

УДК 536.425+666.112.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $RF_x-Al_2O_3-BaGeO_3$

Р. М. ОГАНЕСЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 19 VII 1979

Исследованы стеклообразование и физико-химические свойства стекол системы $(0,25 MgF_2-0,75 YF_3)-Al_2O_3-BaGeO_3$ по разрезу с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25 MgF_2-0,75 YF_3) = 7 : 3$. На основании данных ИК спектров и изменения вязкости сделаны предположения о координационных состояниях атомов германия и алюминия в изученных стеклах.

Рис. 4, библиографических ссылок 12.

Данная работа является продолжением серии исследований по изучению фторсодержащих германатных стекол, интересных с точки зрения создания материалов, прозрачных в ИК области спектра (до 6 мкм) [1—3]. В настоящей работе исследовались стекла системы $RF_x-Al_2O_3-BaGeO_3$, где RF_x — соотношение $MgF_2 : YF_3 = 1 : 3^*$, являющееся эвтектическим на диаграмме состояния системы MgF_2-YF_3 [4]. Изучены физико-химические свойства стекол по разрезу 1 с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : ФЭ = 7 : 3$. Свойства стекол в псевдобинарной системе $ФЭ-BaGeO_3$ изучены ранее [1] и в настоящей работе не рассматриваются.

Экспериментальная часть

Варку стекол в количествах 40—50 г осуществляли в печи с карбундовыми нагревателями при 1200—1350° в течение 0,5—1,0 часа в тиглях из стеклоглерода в атмосфере аргона (стекла псевдобинарной системы $ФЭ-BaGeO_3$) и платиновых тиглях в атмосфере кислорода (стекла по разрезу 1) из реактивов марки «х. ч.» и «ос. ч.». Для уменьшения потерь при стеклообразовании использовали предварительно синтезированный метагерманат бария [5], при этом они не превышали 1—2%.

* В дальнейшем эвтектическое соотношение фторидов магния и иттрия, равное 1 : 3 (мол. %), будем обозначать как $ФЭ$.

О стеклообразовании судили визуально, по отливкам 10—15 г расплава на металлическую плиту. Область стеклообразования (рис. 1) ограничивается из-за непровара шихты при варке. В связи с относительно низкими температурами варки нами в системе Al_2O_3 — BaGeO_3 , в отличие от данных [2], стекла не были получены.

Плотность стекол определялась взвешиванием образцов в толуоле и на воздухе, показатель преломления—иммерсионным методом на микроскопе МИН-8. ТКЛР стекол измеряли на dilatометре ДКВ-4А,

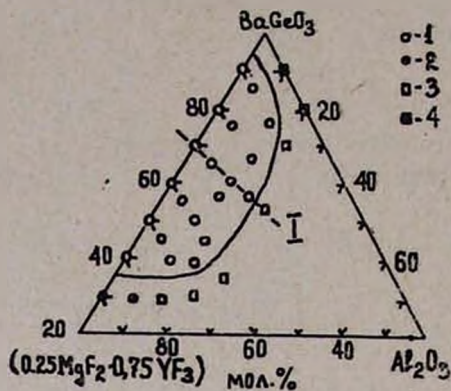


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $(0,25\text{MgF}_2-0,75\text{YF}_3)$ — Al_2O_3 — BaGeO_3 . 1—стекла без признаков кристаллизации; 2—полная кристаллизация; 3—непровар при 1350° ; 4—спек при 1350° . Штриховая линия—разрез I.

вязкость в интервале температур размягчения—методом вдавливания [6]. Расчет энергетических параметров вязкого течения— E_η° и S_2 , в интервале 10^7 — 10^{12} Па·сек осуществлялся по формулам, предложенным в [7, 8]. ИК спектры поглощения получены на спектрофотометре UR-20 в диапазоне 1500 — 400 см^{-1} . Использовалась методика вакуумного прессования 4 мг стекла в 700 мг KBr. Скорость съемки $64\text{ см}^{-1}/\text{мин}$.

Воспроизводимость результатов измерений свойств стекол разных варок составляла: по плотности $\pm 3 \cdot 10^{-3}\text{ г/см}^3$, по по-

казателю преломления $\pm 3 \cdot 10^{-3}$, по вязкости $\pm 0,07$ — $0,09 \lg \eta$, по ТКЛР (α_{20-300}) $\pm 3 \cdot 10^{-7}\text{ град}^{-1}$, по $t_g \pm 4^\circ$.

