

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорян Р. А., Григорян Л. А., Бабаян Г. Г. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 4, с. 231.
2. Григорян Р. А., Ованесян Н. С., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 4, с. 232.
3. Lo'gering E. K. — J. Phys. Soc. Japan, 1962, v. 17, B-1, p. 268.
4. Nogues M., Poix P. — C. r. Acad. Sci., 1970, v. C27, № 16, p. 995.
5. Wells A. F. — Structural Inorganic Chemistry, Oxford, Clarendon Press, 1962, p. 468.
6. Григорян Р. А., Бабаян Г. Г., Григорян Л. А. — Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ереван, Изд. ЕГУ, 1981, вып. 1, с. 269.

Армянский химический журнал, т. 44, № 5, стр. 283—289 (1991 г.)

УДК 535.37:666.112.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТРОНЦИЙБОРАТНЫХ СТЕКОЛ

Г. М. АБРАМЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии АН Республики Армения, Ереван

Поступило 30 XI 1989

Исследованы стеклообразование и кристаллизационная способность стекол систем $\text{SrB}_2\text{O}_7 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{rF}_2 (\text{R} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba})$.

На основе анализа концентрационных зависимостей $t_d, \Delta t_{\text{кр}}, d, V$ dilatометрических и вязкостных характеристик стекол сделан вывод о характере влияния Al_2O_3 и фторида на свойства и структуру стронцийборатных стекол.

Рис. 3, табл. 1, библиографический список 13.

Области применения новых стеклообразующих боратных систем достаточно обширны и разнообразны. Стронцийсодержащие стеклообразующие расплавы до недавнего времени рассматривались для разработки новых составов глазурей и некоторых специальных стекол. В последнее время на основе стронцийсодержащих систем (как силикатных, так и боратных) синтезированы технические ситаллы, стекла, поглощающие рентгеновские и γ -лучи, а также электровакуумные и т. д. [1].

В настоящей работе изучены стеклообразование и свойства новой неизученной системы на основе бората стронция, оксида алюминия и щелочно-земельных фторидов. Присутствие в исследованных стеклах условного стеклообразователя Al_2O_3 связано с исключительно благоприятным влиянием на увеличение таких важных характеристик стекол, как химическая и кристаллизационная устойчивость, механические и электрические характеристики и т. д. Стеклообразование фторсодержащих боратных расплавов рассматривалось нами с точки зрения эффекта температуры ликвидуса. Такой подход позволил также определить оптимальную область составов, при стекловании расплава которых можно ожидать получение устойчивых к кристаллизации стекол.

Синтез и исследование свойств стекол изучались методиками, приведенными в [2, 3]. Использование предварительно синтезированного нами SrB_2O_4 позволило снизить потери при стеклообразовании до $\sim 3,0$ масс. %. Синтез SrB_2O_4 из реактивов SrO «х.ч.» и H_3BO_3 «ос.ч.» был произведен в корундовом тигле при 650° . Оксид алюминия и фториды щелочно-земельных металлов вводились в шихту в виде реактивов марок «х.ч.» и «ос.ч.», соответственно. Варка стекол осуществлялась в платиновом тигле в силитовой печи при $1000\text{--}1300^\circ$. Стеклообразование оценивалось визуально, а в некоторых случаях, и микроскопически. После быстрого охлаждения расплава полученные образцы разделялись на три группы: стекло с кристаллическими включениями, полная кристаллизация или спек.

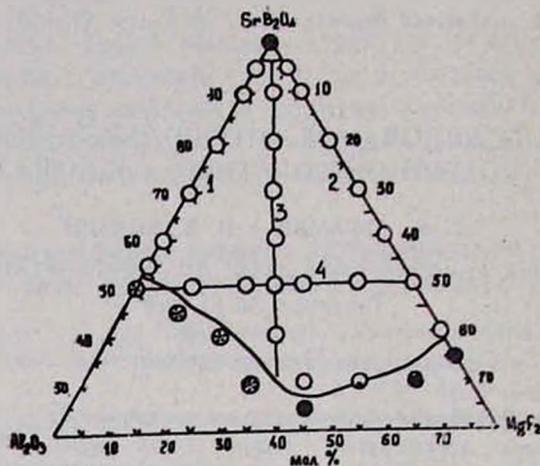


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—MgF}_2$: \circ — прозрачные стекла \otimes — стекло с кристаллическими включениями \bullet — кристаллизация расплава при отливке \times — непровар в условиях варки

