

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.11.01:536.413

КОЭФФИЦИЕНТ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ  
 ГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

К. А. КОСТАНЫАН и А. Д. АКОПЯН

Поступило 8 VIII 1975

Исследован коэффициент линейного термического расширения (КЛТР) стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$  (где  $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{ZnO}, \text{BaO}, \text{SrO}, \text{PbO}$ ) в твердом и расплавленном состояниях. Показано, что с ростом ионного радиуса двухвалентного катиона растет его действие на КЛТР. Установлено, что КЛТР твердых германатных стекол больше КЛТР соответствующих расплавов. Дана интерпретация влияния состава на КЛТР германатных стекол.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 14.

Среди стеклообразных систем КЛТР сравнительно подробно изучен у силикатных и боратных стекол. В литературе имеются скудные данные о КЛТР германатных стекол. В работах Риблинга [1] приводятся концентрационные зависимости коэффициента объемного расширения изученных германатных стекол в расплавленном состоянии, КЛТР стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  приведены в [2], а  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{GeO}_2$  — в [3].

В настоящей работе изучен КЛТР шести бинарных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  с 5, 10, 15, 20, 25 и 30 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  в твердом и расплавленном состояниях. Влияние окислов двухвалентных металлов на КЛТР натрий-германатных стекол изучено в сериях стекол общего молекулярного состава  $20\text{Na}_2\text{O}x\text{RO}(80-x)\text{GeO}_2$  и  $30\text{Na}_2\text{O}10\text{RO}60\text{GeO}_2$  (где  $\text{RO}=\text{BeO}, \text{MgO}, \text{CaO}, \text{BaO}, \text{SrO}, \text{ZnO}, \text{PbO}$ ).

Описание варки исследованных стекол приведено в [4]. КЛТР измерялся на кварцевом dilatометре конструкции Государственного института стекла. Точность измерения прибора  $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ . Воспроизводимость от образца к образцу одной варки составляет  $\pm 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$  и от варки к варке  $\pm 2 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ .

Определение объемного коэффициента расширения расплавленного стекла основано на измерении его плотности, описанном в работе [5]. Температурный коэффициент удельного объема (величина, обратная плотности) и представляет собой коэффициент объемного теплового расширения ( $\beta$ ).

Таблица 1

Значения плотности исследованных стекол

Обозначение стекло	$d, \text{г/см}^3$				
	температура, °C				
	25	100	1100	1200	1300
5Na	3,909	3,682	3,664	3,636	3,628
10Na	4,001	3,705	3,682	3,665	3,648
15Na	4,030	3,642	3,606	3,568	3,532
20Na	4,000	3,462	3,434	3,406	3,376
25Na	3,815	3,355	3,324	3,294	3,262
30Na	3,657	3,220	3,196	3,172	3,148
20Na 10Be	3,971	3,535	3,574	3,564	3,554
20Na 5Mg	3,905	3,444	3,420	3,392	3,344
20Na 10Mg	3,710	3,378	3,342	3,324	3,308
20Na 20Mg	3,495	—	—	3,280	3,256
20Na 10Zn	3,962	3,535	3,520	3,508	3,496
20Na 20Zn	3,863	3,560	3,546	3,534	3,520
20Na 10Ca	3,837	—	3,388	3,384	3,380
20Na 10Ba	3,986	3,621	3,600	3,577	3,555
20Na 20Ba	4,269	3,778	3,758	3,740	3,723
20Na 30Ba	4,451	3,950	3,927	3,904	3,880
20Na 10Pb	4,165	3,958	3,938	3,916	3,894
20Na 20Pb	4,524	4,350	4,348	4,346	4,342
20Na 30Pb	5,063	4,675	4,658	4,644	4,630
30Na 10Be	3,937	3,531	3,514	3,500	3,486
30Na 10Mg	3,422	3,148	3,145	3,122	3,110
30Na 10Zn	3,609	2,283	3,268	3,250	3,233
30Na 10Ca	3,435	3,182	3,159	3,136	3,113
30Na 10Sr	3,643	3,257	3,232	3,210	3,199
30Na 10Ba	3,863	3,454	3,428	3,402	3,378
30Na 10Pb	4,051	3,790	3,780	3,758	3,748

В табл. 1 приведены результаты графической обработки экспериментальных данных по плотности, в табл. 2—численные значения коэффициентов линейного термического расширения ( $\alpha$ ) твердых и коэффициентов объемного расширения расплавленных стекол, а также дилатометрические температуры стеклования ( $t_g$ ).

