

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 51, №2, 1998 Химический журнал Армении

УДК 666.1.543.5

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ
СИСТЕМЫ $ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF$

М. М. ГЕВОРКЯН

Институт общей и неорганической химии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 1 V 1998

Фторсодержащие боратные стекла представляют определенный практический и теоретический интерес. Более подробно исследованы стекла системы $MeB_2O_4-Me'_2F-(Me''_2F)-Al_2O_3$ и другие аналогические системы, содержащие фториды щелочноземельных металлов [1-4]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования в области стеклообразования, коэффициента линейного термического расширения (ТКЛР, α), температуры стеклования (t_g), дилатометрической температуры начала деформации ($t_{нд}$) и плотности стекол (d) системы $ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF$.

Синтез стекол проводился по методике, принятой в работе [1]. Были использованы реактивы ZnB_2O_4 ("х.ч."), Al_2O_3 ("х.ч.") и LiF ("ос.ч."). Шихта тщательно перемешивалась в фарфоровой ступке. Варка стекол проводилась в электрической печи с силиконовыми нагревателями в корундовом и платиновом тиглях при температуре 1100-1200°C. При варке в корундовых тиглях наблюдался заметный переход Al_2O_3 в стекло — 0,7-3,0 масс% [1] в зависимости от составов и температуры варки стекла. С целью исключения влияния материала варочного сосуда на границы области стеклообразования стекла в основном синтезировались в платиновом тигле. Для определения областей стеклообразования стекла варились в количестве 10 г. Расплав отливался на

холодную металлическую плиту. Стекла без признаков кристаллизации относились к области стеклообразования, а в частичной или поверхностной кристаллизацией — к границе области. Образцы для измерения свойств были получены отливкой стекломассы в графитовые формы с последующим отжигом в муфельной печи при температуре 450-500°C.

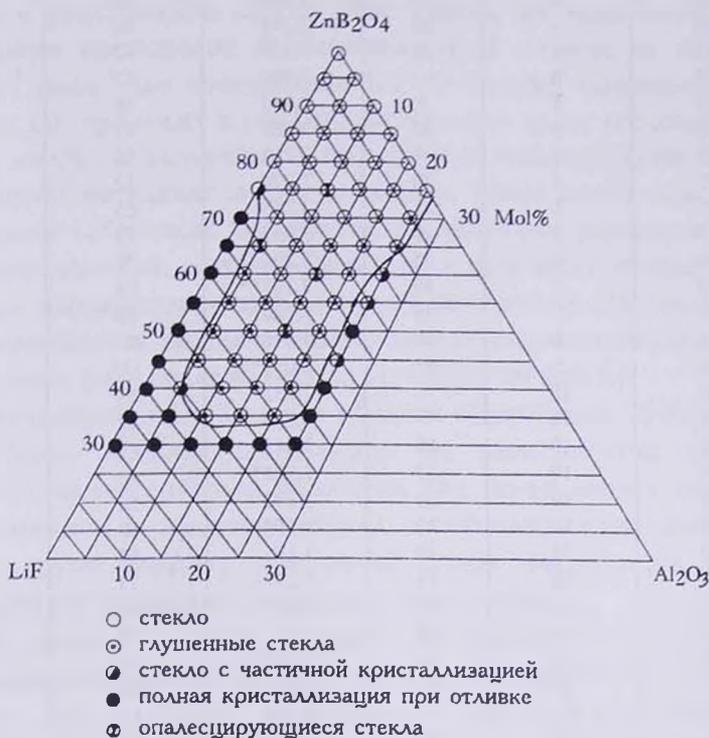


Рис. Область стеклообразования в системе $ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF$.

На рисунке приведена граница области стеклообразования в исследованной системе. В псевдобинарных системах $ZnB_2O_4-Al_2O_3$ и ZnB_2O_4-LiF она ограничивается 25 мол.% Al_2O_3 , 25 мол.% LiF . В псевдотройной системе выявлена довольно обширная область стекол, содержащих до 55 мол.% LiF , 5-20 мол.% Al_2O_3 . Стекла, содержащие более 30-35 мол.% LiF , получались (при отливке на металлическую плиту) опалесцирующими, а при отливке в горячие формы — глушенными, что свидетельствует о ликвационных процессах в стеклах. Процесс глушения стекол можно объяснить увеличением как доли фторидных и алюминатных группировок $[AlO_6]$, так и увеличением размеров микронеоднородностей в структуре стекла [5].

Плотность, ТКЛР (α) и t_g стекол системы $ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF$

