

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА  
КАЛЬЦИЕВОБОРОАЛЮМИНАТНЫХ СТЕКОЛ

К. К. ГАЛОЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и К. А. КОСТЯНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 3 II 1988

Исследованы дилатометрические свойства, вязкость, электропроводность стекол системы  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ , сделаны ДТА порошков стекол. Выявлено, что температура ликвидуса при содержании 30 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проходит через минимум. Сделано предположение о координационных состояниях атомов бора и алюминия в изученных стеклах.

Рис. 4, библи. ссылок 8.

Кальциевые алюмоборатные стекла отличаются необычно высоким электросопротивлением даже при повышенных температурах. Именно этим объясняется повышенный интерес к стеклам этого класса. Данные о стеклообразовании и некоторых физико-химических свойствах стекол системы  $\text{CaO—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  обобщены в [1], частным разрезом которой является изученная нами система. Соотношение  $\text{CaO/B}_2\text{O}_3 = 1$  в стеклах поддерживалось постоянным. В работе [2] нами приводились кристаллизационная способность и рефрактометрические характеристики стекол. Синтез стекол проводился при  $1200^\circ\text{—}1300^\circ$  в течение 60 мин в корундовых тиглях. Состав стекол контролировался химическим анализом. Растворимость корундового тигля составляла 0,1—0,2 мол. %. Температура ликвидуса и интервал кристаллизации ( $\Delta T_k$ ) определялись методом ДТА (Q-1500) и политермической кристаллизацией, дилатометрические свойства—на дилатометре ДКВ-4 ( $\Delta T_g = \pm 30$ ,  $\Delta \alpha = \pm 1,5 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ ). Вязкость стекол измерялась в интервале  $10^8\text{—}10^{12}$  Па·с методом вдавливания ( $\Delta \lg \eta = \pm 0,06$ ). Электросопротивление стекол в твердом состоянии измерялось на частоте  $10^3$  Гц с использованием тераомметра Е6-13А. Погрешность измерений электросопротивления составила  $\pm 0,1$  лгр. Область стеклообразования лежит в интервале 5—45 мол. % вводимого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Стеклообразование ограничено, с одной стороны, полем кристаллизации  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , а с другой—тройным соединением  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ . Стеклообразование прекращается из-за резкого увеличения тугоплавкости расплава.

Температура ликвидуса состава  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  составляет  $1145^\circ$  и стеклообразования не происходит. Даже при резком охлаждении до комнатной температуры расплав быстро кристаллизуется. Введение до 5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижает температуру ликвидуса до  $940^\circ$  (рис. 1) и расплав стеклует, по-видимому, из-за эффекта первых добавок. Введение оксида алюминия до 20 мол. % приводит к увеличению  $\Delta T_{кр.}$ , которая при содержании 30 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  проходит через минимум, соответствующий эвтектике в данной системе. Повышение в

составе стекол содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 45 мол. % сопровождается увеличением температуры ликвидуса ( $T_L$ ) на  $15 \div 20^\circ$ . Как видно из рис. 1, наиболее устойчивы к кристаллизации стекла, содержащие 25—35 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ход температуры ликвидуса с образованием максимума связан с изменением состава кристаллических фаз. В стеклах, содержащих до 20 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , наряду с  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  кристаллизуется соединение  $4\text{CaO} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ , а при более 20 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит изменение состава кристаллических фаз. В продуктах кристаллизации стекла состава 60  $\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 40 \text{Al}_2\text{O}_3$  уже превалирует тройное соединение  $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . Исходный кристаллический  $\alpha\text{-CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  состоит из длинных цепей  $\text{BO}_3^{3-}$ -групп. Появление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стекле ведет к разрыву бесконечных борокислородных цепей с образованием более коротких  $\text{B}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ -групп. Как было уже отмечено [2], структурное состояние компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  при совместном содержании их в стекле определяется, главным образом, соотношением  $(\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3)/\text{B}_2\text{O}_3$ , и четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора. Два тетраэдра  $[\text{AlO}_4]$  при образовании стеклообразующего каркаса не могут соединяться непосредственно, они должны быть разделены, по крайней мере, одной группой  $[\text{BO}_3]$  или  $[\text{BO}_4]$ . Таким образом, молярное соотношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  не может быть более единицы. Очевидно, этим объясняется прекращение стеклообразования в области составов с содержанием 50 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и более, где молярное отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$ .