Концентрационная зависимость линейного термического расширения твердых и расплавленных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  приведена на рис. 1. На оси ординат отложены  $\alpha$  и  $\beta/3$  для сопоставления с данными КЛТР твердых и расплавленных стекол.

Для сравнения с германатными стеклами на рис. 2 приведены данные, характеризующие концентрационные зависимости КЛТР натрий-боратных и натрий-силикатных стекол и расплавов. При сопос-

Таблица 2

Коэффициент термического расширения ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) и  $t_g$   
исследованных стекол

Обозначение стекла*	$\alpha \cdot 10^7, \text{град}^{-1}$ 50—300°	$\beta \cdot 10^7, \frac{\text{см}^3}{\text{гр} \text{ } ^\circ\text{C}}$ 1000—1300°	$t_g, \text{ } ^\circ\text{C}$
5Na	78,19	135	456
10Na	94,16	145	510
15Na	101,35	290	518
20Na	113,60	250	520
25Na	131,20	251	482
30Na	144,35	236	443
20Na 10Be	114,50	95	500
20Na 10Ve	115,52	70	500
20Na 10Mg	110,51	153	455
20Na 20Mg	120,53	—	430
20Na 10Zn	115,74	109	462
20Na 20Zn	121,18	97	430
20Na 10Ca	114,00	—	470
20Na 20Ca	122,50	—	460
20Na 10Sr	117,12	—	473
20Na 20Sr	124,31	—	475
20Na 10Ba	117,53	180	461
20Na 20Ba	127,55	125	420
20Na 30Ba	138,50	154	420
20Na 10Pb	130,31	146	398
20Na 20Pb	134,95	16	393
30Na 10Be	151,66	135	470
30Na 10Mg	152,24	135	410
30Na 10Zn	151,24	154	420
30Na 10Ca	162,47	131	412
30Na 10Sr	157,37	—	396
30Na 10Ba	176,64	221	367
30Na 10Pb	180,11	26	370

\* Цифры перед индексом элемента обозначают мольные проценты соответствующих оксидов, а остальное — двуокись германия, например, 10Na — 10 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$  и 90%  $\text{GeO}_2$ ; 20Na, 10Be — 20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10 мол. %  $\text{BeO}$ , 70 мол. %  $\text{GeO}_2$ .

тавлении рис. 1 и 2 у германатных стекол выявляются интересные закономерности: а) повышение содержания окиси натрия в силикатных и боратных расплавах приводит к повышению КЛТР, в германатных же рост наблюдается до 15 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ , выше которого КЛТР изменяется незначительно; б) вопреки ожиданиям, изменения координации в германатных стеклах [6, 7] в отличие от боратных приводит не к сни-

жению, а к повышению КЛТР (рис. 1); в) в отличие от силикатных и боратных стекол КЛТР твердых германатных больше расплавленных во всем интервале составов.

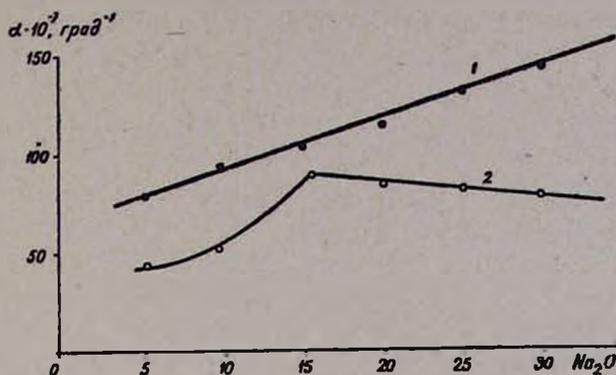


Рис. 1. Концентрационные зависимости КЛТР стекол и расплавов системы: 1 — КЛТР<sub>50–300°</sub>, 2 — КЛТР<sub>1100–1300°</sub>.

