

**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ
СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ ОТ СОСТАВА**

А. А. ЗАНГИНЯН

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, Ереван, 0051, ул. Аргутяна, 2 пер., 10
E-mail: ashotzz@mail.ru

Поступило 29 I 2019

В представленной работе определена область стеклообразования и исследованы физико-химические свойства стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$, такие, как ТКЛР, $T_{\text{нд}}$, плотность и мольный объем, а также химическая устойчивость. Эти стекла, благодаря высокому значению ТКЛР, перспективны для использования в качестве диэлектрического покрытия на алюминии и его сплавах.

Рис. 6, библиограф. ссылки 8.

Развитие современной техники тесно связано с синтезом новых и усовершенствованием старых материалов. Создание новых устройств и приборов невозможно представить без материалов с уникальными свойствами. В этом смысле стекла являются незаменимыми ввиду того, что возможно варьировать химический состав в очень широком диапазоне, а также благодаря очень интересным особенностям стеклообразного состояния.

Наряду с традиционными силикатными, боросиликатными и другими стеклами большой интерес представляют щелочные фторфосфатные стекла. Эти виды стекол широко используются в различных отраслях науки и техники, таких, как оптика, электроника, лазерные технологии (создание материалов с высокой лучевой прочностью), дозиметрические приборы, твердые электролиты и т.д. Также эти стекла, обладая высоким значением термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), позволяют создавать диэлектрические покрытия на таких металлах, как медь, алюминий, а также сплавах на их основе. Эти метал-

лы с диэлектрическим покрытием применяют для создания малогабаритных нагревательных элементов и нанесения на них тонкопленочных интегральных микроструктур. Тепловая энергия, которая накапливается в емкостных и индуктивных элементах микроструктур, благодаря высокой теплопроводности металлов подложек, интенсивно отводится в окружающую среду, обеспечивая нормальные условия работы[1].

Целью данной работы является исследование стеклообразования некоторых свойств стекол системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ для выявления закономерных особенностей их изменения, что позволит найти пути решения вышеперечисленных практических задач. Важное научное значение имеет также выявление структурных особенностей их строения.

Варка стекол проводилась в стеклоуглеродных тиглях марки “СУ-2000” в количестве 25-30 г. при температуре 1200°C , в течение 10 мин. Расплавы отливались в стальные формы и отжигались в муфельной печи при температурах $300\text{-}350^\circ\text{C}$ в зависимости от состава. Метафосфат лития был синтезирован нами из соответствующих эквимольных количеств Li_2CO_3 квалификации «о.с.ч.» и ортофосфорной кислоты марки «А» по ГОСТ 10678-76. Соответствие состава LiPO_3 проверялось методом рентгенофазового анализа. Использовались также NaF квалификации «о.с.ч.» и борная кислота H_3BO_3 по ГОСТ 18704-78 в качестве источника борного ангидрида.

На рис. 1 представлены область стеклообразования в системе $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ и составы исследованных стекол с постоянным молярным соотношением $\text{B}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 1/1$. Существует маленькая область, ограниченная содержанием B_2O_3 70-100, NaF 0-10 и LiPO_3 0-30 мол.%, где стекла имеют стабильную ликвацию. В работе [2] отмечается стабильная ликвация в многоборной части различных систем, что имеет место и в нашем случае.



Рис. 1. Область стеклообразования в системы $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ и составы исследованных стекол с постоянным молярным соотношением $\text{B}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 1/1$.

Как видно, в данной системе имеется довольно обширная область стеклообразования, что делает ее перспективной для разработки основ практических составов различного назначения. На рис. 2 показаны зависимости величин ТКЛР и дилатометрических температур начала де-

формации ($t_{нд}$) от состава образцов измеренных на dilatометре “ДКВ5-А” по стандартной методике для стекол по разрезу $B_2O_3/NaF = 1/1$.

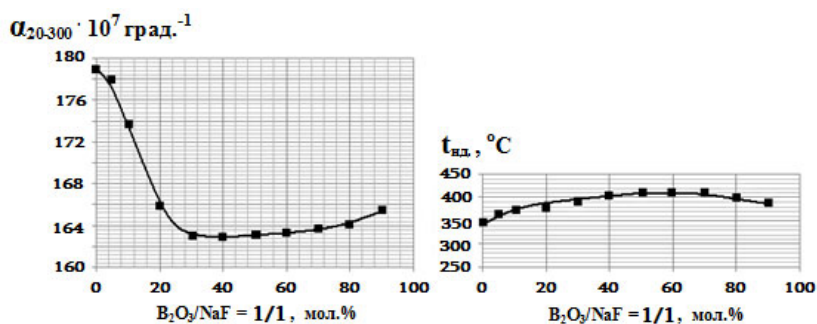


Рис. 2. Изменение ТКЛР и температур начала деформации в зависимости от молярной доли B_2O_3+NaF по разрезу $B_2O_3/NaF = 1/1$.

