

ЛИКВАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

А. А. ЗАНГИНЯН и М. А ПОГОСЯН

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

О неоднородном строении стекла было известно еще в начале двадцатого столетия по работам Тернера [1] и Гребенщикова [2]. Исследуя некоторые силикатные стекла, ими был сделан вывод, что стекла состоят из кремнекислородного скелета, пропитанного силикатами щелочных и щелочно-земельных металлов, которые могут быть подвержены выщелачиванию под воздействием кислот. В дальнейшем было установлено, что неоднородное строение характерно не только в случае силикатных [3, 4], но и боратных, фосфатных и смешанных составов стекол, что четко проявляется на электронно-микроскопических снимках. Было показано, что ликвационное строение стекла проявляется на ряде его свойств. В частности, в работе [5] показано, что оно обнаруживается на дилатометрических кривых при исследовании температур начала деформации ($T_{нд}$) и стеклования (T_g).

В одной из наших работ [6] на примере железо-боратных стекол было показано, что ликвация может проявить себя не только на дилатометрических, но и на дериватографических кривых.

В настоящей работе мы исследовали стеклообразование и ряд физико-химических свойств стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$. Данная система интересна тем, что стекла имеют высокие значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР), достаточно легкоплавки и химически устойчивы, что позволяет разработать на их основе диэлектрические покрытия на алюминии и его сплавах для нужд электроники.

Стеклообразование определено при температуре 1200 °С. Оно ограничено при содержании B_2O_3 не более 60 мол.%. ТКЛР стекол меняется в пределах от 170 до $105 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Дериватографические (ДТА) исследования этих стекол показали, что в области температур стеклования кривая имеет ступенчатый характер, что указывает на неоднородное строение стекла.

ТКЛР измерялся на вертикальном кварцевом dilatометре "ДКВ5-А" по стандартной методике. Dilатометр калиброван с помощью образцовых мер второго разряда из монокристаллического корунда. Измерялись отожженные образцы размерами $\approx 50 \times 5 \times 5$ мм.

Температура начала деформации (под собственной нагрузкой) стекол $T_{нд}$ соответствовала температуре, при которой начинался обратный ход индикатора микрометра.

Дериватографические исследования проводились на дериватографе марки "Q-1500". Навеска образцов составила 700-1000 мг, скорость нагрева -10-15 °С/мин до температур 800-850°С.

Дериватографические (ДТА) исследования этих стекол показали, что в области температур стеклования кривая имеет ступенчатый характер, что указывает на неоднородное строение стекла. Как видно из рис. 1, ступенчатый характер хорошо проявляется для образцов с содержанием B_2O_3 – 40 и 50 мол. %. Такой вид кривой ДТА вполне ожидаем, поскольку исследованная нами система содержит два стеклообразователя, следовательно, в структуре исследованных стекол могут одновременно присутствовать трудно совместимые группы – тетраэдров $[PO_4]$, $[BO_4]$ и треугольников $[BO_3]$.

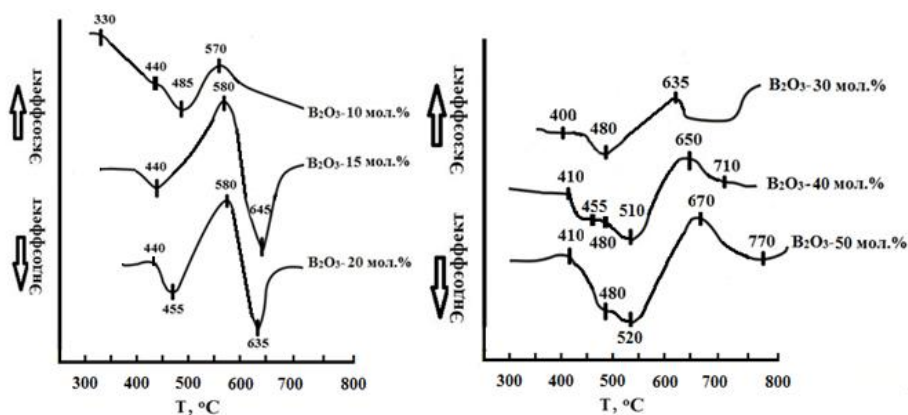


Рис. 1. Дериватограммы стекол системы $LiPO_3-B_2O_3$.

На рис. 2 представлены кривые термического расширения некоторых составов стекол в интервале температур от T_g до $T_{нд}$. Как видно, они имеют S-образный характер и по мере замены $LiPO_3$ на B_2O_3 усиливается проявление S-образности кривых.

Согласно данным авторов работы [3], о ликвационном характере натрийборосиликатных (НБС) стекол можно судить по величине температурного интервала (ΔT) между характеристическими температурами T_g и $T_{нд}$. У однофазных НБС стекол величина ΔT изменяется, как правило, в пределах от 40 до 60°С. В случае, когда изменение ΔT составляет 80÷100°С или более градусов, данное явление можно рас-

смагивать как достаточно надежное доказательство двухфазной структуры стекла при наличии в нем высоковязкого каркаса. Такой подход использован также в работе [7] при исследовании фазового разделения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$.