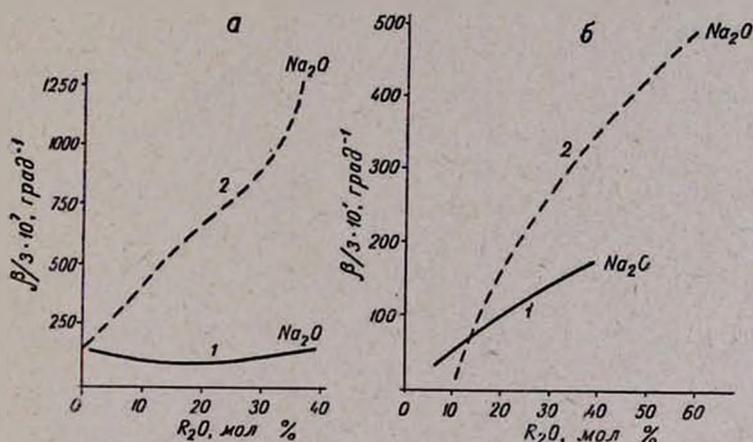


Рис. 2. Концентрационные зависимости КЛТР стекол и расплавов системы: а — натрий-боратных, б — натрий-силикатных стекол и расплавов: 1 — КЛТР<sub>20–300°</sub> [14], 2 — КЛТР<sub>850–1150</sub> [13], 3 — КЛТР<sub>20–400°</sub> [12], 4 — КЛТР<sub>1400°</sub> [10].

На рис. 3 приведена зависимость КЛТР твердых и расплавленных стекол серии  $20\text{Na}_2\text{O}x\text{RO}$  ( $80 - x$ )  $\text{GeO}_2$  и  $30\text{Na}_2\text{O}x\text{RO}$  ( $70 - x$ )  $\text{GeO}_2$  от вида и концентрации окиси двухвалентного металла. Замена  $\text{GeO}_2$  на  $\text{RO}$  при постоянном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  (20 и 30 мол. %) в твердом состоянии вызывает повышение КЛТР исходного стекла, а в расплавленном — снижение.

Для трехкомпонентных германатных стекол, подобно бинарным, характерны высокие значения КЛТР твердых стекол по сравнению с соответствующими расплавами.

Наблюдается зависимость между КЛТР твердых германатных стекол и радиусом вводимого двухвалентного иона. На рис. 4 показана такая зависимость  $\alpha$  для серии  $20\text{Na}_2\text{O}20\text{RO}60\text{GeO}_2$ . Как видно из рис. 4, с повышением ионного радиуса  $R^{+2}$  повышается и КЛТР стекла.