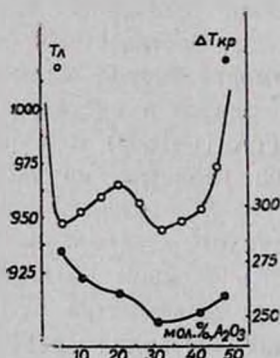


Рис. 1. Изменение температуры ликвидуса ( $T_L$ ) и температурного интервала кристаллизации ( $\Delta T_K$ ) стекол от содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

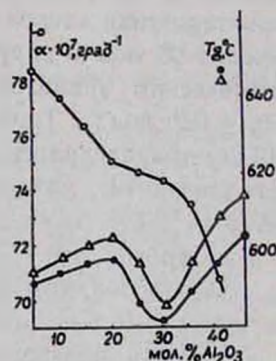


Рис. 2. Зависимости ТКЛР в интервале 20—30°C и температуры стеклования ( $T_g$ ) стекол системы  $\text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит, в основном, к снижению ТКЛР стекол. В области составов 25—35 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  снижение  $\alpha$  несколько замедляется, что связано, по-видимому, с эвтектикой в данной области. Далее коэффициент термического расширения монотонно снижается. Температура стеклования ( $T_g$ ) определена методами дилатометрии и ДТА. Данные полностью совпадают и дополняют друг друга. Изменения температуры стеклования и ТКЛР аналогичны. Наблюдающийся минимум  $T_g$ , очевидно, связан с образованием эвтектики, а увеличе-

ние температуры стеклования при выходе из эвтектической области объясняется увеличением содержания тугоплавкой составляющей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Т.пл.— $2050^\circ$ ). Как уже было отмечено [2], большой размер тетраэдра  $[\text{AlO}_4]$ , по сравнению с группами  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$ , приводит к образованию в структуре стекла крупных пустот. Однако при термическом воздействии перераспределение ионов в междокаркасном пространстве затруднено, т. к. прочность одинарной связи в  $[\text{AlO}_4]$  ( $\sim 420$  кДж) намного больше таковых в  $[\text{BO}_4]$  ( $\sim 375$  кДж) и  $[\text{CaO}_4]$  ( $\sim 135$  кДж) [3].

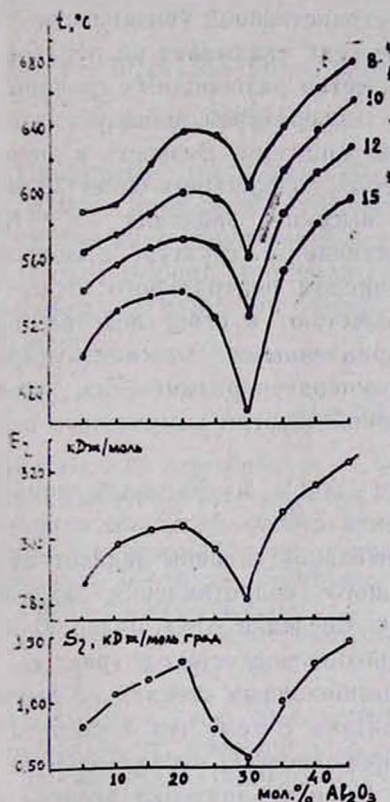


Рис. 3. Вязкость и энергетические параметры ( $E_\eta^*$ ,  $S_\eta^*$ ) вязкого течения исследованных стекол системы  $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

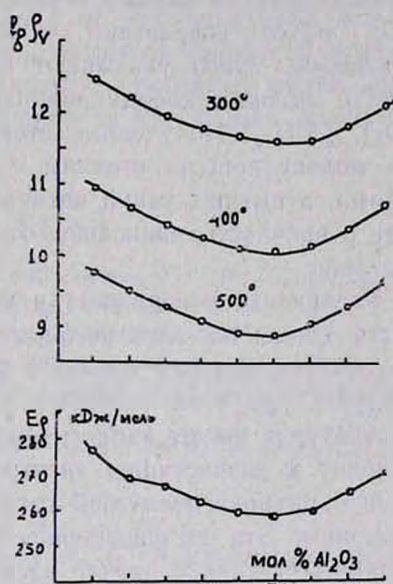


Рис. 4. Зависимости удельного сопротивления стекол от состава при  $300-500^\circ$ .

Политермы вязкости всех исследованных стекол представляют собой прямые линии в координатах  $\lg \eta - 1/T$ . Возрастание в стекле содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 20 мол. % сопровождается увеличением вязкости  $E_\eta^*$  и  $S_\eta^*$  (рис. 3). По абсолютной величине  $E_\eta^*$  сравнительно высока и составляет  $285 \div 305$  кДж/мол, при этом энтропия активации вязкого течения увеличивается от 0,75 до 1,25 кДж/мол·град, что указывает на наличие в каркасе стекла большого числа структурных полиэдров с высоким координационным числом центрального атома типа  $[\text{BO}_4]$  [4]. Энтропия активации, характеризующая «длину»