По мере увеличения составляющей B_2O_3-NaF , до их совместного содержания 25 мол.%, ТКЛР системы уменьшается до $178.5 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$, для $LiPO_3$ – до $163 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Как и ожидалось из характера изменения ТКЛР, температуры начала деформации увеличиваются. Такое поведение стекол связано с постепенным переходом из фосфатной основы к боратной. Благодаря этому появляются более короткие связи В-О ($1.48 \text{ \AA}$) взамен более длинным Р-О ($1.61 \text{ \AA}$) [3]. Как следствие, это отражается и на прочности связей (сила связи по данным [3] для В-О равна 499 кДж/моль , для Р-О – 343 кДж/моль , а по данным, приведенным в [4], соответственно 520 и 425 кДж/моль). Не исключено также образование переходных связей от Р-О к В-О типа Р-О-В.

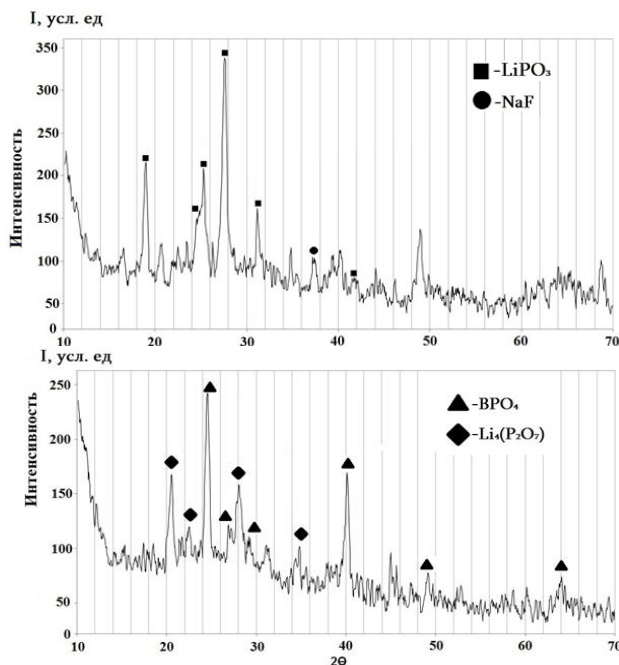


Рис. 3а. Рентгенограмма образца состава, мол. %: $LiPO_3=95$, $B_2O_3=2.5$, $NaF=2.5$

Рис. 3б. Рентгенограмма образца состава, мол. %: $LiPO_3=80$, $B_2O_3=10$, $NaF=10$.

Динамика изменения внутреннего строения объясняется на основе данных рентгенофазового анализа закристаллизованных образцов стекол (рис 3а-3в) в соответствии с экзоэффектами кристаллизации на кривых ДТА и вышеприведенными величинами длин и прочности соответствующих связей.

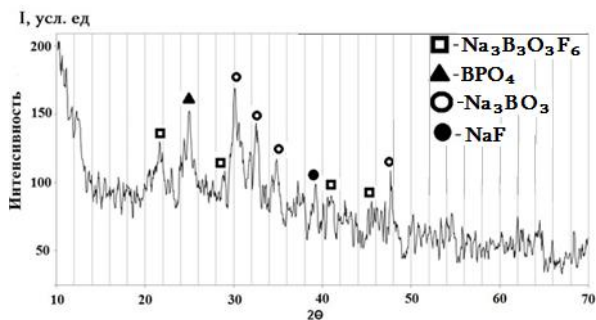


Рис. 3в. Рентгенограмма образца состава, мол. %: $\text{LiPO}_3=50$, $\text{B}_2\text{O}_3=25$, $\text{NaF}=25$.