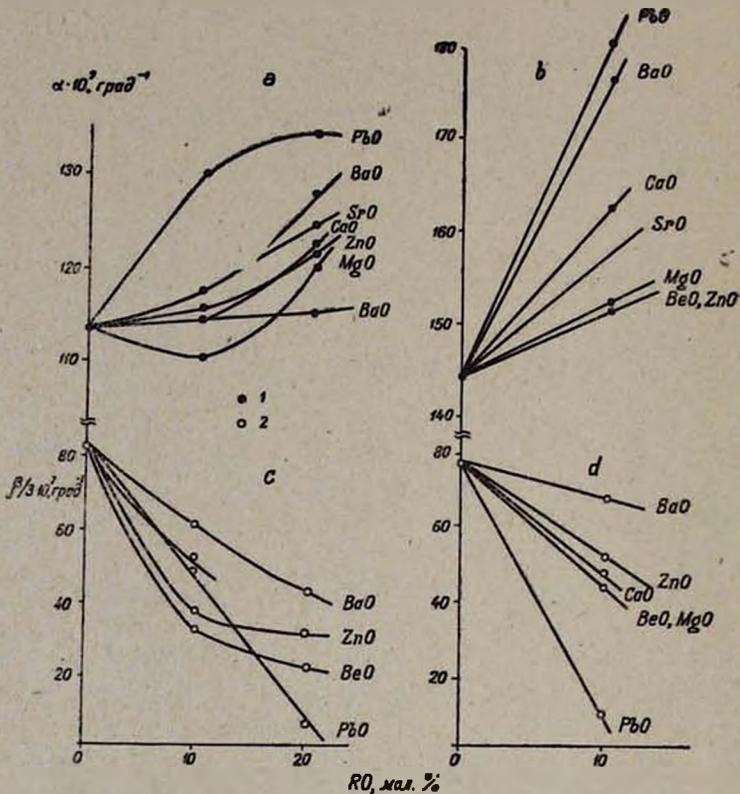


Рис. 3. Концентрационная зависимость КЛТР стекол и расплавов серии: а, с — при содержании 30 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ; б, д — при содержании 20 мол. %  $\text{Na}_2\text{O}$ . 1 — КЛТР<sub>50–300°</sub>. 2 — КЛТР<sub>1000–1300°</sub>.

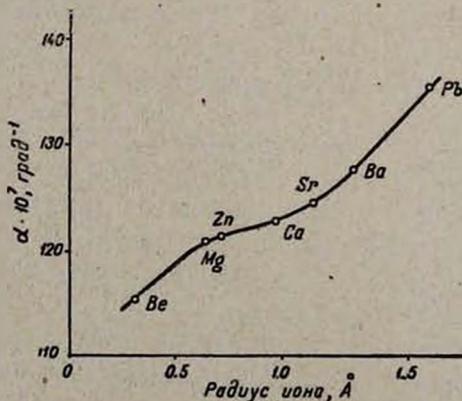


Рис. 4. Зависимость КЛТР<sub>50–300°</sub> стекол от радиуса  $R^{+2}$ .

Приведенные данные (рис. 2, 4) показывают, что в отличие от силикатных и боратных КЛТР твердых германатных стекол намного выше КЛТР соответствующих расплавов. Более того, введение RO в расплавленное бинарное стекло приводит к понижению КЛТР расплава. Такое отклонение в поведении германатных стекол, возможно, является следствием некоторых их структурных особенностей.

Принятая в настоящее время большинством исследователей структурная модель щелочно-германатных стекол предполагает, что замещение  $\text{GeO}_2$  на  $\text{R}_2\text{O}$  приводит к переходу части атомов германия из четырех в шестикоординированное состояние без образования «немостиковых» кислородов. При этом сохраняется непрерывная сетка, где октаэдры всеми вершинами соединены с вершинами тетраэдров. С ростом концентрации  $\text{R}_2\text{O}$  плотность упаковки такой структуры, вероятно, меняется и при превышении какого-то граничного значения щелочи перестройка структуры происходит иначе. В этом случае могут образоваться «немостиковые» кислороды наряду с ростом числа октаэдров  $[\text{GeO}_6]$  [1, 7, 8].

Приведенная гипотеза подтверждается экспериментальными данными, указывающими на то, что многие физико-химические свойства щелочно-германатных стекол имеют экстремумы на графиках свойство—состав в области 15—20 мол. %.

В работах [8, 9] утверждается, что координационные изменения германия в стеклах сопровождаются образованием цепочноувязанных или кольцевых структурных узлов. Возможно, это и является причиной повышения КЛТР, помимо уплотнения структуры стекла.

Для интерпретации влияния RO на КЛТР твердых и расплавленных германатных стекол, по-видимому, надо исходить из наличия двух факторов.

