

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМАХ

$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ И $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$

Г. С. ГАБРИЕЛЯН, Б. В. ПЕТРОСЯН, О. К. ГЕОКЧЯН и В. Д. ХАЛИЛЕВ

Поступило 8 IX 1985

Исследованы плотность, кристаллизационная способность, термический коэффициент линейного расширения ($\alpha_{100-300^\circ\text{C}}$), температура стеклования, удельное электрическое сопротивление стекол в системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ и $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$.
Рис. 1, библиографические ссылки 4.

Ранее были изучены стеклообразование, ИК спектры стекол и продуктов их кристаллизации в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3(\text{AlO}_{1.5})$ [1].

В настоящей работе исследованы плотность, кристаллизационная способность, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), температура стеклования (T_g) и электропроводность стекол бинарных систем $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ и тройной системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ по разрезу, где соотношение $\text{PbF}_2 : \text{AlF}_3 = 1 : 1$.

Синтез стекол проводился в стеклоуглеродных тиглях марки СУ-2000 в атмосфере осушенного аргона при температуре $900\text{—}1100^\circ$. Продолжительность синтеза стекол $30\text{—}60$ мин. Стекла синтезированы из реактивов $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, PbF_2 , AlF_3 марок «х. ч.» и «ос. ч.».

Кристаллизационная способность стекол исследовалась методом принудительной кристаллизации в горизонтальной градиентной печи, в атмосфере осушенного аргона в интервале $350\text{—}900^\circ$ с выдержкой 1 ч.

В изучаемых системах широкий температурный интервал объемной кристаллизации (от 850 до 500°) имеют стекла системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$, в которых повышение концентрации фторида свинца ведет к снижению температуры нижней границы кристаллизации от 620 до 500° . В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$ с введением фторида алюминия сужается область объемной кристаллизации от 200 до 60° . В бинарных системах наименьшую склонность к кристаллизации имеет стекло состава $80 \text{ Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—}20\text{AlF}_3$ (в области от 800 до 740° слабые следы кристаллизации).

В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ относительно меньшую склонность к кристаллизации проявляют стекла с содержанием $30\text{—}40$ мол. % фторидов. Температурный интервал объемной кристаллизации $720\text{—}640^\circ$.

Измерение плотности (d) производилось методом гидростатического взвешивания образцов стекла в толуоле.

В бинарных системах $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ с введением фторидов в стеклообразный метафосфат бария наблюдается возрастание плотности от 3,64 (плотность стеклообразного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$) до 4,49 (30 мол. % PbF_2) и 3,73 г/см^3 (30 мол. % AlF_3), соответственно для фторидов свинца и алюминия (рис. а, кр. 1; 2).

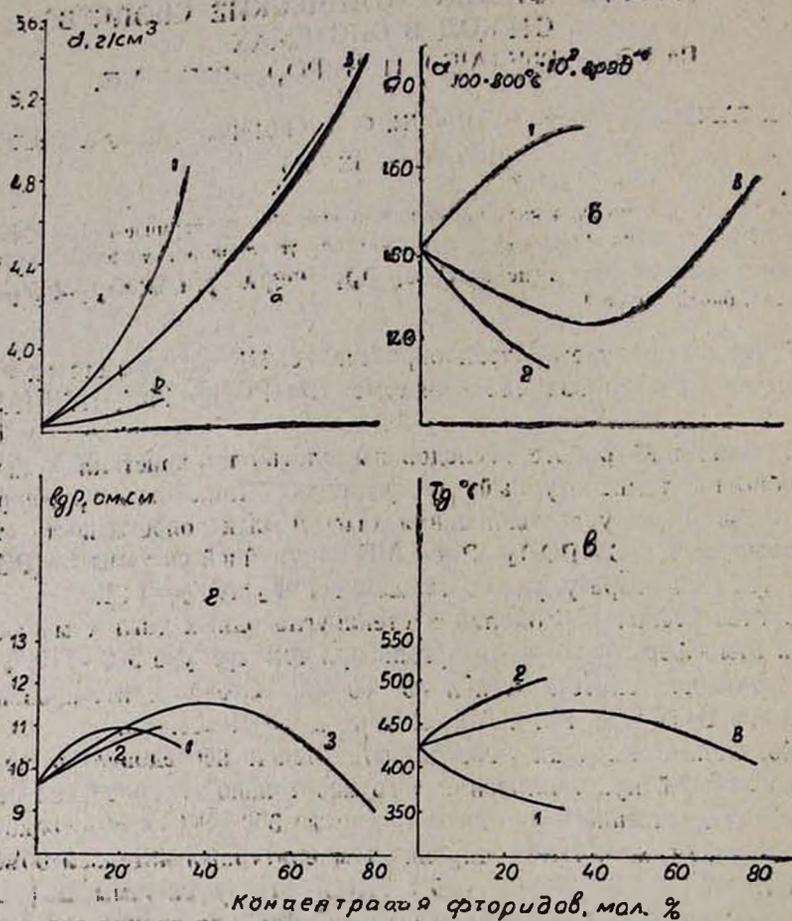


Рис. 1. Зависимости: плотности (а), $\alpha_{100-800^\circ\text{C}}$ — температурного коэффициента линейного расширения (б), температуры стеклования (в), логарифма удельного сопротивления (г) стекла от содержания фторидов в системах: 1 — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$, 2 — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$, 3 — $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$. Разрез $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3 = 1:1$.

В тройной системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ с уменьшением концентрации $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$ также наблюдается монотонное возрастание плотности от 3,64 до 5,1 г/см^3 (70 мол. % $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3$) (рис. а, кр. 3).

Изменение плотности исследуемых фторфосфатных стекол в зависимости от концентрации фторидов обусловлено как количеством присутствующего в составе стекла фторида, так и типом катиона металла.