Как видно из рис. 3а, в первом образце основное соединение – это чистый метафосфат лития, имеются незначительные другие соединения, вероятнее всего, NaF . При дальнейшем увеличении составляющей $\text{B}_2\text{O}_3+\text{NaF}$ до 20 мол. % в продуктах кристаллизации стекла наблюдается появление в основном BPO_4 , что показывает рентгенограмма кристаллизованных образцов, приведенная на рис 3б. Появление в продуктах кристаллизации указанного состава стекла BPO_4 подтверждает предположение, сделанное выше о возможности наличия в структуре стекол связей Р-О-В.

Дальнейшее незначительное повышение ТКЛР и соответственное понижение температур начала деформации стекол находятся в пределах ошибки их экспериментального определения. Из рентгенограммы состава с общим содержанием $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ 50 мол. % (рис. 3в) видны явное уменьшение доли BPO_4 и вероятное появление различных боратов, в основном типа Na_3BO_3 , что было ожидаемо в связи с уменьшением фосфатной составляющей и увеличением боратной. Весьма вероятно и появление натрий бороксифторидной фазы состава $\text{Na}_3\text{B}_3\text{O}_3\text{F}_6$. Об этих суждениях может свидетельствовать и дериватограмма стекла с совместным содержанием $\text{B}_2\text{O}_3+\text{NaF}=50$ мол. %, представленная на рис. 4.

ΔT относительно 1

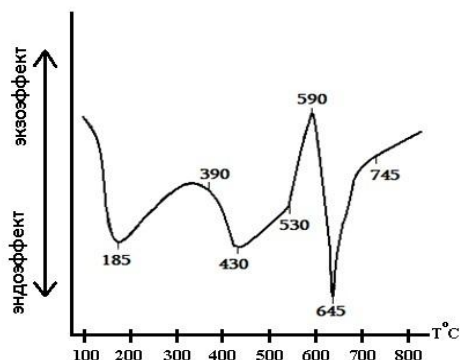


Рис. 4. Дериватограмма стекла состава, мол. %: $\text{LiPO}_3=50$, $\text{B}_2\text{O}_3=25$, $\text{NaF}=25$.

Как видно из дериватограммы, температура начала деформации стекла 390°C несколько ниже дилатометрической температуры деформации (410°C), что является результатом разных способов определения. Далее при температуре 590°C имеется экзотермический эффект кристаллизации, а при температуре 645°C – эндотермический эффект плавления. Температура плавления при 645°C очень близка к температуре плавления Na_3BO_3 , которая составляет 675°C . Возможно также, эта температура соответствует какой-то эвтектике между выпадающими при кристаллизации фазами.

Исследование плотности и молярного объема стекол (рис. 5) этого же разреза показало несколько необычное их изменение. Оно заключается в том, что если плотность стекол проходит через максимум (интервал с совместным содержанием $\text{B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ от 40 до 60 мол. %), то молярный объем все время уменьшается во всем интервале составов.

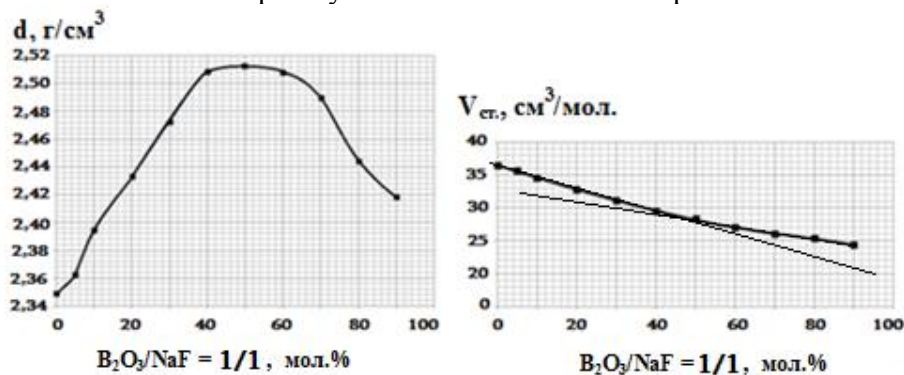


Рис. 5. Изменение плотности и молярного объема стекол в зависимости от составляющей $\text{B}_2\text{O}_3+\text{NaF}$ по разрезу $\text{B}_2\text{O}_3/\text{NaF} = 1/1$.