1. Введение RO взамен  $\text{GeO}_2$  увеличивает количество слабых связей ( $\text{O—R—O}$ ) в стекле, что приводит к повышению его КЛТР.

2. Высокие температуры приводят к разрушению цепочноувязанных или кольцевых структурных узлов, имеющих в стекле, что в свою очередь приводит к понижению КЛТР.

Общая зависимость, возможно, зависит от преобладания одного из этих факторов. В твердом состоянии стекла важную роль играет первый фактор, а в расплавленном—второй.

Таким образом, исследования КЛТР стекол системы  $\text{Na}_2\text{O—GeO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O—RO—GeO}_2$  (где  $\text{RO}=\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{PbO}$ ) показали, что введение окислов двухвалентных металлов в натрий-германатное стекло в твердом состоянии приводит к повышению КЛТР по мере увеличения ионного радиуса вводимого катиона, а в расплавленном—к понижению. Низкие значения КЛТР расплавов объясняются разрушением цепочноувязанных или кольцевых структурных узлов при высоких температурах.

ԳԵՐՄԱՆԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԳԾԱՅԻՆ ԸՆԴԱՐՁԱԿՄԱՆ  
ԳՈՐԾԱԿԻՑԸ

Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ և Ա. Զ. ՀԱԿՈՔՅԱՆ

Հետազոտված է  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  և  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$  (որտեղ  $\text{RO}=\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{PbO}$ ) սիստեմների ապակիների և հալույթների գծային ընդարձակման գործակիցը: Ցույց է տրված, որ երկվալենտ իոնի շառավղի մեծացման հետ միասին մեծանում է ապակու գծային ընդարձակման գործակիցը: Հաստատված է, որ պինդ վիճակում գերմանատային ապակիների գծային ընդարձակման գործակիցը ավելի մեծ է, քան հալույթում: Տրված է ենթադրությունների տեսական բացատրությունը:

THE LINEAR THERMAL EXPANSION COEFFICIENT OF  
GERMANIUM GLASSES

K. A. KOSTANIAN and A. I. HAKOPIAN

The linear thermal expansion coefficient of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}-\text{RO}-\text{GeO}_2$  glass systems (where  $\text{RO}=\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{PbO}$ ) has been investigated in solid and fused states. It has been established that the linear thermal expansion coefficient increased with the increase in the radius of the bivalent ion, and in the case of germanium glasses, it was higher in the solid rather than in the fused state.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. E. T. Riebling, J. Chem. Phys., 39, 3022 (1963); 41, 451 (1964); 43, 499 (1965); J. Am. Cer. Soc., 51, 143 (1968).
2. Y. E. Shelby, J. Am. Cer. Soc., 57, 438 (1974).
3. N. M. Parikh, H. E. Simpson, J. Am. Cer. Soc., 35, 99 (1952).
4. К. А. Костанян, А. Д. Акопян, Арм. хим. ж., 23, 190 (1970).
5. L. Shartsis, S. Spinner, J. Res. Nat. Bur. Stand., 46, 176 (1951).
6. M. K. Murthy, Phys. Chem. Glasses, 6, 162 (1965).
7. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, сер. хим., 145, 797 (1962).
8. В. Н. Морозов, ЖПС, 8, 830 (1968); Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 5, 979 (1969).
9. N. Ingri, C. Lundgren, Acta Chem. Scand. 17, 607 (1963).
10. J. O'M. Bockris, J. W. Tomlinson, J. L. White, Trans. Farad. Soc., 52, 299 (1956).
11. C. E. Robbins, E. M. Levin, J. Res. Nat. Bur. Stand., 65A, 127 (1961).
12. H. F. Shermer, J. Res. Nat. Bur. Stand., 56, 73 (1956).
13. J. Takeuchi, J. Yamata, J. Soc. Mater. Sci. Japan, 14, 225 (1965).
14. М. М. Скорняков, Опытнo-мех. промышленность, № 1, (1957).