ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 50, №1-2, 1997 Химический журнал Армении

УДК 535.37:666.112.6

МИКРОТВЕРДОСТЬ И ХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКОЛ МАГНИЕВОБОРАТНОЙ ФТОРСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЫ

Е. В. КУМКУМАДЖЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии
НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 3 VI 1996

Показано, что химическая стойкость исследованных стекол по отношению к различным реагентам находится в обратной зависимости от величины радиуса катиона вводимого фторида. Присутствие фторида приводит к разрыхлению структуры каркаса стекол, снижая микротвердость и химическую стойкость. Присутствие оксида алюминия способствует более компактной упаковке стекла, увеличивая микротвердость.

Рис.1, табл.1, библ. ссылок 8.

Фторсодержащие боратные стекла представляют определенный практический интерес для спаивания с титаном и его сплавами [1,2]. Однако невысокие значения механических характеристик и низкая химическая устойчивость этих стекол являются основными препятствиями для их широкого использования. В настоящей работе приводятся результаты по исследованию микротвердости и химической устойчивости стеклообразной системы MgB_2O_4–RF_2 (где R–Mg, Ca, Sr, Ba) и части системы MgB_2O_4–Al_2O_3–RF_2, где при постоянном содержании MgB_2O_4 = 60 *мол.*% RF_2 заменялся на Al_2O_3.

Микротвердость стекол определялась методом вдавливания на приборе "ПМТ-3". Экспериментально была определена

область, в которой микротвердость мало зависела от величины прикладываемой нагрузки (50–75 *г*). Величина микротвердости вычислялась как среднее из 10 определений. Погрешность определения микротвердости составила 0,5%. Время выдержки индентора под нагрузкой выбрано 20 *с*, в течение которого достигается равновесное состояние. Все испытанные образцы были отожжены и механически полированы.

Испытания химической устойчивости проводились кипячением отполированных образцов в дистиллированной воде и 0,1 *М* растворе HCl в течение 3 *ч*.

Таблица

Зависимость микротвердости стекол от их состава

Состав стекла			ΔH, *МН/м*^{2}
MgB_2O_4, *мол.%*	хим. состав фторида	RF_2, *мол.%*	
90	CaF_2/AlF_3	10	6100
70	–"–	30	5900
40	–"–	60	5200
80	BaF_2	20	5600
60	–"–	40	5150
40	–"–	60	4500
90	SrF_2	10	6150
70	–"–	30	6052
50	–"–	50	5620
80	CaF_2	20	6430
60	–"–	40	6430
40	–"–	60	5950
90	MgF_2	10	5970
80	–"–	20	5950
70	–"–	30	5890
90	Al_2O_3	10	6100
70	–"–	30	6254
60		40	6270
60*	BaF_2/Al_2O_3	30/10	5790
60*	–"–	20/20	6290
60*	–"–	10/30	6450
60*	Al_2O_3	40	6270

* – разрез $Al_2O_3 = 60$ *мол.%*

В таблице приведены результаты измерений микротвердости исследованных стекол. Как видно из приведенных данных, введение фторидной эвтектики (10-60 *мол.%*) понижает микро-

твердость с 6100 до 5200 $МН/м^2$. По всем псевдобинарным системам MgB_2O_4–RF_2 введение фторидов приводит к понижению микротвердости. Наблюдается определенная связь между микротвердостью и величиной катиона вводимого фторида.

Сильнее сказывается на величине микротвердости введение BaF_2. Что касается системы MgB_2O_4–Al_2O_3, то нарастание концентрации Al_2O_3 в стекле повышает микротвердость. Все исследованные стекла имеют микротвердость выше 2000 $МН/м^2$ и, согласно [3], механизм их разрушения должен быть отличен от механизма хрупкого разрушения, т.е. для большинства исследованных стекол, при определенных условиях, предел текучести должен достигаться раньше предела прочности. "Пластичность" стекол при высоких давлениях обуславливается рыхлостью структуры, т.е. наличием в структуре стекла значительного количества микропустот — свободных микрообъемов, возникающих и исчезающих в расплаве из-за тепловых и концентрационных флуктуаций и фиксирующихся в стекле в температурной области стеклования.

Объем микропустот можно рассчитать по формуле $H_v = T \cdot 3K/V$, где V — объем микропустот, T — температура стеклования, K — постоянная Больцмана, H_v — значение микротвердости [3,8]. Рассчитанный объем микропустот составляет для систем MgB_2O_4–RF_2 и MgB_2O_4–Al_2O_3 соответственно 5,2÷6,4 и 6,1÷6,3 $\mathring{A}$. Анализ значений V стекол изученных систем показывает, что с введением RF_2 усиливается степень разрыхленности структуры по сравнению с силикатными стеклами. Для стекол с высоким содержанием фторидов определяющими в каркасе стекла являются фторсодержащие группировки [4], отличающиеся низкими значениями энергии межмолекулярных связей, что приводит к снижению значений микротвердости. Таким образом, вероятнее всего, низкие значения микротвердости фторсодержащих стекол определяются тем, что процесс микровдавливания из-за наличия слабых химических связей осуществляется по ослабленным связям фтора в сетке стекла. Увеличение микротвердости при замене фторидов на Al_2O_3 по разрезу $MgB_2O_4 = 60$ *мол.*% связывается нами с более компактной упаковкой структуры стекла вследствие увеличения пространственной увязанности структурных мотивов стекла.