Обсуждение результатов

Физико-химические свойства изученных стекол представлены на рис. 2—4. Введение Al_2O_3 в исходное стекло состава (мол. %) 70 BaGeO ·30ФЭ приводит к уменьшению рефрактометрических характеристик стекол (рис. 2, кр. 1, 2), причем в интервале 0—10 мол. % вводимой Al_2O_3 влияние ее выражено сильнее. Добавки окиси алюминия по разрезу I постепенно снижают ТКЛР с 121 до $93 \cdot 10^{-7}\text{ град}^{-1}$ (рис. 2, кр. 3) для стекол, содержащих 0—20 мол. % Al_2O_3 . При этом происходит увеличение t_g с 505 до 570° (рис. 2, кр. 4). Вязкость стекол также возрастает во всем интервале вводимой Al_2O_3 : $t_{\eta 12}$ (температура, соответствующая вязкости 10^{12} Па·сек) увеличивается с 510 до 593° при изменении содержания Al_2O_3 от 0 до 20 мол. % (рис. 3), причем влияние первых добавок (0—5 мол. %) наиболее существенно: $t_{\eta 12}$ увеличивается соответственно с 510 до 570° .

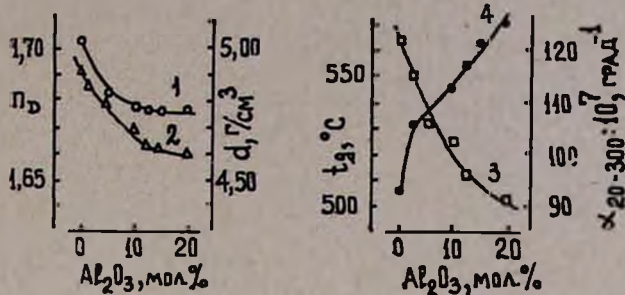


Рис. 2. Изменение n_D (1), d (2), ТКЛР (3), t_s (4) стекол системы $(0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) - Al_2O_3 - BaGeO_3$ по разрезу I с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) = 7 : 3$.

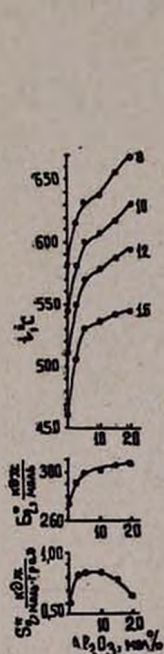


Рис. 3. Изокомы ($lg \eta = 15, 12, 10, 8$), свободная энергия активации вязкого течения E_a^0 и энтропия активации вязкого течения S_a^0 стекол системы $(0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) - Al_2O_3 - BaGeO_3$ по разрезу I с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) = 7 : 3$.

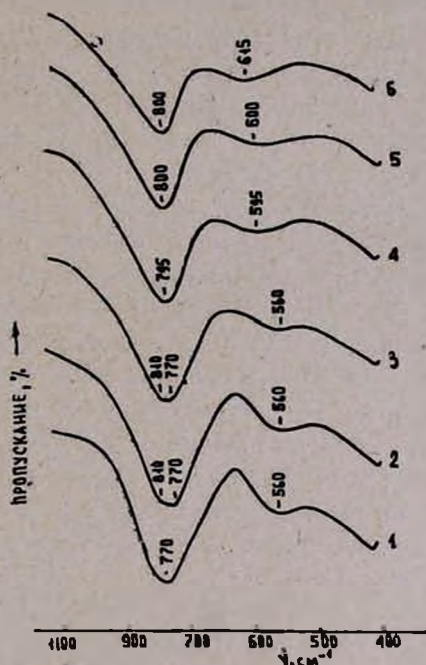


Рис. 4. ИК спектры стекол системы $(0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) - Al_2O_3 - BaGeO_3$ по разрезу I с молекулярным соотношением $BaGeO_3 : (0,25MgF_2 \cdot 0,75YF_3) = 7 : 3$. Цифры у кривых соответствуют содержанию Al_2O_3 : 0; 5; 10; 12,5; 15 и 20 мол. %, соответственно.

ИК спектр стекла состава $70\text{BaGeO}_3 \cdot 30 \text{ ФЭ}$, являющегося исходным в изучаемом разрезе I (рис. 4, кр. 1), имеет полосы поглощения в интервалах $800\text{—}700$ (770) и $600\text{—}400 \text{ см}^{-1}$ (560), которые, согласно [9], можно приписать валентным и деформационным колебаниям связей Ge—O группировок $[\text{GeO}_4]$, составляющих сетку стекла. Введение до 10 мол. % Al_2O_3 приводит к незначительным изменениям спектров стекол по отношению к спектру исходного стекла (рис. 4, кр. 2, 3): происходит появление полосы поглощения 810 см^{-1} . Начиная с 12,5 мол. % Al_2O_3 вместо полос поглощения 790 и 810 появляется полоса 795 (800) см^{-1} (рис. 4, кр. 4—6), а полоса поглощения 560 смещается до 615 см^{-1} (рис. 4, кр. 4—6).

