

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.93 : 541.11

ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ
 ЛИКВИРУЮЩИХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $RO-B_2O_3-GeO_2$
 ($RO=CaO, SrO, BaO$)

К. А. КОСТАНЯН, В. Г. ДЖАВАДЯН и Л. Г. УНАНЯН

Поступило 10 III 1978

Приведены результаты исследования температуры стеклования методами дилатометрии и ДТА ликвированных стекол $10RO-30B_2O_3-60GeO_2$ (где $RO=CaO, SrO, BaO$). Проведена интерпретация полученных результатов на основе представлений о преимущественных химических взаимодействиях, определяющих общую структуру исследованных ликвированных стекол.

Рис. 2, табл. 1, библиографические ссылки 7.

При изучении стекол систем $RO-B_2O_3-GeO_2$ (где $RO=MgO, CaO, SrO, BaO$) нами были обнаружены обширные области несмешиваемости, уменьшающиеся с увеличением радиуса щелочноземельного иона R^{++} [1]. В настоящем сообщении излагаются результаты изучения температуры стеклования ликвированных стекол систем $10RO-30B_2O_3-60GeO_2$ (где $RO=CaO, SrO, BaO$). В качестве объекта исследования были выбраны стекла $10RO-30B_2O_3-60GeO_2$ (где $RO=CaO, SrO, BaO$). Отметим, что бариевое стекло было опалесцирующим, а стронциевое и кальциевое—молочными. Стекла варились в платиновом тигле из реактивных материалов марки «ос.ч.». Измерения расширения выполнены на дилатометре ДКВ. Случайная погрешность измерения составляла для $T_g \pm 3^\circ C$.

Известно, что температура стеклования ликвирующих стекол зависит только от состава и объема фаз и не связана с характером их распределения в стекле [2]. На дилатометрической кривой любого двухфазного стекла должна проявляться температура стеклования маловязкой фазы, а температура стеклования высоковязкой фазы может проявляться лишь в случае ее непрерывности. Два значения температуры стеклования были обнаружены в свинцовооборотной системе авторами работы [3].

При изучении температуры стеклования (T_g) стекол $10RO-30B_2O_3-60GeO_2$ были также обнаружены два T_g (рис. 1), которые отвечали маловязкой и высоковязкой фазам. Из рис. 1 видно, что разность меж-

ду T_g маловязкой (T_{g1}) и высоковязкой (T_{g2}) фаз увеличивается с уменьшением радиуса щелочноземельного иона, что указывает на усиление дифференциации составов фаз в зависимости от вида щелочноземельного иона. Кроме того, увеличение разности между T_{g1} и T_{g2} в ряду $Ba^{++} \rightarrow Sr^{++} \rightarrow Ca^{++}$ может быть также обусловлено увеличением объема легкоплавкой фазы.

Для выяснения, изменяются ли состав и объем сосуществующих фаз после термообработки, нами были сняты дилатометрические кривые изучаемых стекол после их тепловой обработки при 600°C в течение 11 час. Измерения выполнялись на 3 образцах каждого состава. Результаты измерения показали, что при этом T_{g1} и T_{g2} фаз практически не изменяются. Таким образом, свойства, а следовательно, и составы легкоплавких и тугоплавких фаз стекол остаются неизменными, что указывает на стабильную ликвацию в этих стеклах.

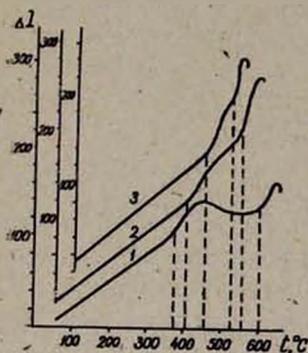


Рис. 1. Дилатометрические кривые расширения стекол следующих составов: 1 — $10CaO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$, 2 — $10SrO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$, 3 — $10BaO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$.

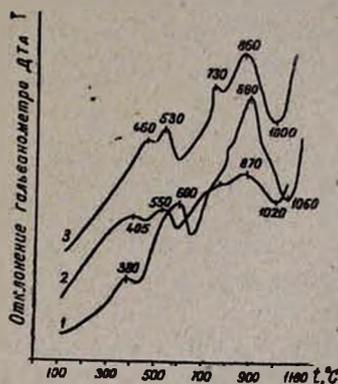


Рис. 2. Кривые дифференциально-термического анализа стекол следующих составов: 1 — $10CaO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$, 2 — $10SrO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$, 3 — $10BaO \cdot 30B_2O_3 \cdot 60GeO_2$.

Как указывалось выше, на обычных дилатометрах температуру стеклования высоковязкой фазы можно определить лишь для тех стекол, в которых эта фаза образует непрерывный каркас. Для выявления температуры стеклования сосуществующих фаз нами применен наиболее перспективный в этом отношении метод ДТА [4].

На рис. 2 представлены кривые ДТА трех ликвированных стекол, на которых отчетливо проявляются эндотермические эффекты, температура начала каждого из которых хорошо совпадает с T_g каждой из фаз, проявляющихся на дилатометрической кривой (табл.).

В случае бариевого стекла на кривой ДТА обнаруживается третий эндотермический эффект, отвечающий 730°C . Не исключено, что этот эндоэффект связан с наличием третьей фазы, наиболее тугоплавкой. Эндоэффекты при 860 , 870 и 880°C для бариевого, стронциевого и кальциевого стекол, соответственно, очевидно, связаны со взаимным растворением сосуществующих стеклофаз в этих стеклах, что приводит к их

просветлению. Такое заключение было сделано в работе [5] при изучении электропроводности этих стекол в широком интервале температур.