Щелочные, нейтральные и кислотные растворы заметно разрушают стекла всех семейств, в частности боратных, переводя металлы в гидроокиси, а оксиды — стеклообразователи — в анионы. Устойчивость таких стекол определяется скоростью растворения в том или ином реагенте [5]. Как правило, защитной пленки на таких стеклах не образуется. Систематических исследований процессов химического разрушения боратных и фторборатных стекол в литературе не приводится. Сложность химического состава требует определения устойчивости к нужному реагенту в каждом отдельном случае.

Химическая стойкость стекол к реагентам (H_2O, HCl) нами оценивалась как по потерям веса, так и по изменениям pH раствора, т.к. результатом взаимодействия стекла с реагентами, кроме потери веса материала, является также изменение концентрации ионов водорода в растворе.

Результаты определения химической устойчивости стекол систем MgB_2O_4–RF_2 и MgB_2O_4–Al_2O_3–RF_2 по разрезу MgB_2O_4 = = 60 *мол.*% (замена RF_2 на Al_2O_3) к действию дистиллированной воды и 0,1 *M* раствору HCl представлены на рисунке.

При рассмотрении рисунка можно отметить общую закономерность, заключающуюся в том, что с увеличением содержания фторидов наблюдается рост потерь веса (за исключением MgF_2). Причем в кислой среде наблюдающиеся потери значительно выше. Одновременно отмечается закономерное повышение кислотности растворов, в которых проводились испытания. По-видимому, разрушающими по отношению к стеклу структурными элементами раствора являются ионы гидроксония. Ион гидроксония легко разрушает связь Me–O в соответствии с нижеприведенным механизмом [6].

$$-Me-O-B\langle + H_3O^+ \rightarrow -Me^+ + HO-B\langle + H_2O. \qquad (1)$$

Во второй стадии гидратированный ион металла переходит в раствор. В случае алюмоборатных стекол связь Al–O под действием ионов гидроксония также способна к протонизации, и алюминий в виде гидратированного иона переходит в раствор.

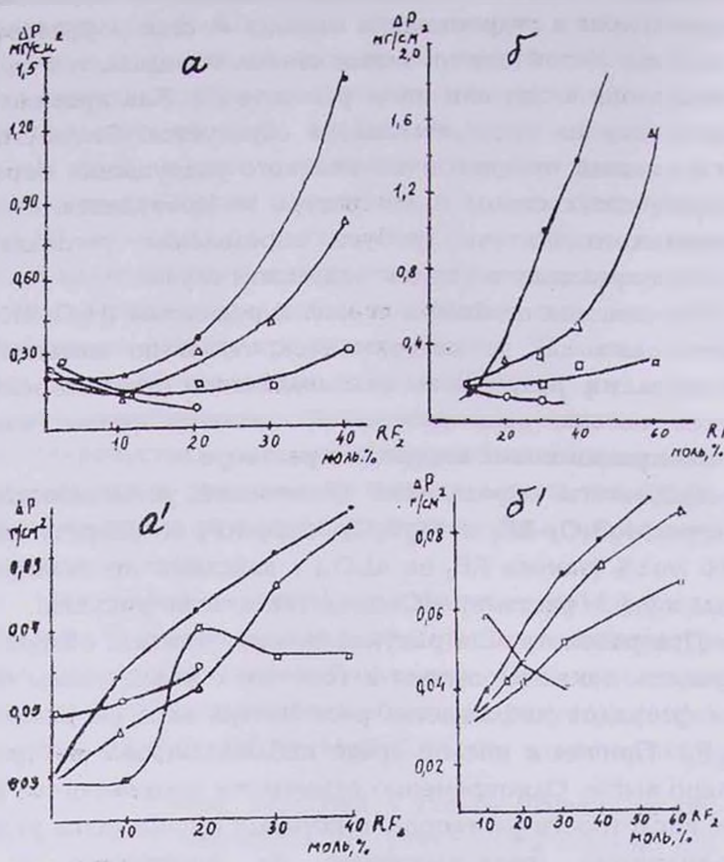

Рис. Изменение растворимости стекол систем MgB_2O_4-Al_2O_3-RF_2 по разрезу MgB_2O_4=60 мол.% (а, а') и MgB_2O_4-RF_2 (б, б') в зависимости от концентрации RF_2 в дистиллированной воде (а, б) и 0,1 *М* HCl (а', б'). • – BaF_2; Δ – SrF_2; □ – CaF_2; ° – MgF_2.