стекла, имеет максимум при содержании 20 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , соответствующий химическому соединению в стеклообразном состоянии [5]. Последнее обстоятельство связано с большой прочностью связей  $\text{В—О—В}$  и  $\text{В—О—Al}$ , достигающих до 305 кДж/мол. Такие значения существенно больше энергии слабых связей, действующих в структуре легкоплавких стекол. Структура таких стекол цепочно-молекулярная. Однако высокие значения  $E_a^*$  указывают на то, что, помимо прочных мостиковых связей  $\text{В—О—В}$  и  $\text{В—О—Al}$ , структурные полиэдры соединены друг с другом также связями немостикового характера [6]. Увеличение  $E_a^*$  и  $S_a^*$  стекла, содержащего 30 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , свидетельствует об увеличении степени пространственной увязанности структурных групп в стекле, что в свою очередь указывает на образование в структурном каркасе большого количества разнородных группировок. Данное хорошо согласуется с ходом температуры ликвидуса, которая именно в этой области проходит через минимум. Вязкость и энергетические параметры вязкого течения стекол, содержащих более 30 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , резко возрастают. Очень высокие значения  $S_a^*$  (более 0,8 кДж/мол.град) указывают на наличие в структуре стекол полиэдров с высоким координационным числом центрального атома типа  $[\text{VO}_4]$ ,  $[\text{AlO}_6]$ . Полученные стекла сочетают в себе свойства, присущие молекулярным стеклам с направленными межмолекулярными связями, а именно, узкий интервал температур размягчения, тугоплавкость и прочность, зависящие от высокой энергии химического взаимодействия.

Увеличение содержания в стекле  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 30 мол. % сопровождается снижением электросопротивления стекол. Удельное сопротивление синтезированных стекол в значительной степени зависит от температуры, при этом изотермы удельного сопротивления при разных температурах имеют аналогичный ход. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 30 мол. % приводит к возрастанию электросопротивления стекол (рис. 4). Сведения о природе носителей тока в бесщелочных стеклах не столь определены. Эта неопределенность связана с тем, что в бесщелочных оксидных стеклах с низкой электропроводностью эксперимент не дает полностью достоверного результата. Высокие значения энергии активации электропроводности стекол системы  $\text{CaO—V}_2\text{O}_5—\text{Al}_2\text{O}_3$  дали повод Оуэну [7] предположить в них новый тип проводимости (миграция кислородных ионов). Однако высокие значения энергии активации электропроводности и низкие значения  $\lg \rho_0$  стекол предопределяют, по-видимому, катионный характер проводимости [8]. Повышение значений электросопротивления стекол при малых содержаниях  $\text{CaO}$  служит серьезным доказательством переноса тока в стеклах ионами двухвалентного кальция.

Ուսումնասիրված են  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$  համակարգում առաջացած ապակիների դիատոմետրիկ հատկությունները, մածուցիկությունը և էլեկտրահաղորդականությունը: Կատարված է ապակու փոշիների դիֆերենցիալ-թերմիկ անալիզը: Պարզված է, որ 30 մոլ %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  պարունակության դեպքում լիկվիդուսի ջերմաստիճանը անցնում է մինիմումով: Արված են ենթադրություններ բորի և ալյումինի ատոմների կոորդինացիոն վիճակների մասին հետադրուված ապակիներում:

## SOME PROPERTIES OF CALCIUM BORON ALUMINATE GLASSES

K. K. GALOYAN, N. B. KNIAZIAN and K. A. KOSTANIAN

Dilatometric properties, viscosity, electroconductivity of  $\text{CaB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$  glasses have been investigated. DTA of powder glasses has been done. It has been found out that the temperature of liquidus at 30 mol. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  passes through minimum. Preliminary assumption about coordination states of boron and aluminium atoms in the glasses under have been made.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. — Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л., Наука, 1977, т. 3, ч. 2, с. 135.
2. Галоян К. К., Князян Н. Б. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 438.
3. Роусон Г. — Неорганические стеклообразующие системы. М., Мир, 1970, с. 208.
4. Немилов С. В. — В кн. Оптическое стекло, Труды ГОИ, Л., Машинностроение, 1972, т. 39, вып. 706, с. 107.
5. Физико-химические основы производства оптического стекла/Под ред. Л. И. Демкиной, Л., Химия, 1976, с. 175, 237.
6. Князян Н. Б. — Физ. и хим. стекла, 1985, т. 11, № 6, с. 625.
7. Оусп А. — Phys. Chem. Glasses, 1961, v. 2, № 6, p. 387.
8. Зерцилова И. Н., Файнберг Е. А., Гречаник Л. А. — Электрические свойства и строение стекла, Материалы IV Всес. совещ. по стеклообразному состоянию. М., Химия, 1964, с. 112.