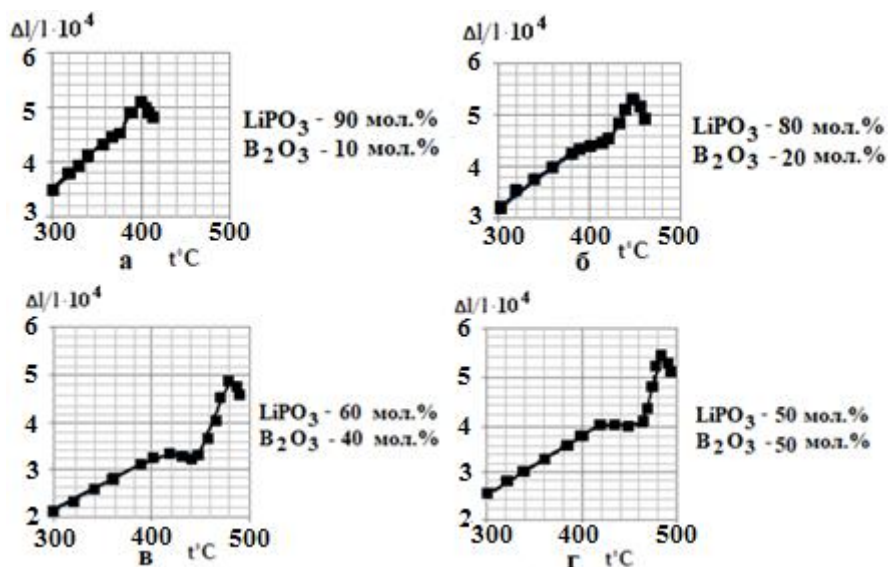


Рис.2. Кривые термического расширения стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур стеклования и температур начала деформации.

Как видно из рис. 2, для изученных нами стекол величина ΔT изменяется в пределах $20 \div 65^\circ\text{C}$. Различие исследованных и боросиликатных стекол связано с их значительной легкоплавкостью по сравнению с НБС стеклами. Следует также отметить, что измерение ТКЛР синтезированных стекол проводили без предварительной термообработки в области температур стеклования. В исследованных стеклах более показателен вид S-образности кривых термического расширения в интервале температур T_g и $T_{нд}$.

Для подтверждения факта неоднородного строения исследованных стекол на основе характеров дериватографических и дилатометрических кривых были проведены электронно-микроскопические исследования микроструктуры трех составов стекол.

Электронно-микроскопические снимки представлены на рис. 3. Снимки были сделаны в Институте физических исследований в Аштараке с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) "VEGA TS 5130MM (Tescan)". Условия измерений: ускоряющее напряжение: 20 кВ; ток электронного зонда: $10 \div 100 \text{ nA}$; вакуум: $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. Образцы перед помещением в микроскоп протирались спиртом, на их поверхности напылялся металл, который заземлялся для снятия зарядов от электронного зонда.

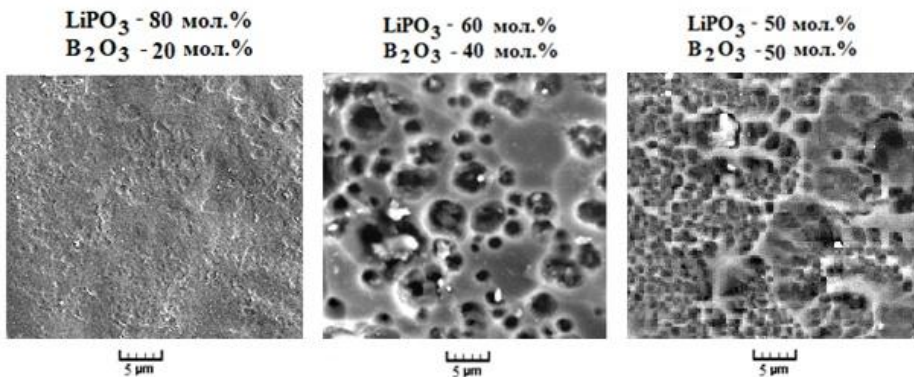


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки трех составов стекол системы $\text{LiPO}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$.

Как видно из рисунка, первый образец с содержанием B_2O_3 – 20 мол.% имеет более однородное строение. Размеры неоднородностей не превышают 1-2 микрометра. На втором рисунке неоднородность строения выражена ярче. Каплевидная фаза со средними размерами от 2 до 5 *микрон* (по всей вероятности, боратная составляющая стекла) приблизительно занимает около 40% площади снимка, что хорошо совпадает с концентрацией B_2O_3 в стекле. На третьем снимке, где соотношение $\text{LiPO}_3 / \text{B}_2\text{O}_3$ в стекле = 50/50, каплевидная фаза растекается и происходит взаимопроникновение фосфатной и боратной составляющих стекла.