Области стеклообразования как в псевдобинарных $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—RF}_2$, так и в тройных системах $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}_2$ (где R—Mg, Ca, Sr, Ba) расширяются с увеличением силы поля вводимого со фторидом катиона, т. е. в ряду $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$. В системе $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3$ стеклообразование начинается с 5 мол. % вводимого Al_2O_3 и достигает 45 мол. %. Свыше 45 мол. % Al_2O_3 расплав кристаллизуется из-за непровара шихты. На рис. 1 представлена область стеклообразования в системе с фторидом магния. Данная область наиболее широкая среди изученных систем. Здесь же обозначены разрезы, по которым изучались свойства стекол.

Исследование алюмоборатных стекол, а также наши исследования показывают, что молярное отношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ не может быть более единицы [4, 5]. Два тетраэдра AlO_4 не могут соединяться непосредственно. На каждую молекулу Al_2O_3 необходима, по крайней мере, одна молекула SrO . Структура исходного SrB_2O_4 состоит из (BO_3) групп [6].

Метаборат не стеклется даже при резком охлаждении расплава. Введение Al_2O_3 и фторидов, начиная с 5 мол. %, способствует стеклообразованию, и часть бора переходит в четверную координацию [2, 3]. При рассмотрении температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) в псевдобинарных системах (рис. 2а) видно, что при введении Al_2O_3 $t_{\text{л}}$ снижается с 1160 до $\sim 890^\circ$, и минимум наблюдается при содержании Al_2O_3 30—35 мол. %. Ход температур ликвидуса как в данной системе, так и в системе с MgF_2 относится к простому эвтектическому типу. В отличие от силикатных, в боратных расплавах введение первых порций оксидов приводит не к уменьшению, а к увеличению связанности ковалентной сетки, что резко отражается на свойствах расплавов и стекол. Как показывает ДТА порошков стекол, до эвтектики количество выпадающих фаз достигает трех, причем, с увеличением содержания Al_2O_3 интенсивность низкотемпературного пика усиливается. Продуктами кристаллизации стекол являются бораты стронция ($2\text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, SrB_2O_4 и SrB_4O_7). Температура ликвидуса для составов 40—45 мол. % резко возрастает, а количество выпадающих фаз снижается до двух. Появление нового пика с максимумом $\sim 850^\circ$ свидетельствует об образовании тройного алюмоборатного соединения. Повышение тугоплавкости приводит к прекращению стеклования расплава из-за неполного провара шихты.

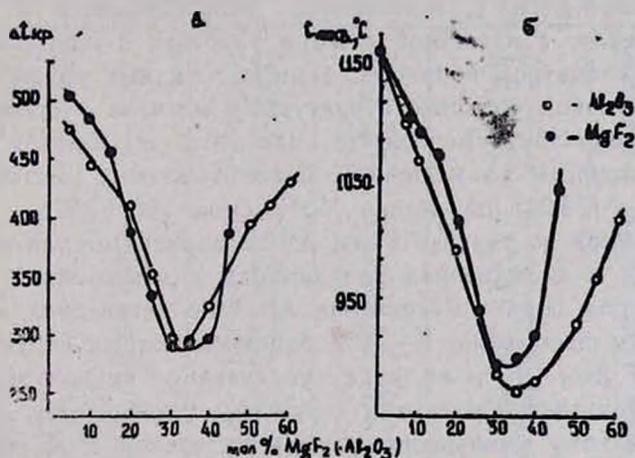


Рис. 2. Изменение температуры ликвидуса ($t_{\text{л}}$) (а) и температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$) (б) стекол по разрезам 1 и 2.

Таким образом, оксид алюминия до 35 мол. % понижает температуру ликвидуса, снижая величину энергии, необходимой для разрыва связей, а также изменяет структуру расплава, способствуя стеклообразованию. Аналогично действует Al_2O_3 и в других псевдобинарных системах с щелочно-земельными боратами [2, 3, 7]. Для системы с MgF_2 снижение $t_{\text{л}}$ более существенно и составляет 290° до температуры эвтектики.