Согласно данным ИК спектров, можно судить о неизменности координационного состояния атомов германия в изученных стеклах—поглощение в области $800\text{—}700 \text{ см}^{-1}$, соответствующее колебаниям связей тетраэдрически координированных атомов германия [9]. В то же время резкое увеличение вязкости при введении до 10 мол. % Al_2O_3 позволяет предположить, что атомы алюминия находятся преимущественно в октаэдрической координации. Появление в сетке стекла атомов с повышенным координационным числом приводит к увеличению энтропии активации вязкого течения S_2^* [10, 11]. При дальнейшем увеличении содержания Al_2O_3 , по-видимому, увеличивается количество тетраэдрически координированных атомов алюминия (более плавное увеличение вязкости и смещение полосы поглощения от 560 к 615 см^{-1} , что, согласно [12], свидетельствует о переходе $[\text{AlO}_6] \rightleftharpoons [\text{AlO}_4]$. При этом четырехкоординированные атомы алюминия начинают формировать свой собственный каркас, состоящий из алюминатных группировок. В стеклах, содержащих свыше 10 мол. % Al_2O_3 , как и в стеклах системы $\text{BaGeO}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3\text{—RF}_x$ [1], возможно образование двух независимых каркасов: высокогерманатного, содержащего атомы алюминия, и высокоалюминатного, содержащего атомы германия. В результате чего у стекол, содержащих 12,5—20 мол. % Al_2O_3 , при термообработке появляется опалесценция, свидетельствующая о ликвационном характере данных стекол, связанном, по-видимому, со структурной несовместимостью двух каркасов.

$\text{RF}_x\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$ սիստեմի աղակերպերի ֆիզիկո-քիմիական շահարկումները ռիսոմետրիայի միջոցով

Ռ. Մ. ՀՈՎՀԱՆՆԻՍՅԱՆ

Ուսումնասիրված են $(0,25\text{MgF}_2 \cdot 0,75\text{YF}_3)\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$ սիստեմի ապակեղաճումը և ապակիների ֆիզիկո-քիմիական հատկությունները $\text{BaGeO}_3 : (0,25\text{MgF}_2 \cdot 0,75\text{YF}_3) = 7 : 3$ մոլեկուլային հարաբերության կտրվածքում:

Իկ սպեկտրների և մածուցիկության փոփոխության տվյալների հիման վրա արված են եզրակացություններ գերմանիումի և ալյումինի ատոմների կոորդինացիոն վիճակների մասին հետազոտված ապակիներում:

INVESTIGATION OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF GLASSES OF THE $\text{RF}_x\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$ SYSTEMS

R. M. OGANESSIAN

An investigation of glass formation and physicochemical properties of glasses of $(0.25\text{MgF}_2 \cdot 0.75\text{YF}_3)\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaGeO}_3$ systems with a mol. ratio of BaGeO_3 : $(0.25\text{MgF}_2 \cdot 0.75\text{YF}_3) = 7:3$ has been carried out.

Conclusions about the coordination states of germanium and aluminum atoms in the glasses under investigation have been made on the basis of spectral data and changes in viscosity.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р. М. Оганесян, Ю. П. Тарлаков, В. Д. Халилев, Физ. и хим. стекла, 4, 341 (1978).
2. В. Д. Халилев, Н. М. Семянская, В. И. Вахрамеев, Физ. и хим. стекла, 4, 624 (1978).
3. Р. М. Оганесян, Материалы V республ. конференции по неорганической химии, Ереван, 1977, стр. 33.
4. R. H. Nafziger, R. L. Lincoln, N. Riazance, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 421 (1973).
5. Р. М. Оганесян, В. Д. Халилев, В. И. Вахрамеев, Г. И. Журавлев, Физ. и хим. стекла, 2, 257 (1976).
6. С. В. Немилов, Г. Т. Петровский, ЖПХ, 36, 222 (1963).
7. Р. Л. Мюллер, ЖПХ, 28, 363 (1955).
8. С. В. Немилов, в кн. «Стеклообразное состояние», Изд. «Наука» М.—Л., 1965, стр. 64.
9. И. Н. Плюснина, Инфракрасные спектры силикатов, Изд. МГУ, М., 1967, стр. 188.
10. Н. В. Романова, С. В. Немилов, Изв. АН СССР, Неорг. матер., 6, 1322 (1970).
11. С. В. Немилов, Н. В. Комарова, Изв. АН СССР, Неорг. матер. 9, 1624 (1973).
12. P. Tarte, Spectroch. Acta, 23A, 2127 (1967).