO_2$

Шифр стекла	Л и т и е в ы е		Н а т р и е в ы е		К а л и е в ы е	
	характер кристал.	границы крист., °С	характер кристал.	границы крист., °С	характер кристал.	границы крист., °С
1-М			поверхн.	655—1940	не крист.	—
2-М			"	690—1050	"	—
3-М			"	720—870	"	—
4-М			"	750—950	"	—
5-М			объемн.	720—920	"	—
6-М			"	750—960	"	—
7-М	объемн.	650—930	"	720—950	"	—
8-М	"	680—950	"	720—960	"	—
9-М	"	690—1140	"	720—960	"	—
10-М			"	650—1000	"	—
11-М			не крист.	—	не крист.	—
12-М			"	—	"	—
13-М			поверхн.	690—800	"	—
14-М			объемн.	720—830	"	—
15-М			"	615—890	"	—
16-М	объемн.	650—950	"	650—900	"	—
17-М	"	650—640	"		"	—

Рентгенофазовым анализом установлено, что при кристаллизации литиевых и натриевых стекол в основном выделяются $Li_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot SiO_2$ и в незначительных количествах другие силикаты лития, натрия, силикаты кадмия и SiO_2 в различных модификациях, а также соединения, пока не идентифицированные.

ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴԻ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԻՄՆԱ-ՍԻԼԻԿԱՏԱՑԻՆ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎՐԱ

Հ. Տ. ՇԱՀՄՈՒՐԱԴՅԱՆ, Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ Լ Ս. Գ. ԶԱՎՈՒԿՑՅԱՆ

Հետազոտված են $M_2O-CdO-SiO_2$ ($M_2O=Li_2O, Na_2O, K_2O$) համա-
կարգերի որոշ ապակիների խտությունը, գծային ջերմային ընդարձակման
գործակիցը, բեկման ցուցիչը, ֆիմիական կայունությունը թորած ջրի և
20% HCl լուծույթի նկատմամբ և բյուրեղացման հատկությունները:

Նշանակով հետազոտված հատկություններից ենթադրվում է, որ կադմիումի
իոնը կարող է մտնել ապակու տարածական ցանցի մեջ:

THE INFLUENCE OF CADMIUM OXIDE ON PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE ALKALI-SILICATE GLASSES

H. T. SHAHMURADIAN, K. A. KOSTANIAN and S. G. JAVUKTSIAN

The density linear thermal expansion coefficient, refractive index, chemical stability to distilled water and 20% HCl—solution and crystallizing ability of M_2O —CdO— SiO_2 system glasses (where $M=K, Na, Li$) has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. К. А. Костанян, Г. С. Шахмурадян, С. Г. Джавукцян, Арм. хим. ж., 26, 898, (1973).
2. К. А. Костанян, Г. Т. Шахмурадян, Арм. хим. ж., 28, 692, (1975).
3. И. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская, Практикум, по технологии стекла и ситаллов, Изд. «Литература по строительству», М., 1970, стр. 205.
4. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, Т. П. Швайко-Швайковская, Свойства стекол и стеклообразующих расплавов, Изд. «Наука», М.-Л., 1973, стр. 167.
5. С. К. Дуброво, Стеклообразные силикаты лития, Изд. «Наука», М.-Л., 1964.
6. В. В. Варгин, С. Г. Джавукцян, В. Э. Мишель, Б. Э. Певзнер, ЖИХ, 45, 1187, (1972).