При анализе поведения кривой изменения молярного объема можно заметить, что точка с совместным содержанием $\text{B}_2\text{O}_3+\text{NaF} = 50$ мол. % является переломной. До этой точки изменение молярного объема происходит величиной порядка $0.65 \text{ см}^3/\text{мол}$ при введении одного мо-

лярного процента B_2O_3+NaF . После этой точки изменение мольного объема составляет порядка $0.1 \text{ см}^3/\text{мол}$ на каждый процент введенного B_2O_3+NaF . Такая линейная зависимость мольного объема с точкой разлома может свидетельствовать о разности механизмов происходящего уплотнения структуры стекол. Вероятно, можно предположить, что первая часть уплотнения структуры может быть связана с заменой более крупных фосфатных структурных мотивов на более мелкие боратные, которые, естественно, образуют более плотную упаковку.

Как видно из рентгенограммы на рис. 3б, в продуктах кристаллизации стекла с совместным содержанием $B_2O_3+NaF = 20 \text{ мол.}\%$ основная фаза представлена ортофосфатом бора, структура которого представляет трехмерная сетка [4], образованная из соединенных общими атомами кислорода тетраэдров (BO_4) и (PO_4) . Таким образом, если исходить из того, что в структуре стекла, вероятнее всего, присутствуют те структурные мотивы, которые составляют основу продуктов кристаллизации, можно полагать, что в первой части составов по мере увеличения составляющей B_2O_3+NaF происходит постепенная замена тетраэдров (PO_4) в структуре стекла состава $LiPO_3$ на тетраэдры (BO_4) . Не исключается также одновременное присутствие и боратных структур с треугольниками (BO_3) . Дальнейшее уплотнение структуры, видимо, связано с переходом $(BO_4) \rightarrow (BO_3)$, поскольку происходит увеличение составляющей B_2O_3 с одновременным уменьшением содержания кислорода.

Здесь требуется следующее пояснение. Известно, что при варке стекол, содержащих фториды, ввиду высокого парциального давления фтора, при высоких температурах происходит его улетучивание [5-7]. Места фтора либо остаются вакантными, либо занимает кислород, введенный кислородсодержащими компонентами. Отсюда, из-за нехватки кислорода вполне вероятен переход $(BO_4) \rightarrow (BO_3)$, либо появление цепочечных, слоистых или кольцевых групп (BO_3) , сопряженных между собой тетраэдрами (BO_4) , которые часто встречаются в кристаллических боратах [8].

Химическая устойчивость измерялась методом определения потерь веса после кипячения образцов в дистиллированной воде в течение 10 мин. Результаты химической устойчивости приведены на рис. 6. Как видно, она хорошо согласуется с поведением ТКЛР и плотности в зависимости от состава.

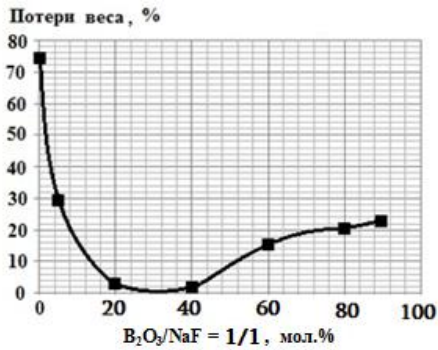


Рис. 6. Химическая устойчивость стекол в зависимости от увеличения составляющей B_2O_3+NaF по разрезу $B_2O_3/NaF = 1/1$.

Структурные особенности и поведение свойств исследованных стекол по разрезу с постоянным молярным соотношением $B_2O_3/NaF = 1/1$ в системе $LiPO_3-B_2O_3-NaF$ можно связать с постепенным переходом составов от фосфатного к боратым. Естественно, это отражается и на составах выпадающих при кристаллизации стекол кристаллических фаз. Исходя из аналогии строения ближнего порядка структуры стекол с элементарной ячейкой соответствующих кристаллических фаз можно заключить, что в структуре исследованных стекол, по мере увеличения составляющей B_2O_3+NaF , имеющиеся связи $P-O$ постепенно заменяются связями $P-O-B$ и $B-O$. Не исключается также наличие оксиборфторидных структурных мотивов, о чем свидетельствует появление в продуктах кристаллизации соединения $Na_3B_3O_3F_6$. Кроме того, в этой системе область стеклообразования довольно большая и свойства меняются в широком диапазоне. Это явление может быть перспективным для разработки конкретных практических составов.

Данная работа выполнена по программе поддержки исследований аспирантов 2018 Комитета по науке РА.