ZnB_2O_4	Al_2O_3	LiF	$d, г/см^3$	$\alpha \frac{1}{C} \times 10^{-7}$	$t_g, ^\circ C$
100	—	—	3,346	49	550
95	—	5	3,378	47	540
90	—	10	3,392	50	510
85	—	15	3,343	53	495
80	—	20	3,391	59	435
75	—	25	3,167	62	410
95	5	—	3,292	51	535
90	5	5	3,344	45	508
85	5	10	3,305	47	496
80	5	15	3,291	51	474
75	5	20	3,270	52	449
70	5	25	3,253	65	422
65	5	30	3,201*	72	415
60	5	35	3,252**	76	420
55	5	40	3,167**	98	409
50	5	45	3,120**	86	414
45	5	50	3,116**	97	428
40	5	55	3,051**	114	424
90	10	—	3,257	53	536
85	10	5	3,265	41	518
80	10	10	3,245	43	504
75	10	15	3,225*	48	478
70	10	20	3,342	52	452
65	10	25	3,194	60	444
60	10	30	3,195	67	418
55	10	35	3,248	73	424
50	10	40	3,09**	87	436
45	10	45	—	97	422
40	10	50	2,915**	96	423
35	10	55	2,993**	95	420
85	15	—	3,249	54	540
65	15	20	3,083**	43	461
60	15	25	2,855*	56	452
55	15	30	3,090	63	422
50	15	35	3,291*	75	440
45	15	40	2,648**	86	423
40	15	45	2,967**	103	426
35	15	50	2,894**	94	413
30	15	55	2,66**	102	404
80	20	—	3,246	54	570
55	20	25	2,948**	58	432
50	20	30	2,935**	67	450
45	20	35	2,891**	75	418
40	20	40	2,931**	80	408
35	20	45	2,527**	88	406
75	25	—	—	53	590

* — опалесцирующие стекла, ** — глухие стекла
 Данные приведены в зависимости от концентрации.

Измерение ТКЛР стекол проводили по методике, принятой в работе [1], на dilatометре "ДКВ-4". В псевдобинарной системе ZnB_2O_4 -LiF ТКЛР возрастает с 48,1 до $59 \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ (LiF 60 мол.%). В таблице приведены результаты измерения ТКЛР и t_g для системы ZnB_2O_4 - Al_2O_3 -LiF.

Как видно из таблицы, при постоянном содержании Al_2O_3 5 мол.% с увеличением LiF за счет ZnB_2O_4 во всем интервале стеклования происходит повышение ТКЛР стекол от 46,7 до $115,9 \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ (до содержания LiF 55 мол.%). Одновременно введение LiF приводит к резкому снижению t_g до его содержания 30 мол.%, а дальнейшее повышение концентрации LiF в стекле почти не влияет на эту величину. Такое изменение t_g от содержания LiF можно объяснить увеличением размеров микронеоднородностей, которые приводят к глушению стекла. Аналогичные закономерности, но менее выраженные, наблюдаются и на зависимостях состав-свойства других разрезов исследованной системы (при содержании Al_2O_3 10, 15, 20 мол.%).

В псевдотройной системе в области содержания 25-30 мол.% LiF и более ниспадающие линии на зависимостях состав-свойства становятся более пологими, что, по-видимому, связано с образованием в структуре стекла литийсодержащих оксифторидных групп $Li(O,F)_4$, где ионы фтора закреплены более прочно, чем в боратных структурных единицах.

Для стекол, составы которых располагаются на другой ветви концентрационного треугольника исследованной системы (сторона ZnB_2O_4 - Al_2O_3), наблюдается небольшое увеличение ТКЛР (от 48,1 до $54 \times 10^{-7} \text{ град}^{-1}$) с нарастанием концентрации Al_2O_3 в стекле, что объясняется близостью параметров боратных $[BO_4]$, алюминатных $[AlO_4]$ и фторидных групп [6].

Плотность стекол определялась по методике, принятой в работе [1]. В целом, по всем исследованным разрезам, с увеличением содержания LiF в стекле плотность стекол уменьшается (табл.). На кривых зависимостей плотности от содержания LiF при постоянном содержании Al_2O_3 (5, 10, 15) наблюдаются максимумы, а затем — резкое снижение плотности. Последнее связано, по-видимому, с увеличением количества фторидных (LiF) микрообразований, обуславливающих глушение этих стекол, при котором легкие атомы Li и F вводятся за счет ZnB_2O_4 .

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՅՈՒՄԸ ԵՎ $ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF$ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՖԻԶԻԿԱԲԻՄՆԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Մ. Մ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Նշված համակարգում որոշվել է ապակեգոյացման տիրույթը, չափվել է ստացված ապակիների խտության, գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի ապակեացման և դեֆորմացիոն սկզբնական ջերմաստիճանները: Ցույց է տրված, որ LiF-ի 30-35 մոլ, %-ից ավելի պարունակության դեպքում ապակիները խլանում են, որն իր ազդեցությունն է թողնում խտության, գծային ընդարձակման ջերմային գործակցի, ապակեացման և դեֆորմացման սկզբնական արժեքների վրա:

INVESTIGATION OF GLASS FORMATION AND SOME PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES IN $ZnB_2O_4-Al_2O_3-LiF$ GLASS SYSTEM

M. M. GEVORGYAN

In the title systems the conditions for glass formation were determined. The density, the linear expansion coefficient, the initial temperature for glassforming and deformity have been determined.

It has been shown that in case of 30-35 mol% excess of LiF content, a deafness of glasses is observed. This phenomenon influences on density, on linear expansion coefficient and on initial values of glassforming and deformity.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Галоян К.К., Князян Н.Б. // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №7, с.438.
- [2] Кумкумаджян Е.В., Князян Н.Б. // Арм. хим. ж., 1987, т.40, №6, с.356.
- [3] Абрамян Г.М., Князян Н.Б. // Арм. хим. ж., 1991, т.44, №5, с.283.
- [4] Тороян В.П., Оганесян Р.М., Костанян К.А. // Арм. хим. ж., 1982, т.35, №10, с.635.
- [5] Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Т.П., Филипович В.Н. Явления ликвации в стеклах. Л., Наука, 1974, с.220.
- [6] Аллен А.А. Химия стекла. Л., Химия, 1974, с.351.