Таким образом, резкое снижение температуры ликвидуса во фторсодержащих расплавах способствует более полному перераспределению атомов в расплаве. Это замедляет процесс атомной перегрупп-

пировки при охлаждении расплава, облегчая образование стекла. Область прозрачных стекол доходит до 60 мол. % вводимого MgF_2 . Кристаллизационная способность стекол оценивалась температурным интервалом кристаллизации [2]. В целом ход изменений температурного интервала кристаллизации стекол коррелирует с изменением $t_{ликв}$ от состава. Уменьшение $\Delta t_{крист}$ в обеих системах свидетельствует об увеличении устойчивости стекол к кристаллизации.

Наиболее устойчивы стекла, расположенные в интервале 25—40 мол. % для системы с Al_2O_3 и 25—45 мол. % в системе с MgF_2 . Такая диаграмма указывает область составов, наиболее перспективных для разработки новых практических стекол. Дальнейшее увеличение в стеклах Al_2O_3 и MgF_2 приводит к росту $\Delta t_{крист}$ и усилению кристаллизационной способности стекол. Замена бората стронция на фторид и Al_2O_3 приводит к снижению плотности стекол во всем интервале вводимого компонента (см. табл.). При этом изменение плотности более существенно в системе с Al_2O_3 , несмотря на то, что молекулярный вес и плотность Al_2O_3 намного больше таковых для MgF_2 [8]. Рассмотрение объемов, занимаемых атомами, показывает, что введение MgF_2 не приводит к существенным объемным изменениям в исходной структуре стекла. По-видимому, образующиеся оксифторидные группы $Mg(O, F)_4$ оптимально распределяются в структурном каркасе стекла, в известной степени участвуя в построении сетки, а близость параметров боратных и оксифторидных групп способствует более компактной упаковке структурных мотивов в стекле.

Таким образом, уменьшение плотности по разрезу 2 связано с эквивалентным замещением более тяжелого метабората (мол. вес SrB_2O_4 —173,22) на легкий MgF_2 (мол. вес 62,31).

Для стекол по разрезу I ион Al^{3+} в каркасе стекла входит в виде групп AlO_4 , т. к. четверная координация для алюминия более устойчива, чем для бора. Расстояние $Al-O$ в тетраэдрах AlO_4 намного больше, чем расстояние $B-O$ в борокислородных структурных группах BO_3 и BO_4 [9] и по мере увеличения концентрации Al_2O_3 в стекле компактность упаковки структуры уменьшается. Это приводит к более резкому уменьшению плотности стекол этой серии по сравнению со стеклами, содержащими фторид магния. Влияние Al_2O_3 и MgF_2 на изменение плотности стекол по разрезам 3 и 4 носит аддитивный характер. В таблице приведены также значения температур стеклования (t_g) и температурного коэффициента линейного расширения (α) в интервале 20—300°. В основном наблюдается монотонное увеличение α и снижение t_g с введением MgF_2 по разрезам 2 и 4.

Совершенно иное влияние оказывает Al_2O_3 на α и t_g стекол. С увеличением содержания в стеклах оксида алюминия ТКЛР уменьшается, а увеличение t_g составляет примерно 45°. Отрицательный порционный вклад оксида алюминия объясняется тем, что, увеличивая долю стеклообразного каркаса, уменьшая действие модификатора (катиона стронция), они увеличивают вероятность вращения отдельных полиэдров сетки, нивелируя увеличение расстояний между атомами за счет свободного объема стекла без существенного увеличе-

ния общего объема [10]. Это становится более понятным при рассмотрении объемов, занимаемых атомами в 1 см^3 (см. табл.). С увеличением концентрации в стекле Al_2O_3 доля свободного объема увеличивается. В случае с MgF_2 в структурной сетке стекла образующиеся более ослабленные связи $\text{Mg}-\text{F}$ предопределяют возможность более существенных перераспределений ионов в межкаркасном пространстве. Несмотря на неизменность общего объема, занимаемого атомами в стеклах при увеличении концентрации MgF_2 , вышесказанное явление способствует более существенному росту ТКЛР и снижению tg стекл. Для разреза 3 зависимости α и tg от состава более сложные. До 40–45 мол. % вводимых ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$) наблюдается снижение α и tg , далее происходит как увеличение ТКЛР, так и температуры стеклования. Такая интересная зависимость свойств связана, по-видимому, как с совместным присутствием Al_2O_3 и MgF_2 , так и особой ролью иона фтора во многофторидных стеклах [11].