Воспроизводимость результатов составляла $\pm 0,004 \text{ г/см}^3$.

Измерение ТКЛР стекол производилась на dilatометре ДКВ-4А. В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$ введение PbF_2 вызывает повышение ТКЛР и уменьшение T_g , обратная картина наблюдается в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$ (рис. б, кр. 1, 2 и рис. в, кр. 1; 2).

Измерение ТКЛР стекол в системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ носит сложный характер. На кривой изменения ТКЛР в зависимости от состава имеется перегиб в области 30÷50 мол. % суммы вводимых фторидов (рис. б, кр. 3). Характер изменения температуры стеклования такой же, только кривая в данном случае проходит через максимум (рис. в, кр. 3).

Значения ТКЛР стекол системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ ($148\text{—}168 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$) дают возможность их применения в качестве припаянного материала с медью и ее сплавами.

Воспроизводимость значений ТКЛР в интервале 100—300° $\pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, а температуры стеклования — $\pm 5 \pm 10^\circ$.

Электропроводность стекол измерялась по методике [2]. Погрешность измерений электросопротивления $\pm 0,1 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$.

Введение в систему $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ до 20 мол. % фторида свинца и 30 мол. % фторида алюминия вызывает увеличение удельного электросопротивления ($\text{lg } \rho$) стекол с 9,6 [3] ($\text{lg } \rho$ стеклообразного $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$) до 11 $\text{lg } \rho$ (рис. г, кр. 1, 2). Вероятно, увеличение $\text{lg } \rho$ после введения первых добавок фторидов в стеклообразный метафосфат бария можно связать со смещением носителей тока и уменьшением их концентрации.

Внесение дальнейших добавок AlF_3 в стекла системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—AlF}_3$ не было исследовано из-за невозможности получения стекла.

В системе $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$ увеличение концентрации PbF_2 от 20 до 35 мол. % приводит к уменьшению $\text{lg } \rho$ от 11 до 10,5. По-видимому, это связано с увеличением концентрации фтора, участвующего в процессе электропереноса в стеклах данной системы (рис. 2, кр. 1) [4].

Для стекол системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ характер изменения $\text{lg } \rho$ от состава аналогичен стеклам системы $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2$.

Введение суммы фторидов $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3$ (в эквимолекулярном соотношении) до 40 мол. % вызывает повышение $\text{lg } \rho$ от 9,6 до 11,5, дальнейшее увеличение концентрации вводимых фторидов до 80 мол. % $\text{PbF}_2 + \text{AlF}_3$ приводит к снижению $\text{lg } \rho$ до 9 (рис. г, кр. 3).

Сложный характер изменения свойств стекол данных систем от состава можно связать также с образованием разных фторидных структурных группировок.

$\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ եւ $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐՈՒՄ
ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱԲԻՄԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Ս. ԳԱՐԻԽԵԱՆ, Բ. Վ. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ, Օ. Կ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ եւ Վ. Դ. ԽԱԼԻԵՎ

Ուսումնասիրված են $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2(\text{AlF}_3)$ և $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2\text{—PbF}_2\text{—AlF}_3$ համակարգերում ապակիների խտությունը, բյուրեղացման ընդունակությունը, գծային ընդարձակման չեքմային գործակիցը 100—200° տիրույթում և տեսակարար դիմադրությունը:

SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CLASSES IN $Ba(PO_3)_2-PbF_2(AlF_3)$ AND $Ba(PO_3)_2-PbF_2-AlF_3$ SYSTEMS

G. S. GABRIELIAN, B. V. PETROSSIAN, O. K. GEOKCHIAN
and V. D. KHALILIEV

Some properties, such as, density (d), crystallization ability, thermal coefficient of linear expansion ($\alpha_{100-300^\circ C}$), temperature of glassforming (T_g) and specific resistance of glasses (ρ) in $Ba(PO_3)_2-PbF_2(AlF_3)$ and $Ba(PO_3)_2-PbF_2-AlF_3$ systems have been studied.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габриелян Г. С., Еремина Г. П., Кобак Е. Н., Халилев В. Д.,—Физика и химия стекла, 1984, т. 10, № 5, с. 619.
2. Мазурин О. В. — Электрические свойства стекла Тр. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1962, с. 31.
3. Пронкин А. А. — Физико-химические свойства расплавленных и твердых электролитов. В сб. науч. тр. Киев, 1979, с. 45.
4. Лидьярд А. — Ионная проводимость кристаллов. М., Наука, 1962, с. 23.

Армянский химический журнал, т. 40, № 4, стр. 214—221 (1987 г.)

УДК 541.11/12

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaNO_3 - H_2O$

С. С. КАРАХАНЯН, Э. А. САЯМЯН, Дж. П. ЕГИАЗАРЯН,
Т. И. КАРАПЕТЯН и Г. Т. МИРЗОЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 7 I 1986

Изотермическим методом растворимости при 25° изучена четверная взаимная система $Na_2CO_3 + Ca(NO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + 2NaNO_3 - H_2O$.

Составы равновесных твердых фаз установлены методом Скрейнемакера и подтверждены рентгенографическими, кристаллооптическими и термографическими исследованиями.

Установлено, что в системе образуются следующие твердые фазы:

$CaCO_3$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $NaNO_3$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 11.

При взаимодействии растворимых солей кальция ($Ca(NO_3)_2$ или $CaCl_2$) с карбонатами натрия, калия или аммония выделяется мало-растворимое соединение—углекислый кальций. При этом квалификация полученного продукта зависит от степени чистоты исходных растворов.

Было установлено, что использованием исходных технических растворов, предварительно очищенных по методу [1], возможно получить $CaCO_3$ марки «ос. ч.».