Таким образом, проявление в дериватографических и дилатометрических исследованиях синтезированных стекол S-образность формы кривых в области размягчения стекол указывает о наличии процессов ликвации в стеклах изученной системы.

ԼԻՎԿԱՅԻՈՆ ԵՐԵՎՈՒՅԹՆԵՐԸ $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ ՆԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐՈՒՄ

Ա. Ա. ԶԱՆԳԻՆՅԱՆ և Մ. Ա. ՊՈՂՈՍՅԱՆ

Փամանակակից տեխնոլոգիաների առաջընթացը հիմնված է նոր նյութերի սինթեզման և առկա նյութերի կատարելագործման վրա: Նոր սարքերի ստեղծումն անհնար է պատկերացնել, առանց յուրօրինակ հատկություններով նյութերի սինթեզման: Այս տեսանկյունից ապակիներն անփոխարինելի են, քանի որ հնարավոր է լայնորեն փոփոխել քիմիական կազմը, հետևաբար նաև ֆիզիկաքիմիական հատկությունները:

Ապակու անհամասեռ կառուցվածքի մասին հայտնի էր դեռ քսաներորդ դարի սկզբից: Ուսումնասիրելով սիլիկատային որոշ ապակիներ՝ պարզված է, որ դրանք բաղկացած են սիլիցիումա-թթվածնային կմախքից, որում որպես մոդիֆիկատորներ կարող են լինել ալկալիական և հողալկալիական մետաղների կատիոնները, որոնք կարող են լուծահանվել ենթարկվել թթուների ազդեցության տակ: Ներկայումս պարզված է, որ անհամասեռ կառուցվածքը բնորոշ է ոչ միայն սիլիկատային, այլ նաև բորատային և ֆոսֆատային ապակիներին, ինչը հաստատված է ապակիների էլեկտրոնամիկրոսկոպային հետազոտություններով: Բացահայտված է, որ լիկվացիան արտահայտվում է նաև ապակիների մի շարք ֆիզիկաքիմիական հատկություններում՝ դիֆուզիոն և փոփոխականություններում:

վրա, ապակիների ապակիացման և դեֆորմացիայի ջերմաստիճանների ուսումնասիրման ժամանակ:

Այս աշխատանքում բերված են $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ համակարգի ապակիների դերվատոգրաֆիկ և դիատոմետրիկ կորերը տարբեր բաղադրությունների համար, որոնց փոփոխման բնույթը վկայում է նրանցում լիկվացիոն պրոցեսների առկայության մասին: Լիկվացիոն պրոցեսների առկայության փաստը հաստատված է նաև էլեկտրոնային միկրոսկոպիկ հետազոտություններով:

PHASE SEPARATION PROCESSES IN GLASSES OF $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ SYSTEM

A. A. ZANGINYAN and M. A. POGHOSYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry 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. It is impossible to imagine creating new devices 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.

The heterogeneous structure of glass was known at the beginning of the twentieth century. The study of some silicate glasses showed that they consisted of a silicon-oxygen skeleton, saturated with silicates of alkali- and alkaline earth metals, which can be susceptible to acid leaching. Later it was found that the heterogeneous structure is typical not only of silicate, but also of borate, phosphate and mixed compositions of glasses, which is clearly shown in electron-microscopic images. It was shown that the phase separation could be seen also in a number of its properties. In particular, it is found on dilatometric curves, when studying the temperatures of deformation and glass transition.

This work presents the studies of glass formation, differential thermal analysis and thermal coefficient of linear expansion for several compositions of $\text{LiPO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ system. The changes of these properties depending on the composition indicate the presence of phase separation processes, which is also confirmed by electron microscopic pictures.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Turner W.E.S. // J. Soc. Glass Techn., 1925, v. 9, p. 147.
- [2] Гребенчиков И.В. Строеие стекла, Сборник. Гостехиздат, 1933, с. 101.
- [3] Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филипович В.Н. Явление ликвации в стеклах, Изд. «Наука», Ленингр. отд., Л., 1974, с. 220.
- [4] Аппен А.А. Химия стекла. Л., Химия, 1970, с. 352.
- [5] Двухфазные стекла: структура, свойства, применение / Под. ред. Б.Г.Варшала. Л., Наука, 1991, 276 с.
- [6] Погосян М.А. Материалы научных статей пятой год. научн. конференции Российско-Армянского (Славянского) университета, Ереван, 2010, с. 76.
- [7] Конон М.Ю. Автореф. диссертации на соискание уч. ст. к.т.н.: “Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ”. Санкт-Петербург, 2016, с. 22.