Таблица

Свойства стекол системы $\text{SrB}_2\text{O}_6-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$

Состав стекла по синтезу, мол. %			Свойства стекол				
SrB_2O_6	Al_2O_3	MgF_2	$d, \text{ г/см}^3$	$V, \text{ см}^3$	$\alpha \cdot 10^7, \text{ град}^{-1}$	$\text{tg}, ^\circ\text{C}$	
95	5	—	3,437	0,597	91,5	554	разрез 1
90	10	—	3,391	0,589	91,3	555	
80	20	—	3,288	0,577	82,7	561	
70	30	—	3,115	0,554	73,1	568	
60	40	—	2,893	0,533	60,1	583	
55	45	—	2,805	0,516	58,7	592	
95	—	5	3,469	0,604	91,3	568	разрез 2
90	—	10	3,466	0,601	91,2	562	
80	—	20	3,459	0,602	96,2	546	
70	—	30	3,382	0,611	99,3	527	
60	—	40	3,370	0,601	106,3	515	
50	—	50	3,315	0,600	110,1	504	
40	—	60	3,259	0,600	112,0	490	
90	5	5	3,384	0,587	88,2	562	разрез 3
80	10	10	3,266	0,572	83,6	556	
70	15	15	3,164	0,561	81,9	530	
60	20	20	3,119	0,558	79,5	511	
50	25	25	3,093	0,541	79,7	515	
40	30	30	3,054	0,564	88,1	527	
50	10	40	3,281	0,588	92,3	526	разрез 4
50	20	30	3,209	0,58	83,8	511	
50	30	20	3,068	0,557	74,7	539	
50	40	10	2,961	0,541	66,1	572	

Данные по изучению вязкости в интервале размягчения стекол псевдобинарных систем (разрезы 1 и 2) приведены на рис. 3. До 20 мол. % введение Al_2O_3 приводит к снижению вязкости стекол. Изменение энергии активации вязкого течения (E_η) симпатно изменению α . Далее наблюдается увеличение вязкости и E_η . Высокие значения энергии активации, более 200 кДж/моль, указывают на высокую прочность сочленения структурных групп в стекле. Введением

Al_2O_3 происходят координационные переходы $\text{VO}_4 \rightarrow \text{VO}_3$ и в каркас стекла входят группы (AlO_4) , в которых прочность одинарной связи $\text{Al}-\text{O}$ больше таковой в группах VO_4 (420 и 373 кДж, соответственно). Первые порции Al_2O_3 уменьшают вязкость за счет снижения уплотнения структуры, далее с увеличением количества групп с высокой энергией связи (VO_3 , AlO_4) вязкость увеличивается, несмотря на уменьшение компактности упаковки структурных мотивов в стекле. Увеличение вязкости сопровождается увеличением E_η до 305 кДж/моль. Энтропия активации вязкого течения (S_η), характеризующая «длину» стекла, имеет максимум при содержании 30 мол. % Al_2O_3 , соответствующий химическому составу соединения в стеклообразном состоянии [12].

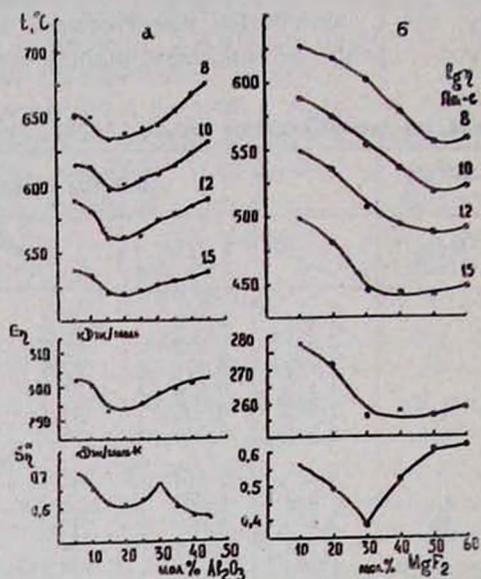


Рис. 3. Вязкость ($\lg \eta = 15, 12, 10, 8$) и энергетические параметры вязкого течения (E_η , S_η) стекол по разрезам 1 (а) и 2 (б).