По-видимому, в результате реакции (1) связь Me–O–B заменяется на B–O–H, но цепочка B–O–B под действием иона гидроксония практически не распадается. Распад структуры B–O–B протекает, вероятнее всего, по следующему механизму: с увеличением координационного числа бора при присоединении гидроксильных ионов или молекул воды с последующим гидролизом:

$$\rangle B-O-B\langle + OH^- \rightarrow \rangle B-OH + O-B\langle, \qquad (2)$$

$$\backslash B-O-B/ + H_2O \rightarrow \backslash B\cdot\cdot OH - HO-B/ . \qquad (3)$$

Таким образом, переход в раствор катионов и анионов стекла протекает по принципиально разным реакциям. Переход катионов происходит по реакции ионного обмена, а переход анионов — или за счет их гидратации всей анионной цепочки в целом, или путем медленной деполимеризации структурного каркаса боратного стекла.

Подводя итог вышеизложенного, можно сделать вывод, что действие воды на стекла, прежде всего, выражается гидратацией ионов металла, анионов, нейтральных молекул, полимерных цепочек и переводе их в раствор. Как видно из рисунка, наиболее сильно на изменение потерь веса (ΔP) влияют первые добавки MgF_2 (до концентрации 10-12 *мол.*%). В целом изменение ΔP стекол от состава согласуется с изменением его плотности [8], т.е. увеличение плотности стекол приводит к возрастанию их химической устойчивости.

Относительно влияния величины радиуса катиона вводимого фторида на химическую стойкость нужно отметить следующее: химическая стойкость стекол в воде и кислоте находится в обратной зависимости от величины радиуса катиона вводимого фторида. Наиболее стойкими к химическому разрушению (как в H_2O, так и в 0,1 *M* HCl) оказались магниевоборатные стекла, что связано с большой силой поля катиона Mg^{2+}. Есть предположение о зависимости между силой поля притяжения кислородными и другими атомами (Mg, Ca и т. д.) и химической устойчивостью алюмосиликатных стекол [6]: с увеличением силы притяжения (Mg–0,447, Ca–0,330) химическая устойчивость повышается. Аналогичное наблюдается также для стекол алюмоборатной системы: увеличение силы поля катиона фторида приводит к заметному увеличению химической стойкости стекол эквимолекулярного состава.

ՖՏՈՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԱԳՆԵԶԻՈՒՄԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԻԿՐՈԿԱՐԾՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ե. Վ. ԿՈՒՄԿՈՒՄՋՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ

Հետազոտված է ֆտոր պարունակող մագնեզիումբորատային ապակիների քիմիական կայունությունը և միկրոկարծրությունը: Ցույց է տրված, որ ապակիների քի-

միական կայունությունը, կախված տարբեր միջավայրերից, հակադարձելիորեն է կախված ներմուծված ֆտորիդների կատիոնների իոնական շառավղի մեծությունից:

Ալյումինիումի օքսիդի ներկայությունը նպաստում է ապակիների միկրոկարծրության և քիմիական կայունության մեծացմանը, որը համանաբար կապված է այս համակարգի ապակիների կառուցվածքային ցանցի ավելի խիտ ծրարման հետ:

MICROSOLIDITY AND CHEMICAL STABILITY OF THE FLUORINE CONTAING MAGNESIUMBORATE GLASSES

E. V. KOUMKOUMAJIAN and N. B. KNIAZIAN

Some properties of the fluorine containig magnesiumborate glasses have been studied. It has been shown that chemical stability of the glasses is in reverse order from the cation radius of the fluoride. The presence of fluorine breats down structural body of glasses, reducing their microsolidity and chemical stability. Aluminium oxide helps to increase density of the glasses of the some time incresing their microsolidity and chemical stability.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б., Костанян К.А.* — Труды X Всесоюзной конференции "Конструкции и технология изделий из неметаллических материалов". М., 1986, с.83.
2. *Журалев Г.И.* — Химия и технология термостойких неорганических покрытий. Л., Химия, 1975, 200с.
3. *Бартенев Г.М.* — Сверхпрочные и высокопрочные неорганические стекла. М., Наука, 1974, 203с.
4. *Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б., Костанян К.А.* — Арм. хим. ж., 1989, т.42, №7, с.445.
5. *Китайгородский И.И.* — Технология стекла. М., Стройиздат. 1961, 622с.
6. *Лысенок Л.И.* — В сб.: "Свойства и разработка новых оптических стекол". Л., Химия, 1977, 156с.
7. *Коттон Ф., Уилкинс Дж.* — Современная неорганическая химия. М., Мир, 1969, 189с.
8. *Аппен А.А.* — Химия стекла. Л., Химия. 1974, 352с.