ԱՊԱԿԵԳՈՅԱՅՈՒՄԸ $LiPO_3-B_2O_3-NaF$ ՆԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԵՎ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԿԱԽՎԱԾ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՈՐՈՇ ՆԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՓՈԽՈՒԹՅԱՆ ՆՏԱԶՈՏՈՒՄԸ

Ա. Ա. ԶԱՆԳԻՆՅԱՆ

Ժամանակակից տեխնոլոգիաների զարգացումը սերտորեն կապված է նոր նյութերի սինթեզի և առկա նյութերի կատարելագործման հետ: Նոր սարքերի ստեղծումն անհնար է պատկերացնել առանց յուրահատուկ հատկություններով նյութերի սինթեզի: Այս տեսանկյունից ապակիներն անփոխարինելի են այն հանգամանքով, որ հնարավոր է լայնորեն փոփոխել քիմիական կազմը, հետևաբար նաև հատկությունները:

Միլիկատային և բորսիլիկատային ապակիներից բացի մեծ հետաքրքրություն են ներկայացնում ալկալիական ֆտորոֆոսֆատային հիմքով ապակիները: Այս ապակիները լայն կիրառություն են գտել գիտության տարբեր ճյուղերում, ինչպիսիք են օպտիկան, էլեկտրոնիկան, լազերային տեխնիկան և այլն: Բացի այդ, այս ապակիները ունեն բավականին բարձր զծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակից, որը թույլ է տալիս ստեղծել զինվորական ծածկույթներ այնպիսի մետաղների վրա, ինչպիսիք են պղինձը, ալյումինը և զրանց համաձուլվածքները:

Աշխատանքում ներկայացված է $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ համակարգում որոշված ապակե-գոյացման տիրույթը: Ուսումնասիրվել են ապակիների գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի, փափկեցման գիլատոմետրիկ ջերմաստիճանի, խտության և մոլյար ծավալի կախումը նրանց բաղադրությունից: Դիֆերենցիալ-թերմիկ և ունետզեն-ֆազային անալիզների օգտագործմամբ պարզվել են ապակիների բյուրեղացման հետևանքով առաջացած միացությունները:

$\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ SYSTEM GLASS FORMATION AND THE CHANGE OF SOME PROPERTIES DEPENDING ON THE COMPOSITION

A. A. ZANGINYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS RA
Bld. 10, Lane 2, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
E-mail: ashotzz@mail.ru

The development of modern technology is closely connected with the synthesis of new, and the improvement of existing materials. Creating new devices is impossible to imagine without materials with unique properties. In this sense, glasses are indispensable due to the fact that it is possible to vary the chemical composition in a very wide range, as well as in view of the very interesting features of the vitreous state.

Along with traditional silicate, borosilicate and other glasses, alkaline fluorophosphate glasses are of great interest. These types of glasses are widely used in various branches of science and technology, such as optics, electronics, laser technologies (creation of materials with high radiation resistance), dosimetric instruments, solid electrolytes, etc. Also, these glasses, having a high value of thermal coefficient of linear expansion (TCLE), allow you to create dielectric coatings on metals such as copper, aluminum, and alloys based on them. These metals with a dielectric coating are used to create small-sized heating elements and apply thin-film integrated microstructures on them. Thermal energy that accumulates in the capacitive and inductive elements of the microstructures, due to the high thermal conductivity of the metals of the substrate, is intensively discharged into the environment, providing normal working conditions.

The purpose of this work is to study the glass formation and some properties of the glasses of the $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ system to identify the regular features of their change, which will allow finding ways to solve the above practical problems. Also of great scientific importance is the identification of the structural features of their structure.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Николаева Л.В., Борисенко А.И. Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия. Л., 1980, с. 88.
- [2] Анпен А.А. Химия стекла, Л., Химия, 1970, с. 352.
- [3] Сироткин О.С., Бунтин А.Е., Сироткин Р.О., Шибаев П.Б. // Вестник Казанского технологического университета, 2012, т. 15, №13, с. 31.
- [4] Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. Санкт-Петербург, Наука, 2008, 760 с.
- [5] Murthy M.K., Muller A. // J. Amer. Cer. Soc., 1963, v. 46, №11, p. 530.
- [6] Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc., 1963, v. 46, №11, p. 558.
- [7] Westman A.E.R., Murthy M.K. // J. Amer. Cer. Soc., 1964, v.47, №8, p. 375.
- [8] Волков С.Н. Автореф. дисс. "Высокотемпературная кристаллохимия новых сложных боратов бария и боросиликатов стронция" канд. хим. наук. Санкт-Петербург, 2016, с. 130.