Данное явление связывается как с большей прочностью связей, так и с их упорядоченностью. В системе $\text{SrB}_2\text{O}_4-\text{MgFg}_2$ идет снижение вязкости до 40—45 мол. % MgF_2 с образованием более коротких анионных групп $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, в результате чего происходят ослабления мостиковых связей $\text{B}-\text{O}-\text{B}$. Об этом свидетельствует уменьшение энергии активации от 280 до 265 кДж/моль. Одновременно при концентрации 40 мол. % MgF_2 и более наблюдается тенденция увеличения E_η , свидетельствующая о превалировании в анионном каркасе стекла магнийсодержащих групп, где ион фтора связан с сеткой стекла более прочными связями. Начиная с 50 мол. % MgF_2 наблюдается также и увеличение вязкости и энергетических параметров вязкого течения. Увеличение S_η до 0,62 кДж/моль у стекол, содержащих более 50 мол. % MgF_2 , связано с уменьшением числа ковалентно обобщенных вершин структурных полиэдров [13]. Высокие значения E_η (270 кДж/моль) свидетельствуют о высокой прочности и направленности связей структурных групп в стекле.

ՀՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՍՏՐՈՆՑԻՈՒՄԲՐՈՐԱՏԱՑԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Մ. ԱԲՐԱՀԱՄՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Հետազոտվել են ֆտոր պարունակող $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}_2$ (R—Mg, Ca, Sr, Ba) համակարգի ապակեզոլացումը, ապակիների բյուրեղացման ընդունակությունը:

Նլնելով ապակիների բաղադրության և t_{a} , Δt_{cr} , d , V -ի միջև գոյություն ունեցող կապից, նրանց դիլատոմետրիկ և մածուցիկության ընունթագրերից արված են ենթադրություններ ալյումինի օքսիդի և ֆտորիդի ազդեցության վերաբերյալ ստրոնցիումբորատային ապակիների հատկությունների և կառուցվածքի վրա:

A STUDY OF FLUOROCONTAINING STRONTIUM-BORATE GLASSES

G. M. ABRAHAMIAN and N. B. KNIAZIAN

The glassformation and crystallization trends in $\text{SrB}_2\text{O}_4\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—RF}$ (R=Mg, Ca, Sr, Ba) system have been studied.

On the basis of concentration dependences of t_{a} , Δt_{cr} , d , V as well as dilatometric and viscosity data the assumption has been made about the influence of Al_2O_3 and the fluoride on the properties and structure of strontium-borate glasses.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Стекло. Справочник/под ред. Н. М. Павлушкина. М., Стройиздат, 1973, с. 488.
2. Գալոյան Կ. Կ., Կնյաչան Ի. Բ. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 7, с. 438.
3. Կումկումաճյան Է. Վ., Կնյաչան Ի. Բ. — Арм. хим. ж., 1987, т. 40, № 6, с. 356.
4. Օւթըն Ա. — Phys. Chem. Glasses. 1961, v. 2, № 3, p. 87.
5. Moore H., Macmillan P. W. — J. Soc. Glass. Technol., 1951, v. 35, № 43, p. 224.
6. Block S., Perloff A., Weir C. E. — Acta Cryst., 1964, v. 2, № 17, p. 314.
7. Թորոյան Վ. Ս., Օգանեսյան Ք. Մ., Կոստանյան Կ. Ա. — Арм. хим. ж., 1982, т. 35, № 10, с. 635.
8. Нараи-Сабо И. — Неорганическая кристаллохимия, Будапешт, 1969, с. 504.
9. Аппен А. А. — Химия стекла. Л., Химия, 1974, с. 351.
10. Ժաւաւկյան Տ. Գ. — Стекловидные и ситалловые спайи и покрытия для металлов с высоким ТКЛР. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. доктора техн. наук. Л., 1988, с. 32.
11. Խալիլեւ Վ. Ժ. — Свойства и разработка новых оптических стекол. Л., Машиностроение, 1977, с. 216.
12. Немиллов С. В. — Неорг. материалы, 1968, т. 4, с. 952.
13. Немиллов С. В. — Стеклообразное состояние. М.—Л., Наука, 1965, с. 64.