Для интерпретации структурного состояния этих ликвидированных стекол мы основывались на представлениях о преимущественных химических взаимодействиях, которые неоднократно подчеркивались Мюллером [6].

Таблица

Температуры стеклования стекол, определенные dilatометрически и методом ДТА

Состав, мол. %	По dilatометру, °C		По ДТА, °C	
	$T_{г1}$	$T_{г2}$	$T_{г1}$	$T_{г2}$
10CaO · 30B ₂ O ₃ · 60GeO ₂	375	600	380	605
10SrO · 30B ₂ O ₃ · 60GeO ₂	405	555	405	550
10BaO · 30B ₂ O ₃ · 60GeO ₂	460	530	460	540

$T_{г1}$ — температура стеклования легкоплавкой фазы.

$T_{г2}$ — температура стеклования тугоплавкой фазы.

Как уже указывалось [1, 5, 7], введение окисла щелочноземельного металла в боргерманатную составляющую приводит к увеличению координационного числа атомов бора и германия. В результате RO связывается в координационно-химические комплексы составов $R(BO_4)_2$ и $R(GeO_4)_2$. Отметим, что вероятность образования боратных комплексов больше по сравнению с германатными вследствие того, что бор, обладая большей силой поля катиона по сравнению с германием, оказывается в преимущественном положении для увеличения своего координационного числа. Таким образом, в изученных нами ликвидированных стеклах комплексы $R(BO_4)_2$ и $R(GeO_4)_2$ могут выступать как самостоятельные компоненты, смешиваемость которых с другими компонентами стекла и определяет склонность системы к ликвиации. По всей вероятности, растворимость комплексов $R(BO_4)_2$ в B_2O_3 ограничена, и наоборот, они хорошо смешиваются с GeO_2 , образуя непрерывный каркас из тетраэдров бора и германия. В то же время гомогенизирующая способность щелочноземельноборатных комплексов увеличивается по мере роста размера щелочноземельного иона, что и приводит к сближению $T_{г1}$ и $T_{г2}$ в ряду $Ca^{++} \rightarrow Sr^{++} \rightarrow Ba^{++}$. Щелочноземельногерманатные комплексы также проявляют ограниченную смешиваемость с другими компонентами стекла. Для бариевого стекла вероятность образования германатных комплексов по сравнению с другими стеклами больше вследствие меньшего сродства бария к кислороду по отношению к стронцию и кальцию, что, в свою очередь, приводит к появлению в бариевом стекле третьей, более тугоплавкой фазы, которая и проявляется на кривой ДТА. Тем не менее, нельзя исключать возможности существования третьей

тугоплавкой фазы как в стронциевом, так и в кальциевом стеклах, тем более что на кривых ДТА для этих стекол, хотя и не явно, проявляются эффекты при 750° и 790°С соответственно для стронциевого и кальциевого стекол.

RO-B₂O₃-GeO₂ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԼԻԿՎԱՑՎՈՂ ԱՊԱԿԻՆՆԵՐԻ
ԱՊԱԿԵՑՄԱՆ ԶԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆՆԵՐԻ ԵՎ ԿԱՌՈՒՅՑԻ
ՓՈՆԱԴԱՐՁ ԿԱՊՐ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ, Վ. Գ. ՋԱՎԱԴՅԱՆ և Լ. Գ. ՀՈՒՆԱՆՅԱՆ

Դիլատոմետրիկ և դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի եղանակներով ուսումնասիրված է RO-B₂O₃-GeO₂ համակարգի լիկվացվող ապակիների ապակեցման ջերմաստիճանը և ցույց է տրված նրանց երկֆազայնությունը: Բարիոմական ապակիների համար, ելնելով դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզի կորերից, ենթադրված է երեք ֆազերի առկայությունը:

THE CORRELATION OF STRUCTURE AND GLASS-TRANSITION
TEMPERATURE OF THE SYSTEM RO—B₂O₃—GeO₂

K. A. KOSTANIAN, V. G. JAVADIAN and L. G. HOUNANIAN

The glass-transition temperature of the phase-separated glasses of the title system, where RO stands for CaO, SrO and BaO, has been studied by dilatometric and differential thermal analytic methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. Г. Джавадян, К. А. Костанян, Физика и химия стекла, 3, 73 (1977).
2. О. В. Мазурин, Ликвационные явления в стеклах, Тр. I Всесоюз. симпозиума, Л., Изд. «Наука», 1969, стр. 30.
3. О. В. Мазурин, М. В. Стрельцина, А. П. Цыбина, Стеклообразное состояние. Тр. V Всесоюз. совещ., Л., Изд. «Наука», 1971, стр. 63.
4. K. Kähne, W. Skatulla, Silikattechnik B10, 105 (1959).
5. В. Г. Джавадян, Тезисы докл. IV Всесоюз. совещ. «Электрические свойства и строение стеклообразных систем», Ереван, 1977, стр. 64.
6. Р. Л. Мюллер, Электропроводность стеклообразных веществ, Изд. ЛГУ, Л., 1968.
7. К. А. Костанян, В. Г. Джавадян, Физика и химия стекла, 3, 529 (1977).