

Н.Н.ЕРМОЛЕНКО, д-р техн.наук,
Е.Ф.КАРПОВИЧ, А.М.НАУМЕНКО, канд-ты техн.наук,
С.Г.КОТОВ (БПИ)

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕКОТОРЫХ БЕСЩЕЛОЧНЫХ СТЕКОЛ

Свойства стекол определяются их составом и структурой. Выполненные нами в последнее время исследования показали, что в качестве структурно-энергетических характеристик стекол, позволяющих интерпретировать их физико-химические свойства, могут быть использованы [1-2] фактор связанности структуры Y , который показывает среднее количество мостиковых связей на катионно-кислородный полиэдр, сила единичной валентной мостиковой связи F_i и средняя напряженность связанности структурного каркаса E_y [3], представляющая произведение Y и средней напряженности мостиковых связей E_c .

Сила единичной валентной мостиковой связи оценивалась на основе электроотрицательности атомов. Последняя характеризует силовое поле атомного ядра и зависит как от его заряда, так и от степени экранирования ядра законченными электронными слоями и отдельными электронами.

В настоящей работе сделана попытка разработать способ расчета теплового расширения и температуры начала размягчения бесщелочных алюмоборосиликатных стекол по их химическому составу и строению. В основу исследования положена катионно-анионная модель строения стекла [4], согласно которой все ионы в стекле находятся в постоянном взаимодействии, определяемом их валентными связями, и по существу являются участниками образования

структурной сетки стекла. В узлах сетки находятся катионы, несущие высокий заряд и образующие в сочетании с кислородом прочные катион-кислородные координационные полиэдры.

Результаты проведенного исследования стекол ряда тугоплавких бесщелочных систем, таких как $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, анализа литературных данных позволили определить, что способность расплавов к стеклообразованию определяется фактором связанности их структурного каркаса Y .

Экспериментальные стекла получали плавлением шихты в газовой пламенной печи при температуре 1600°C в течение 4 ч. Температурный коэффициент линейного расширения определялся на кварцевом dilatометре ДКВ-4 в температурном интервале $293\text{--}573\text{ K}$, после чего величины ТКЛР были переведены к общепринятым значениям α_{298} по формуле $\alpha_{298} = A \sqrt[3]{298}$, где $A = \alpha_{433} / \sqrt[3]{433}$. Температура начала размягчения определялась методом погружения острия стержня в стекло под нагрузкой $0,98\text{ H}$. Инфракрасные спектры поглощения снимались на автоматическом спектрофотометре UR-20.

Структурно-энергетические характеристики экспериментальных стекол рассчитывались по следующим формулам (1) и (2)

$$Y = \frac{\sum I_i^z z_i}{\sum I_i^z}, \quad (1)$$

где $\sum I_i^z$ — сумма ионов с положительным зарядом z ;

$$E_c = \frac{\sum I_i^z z_i F_i}{\sum I_i^z z_i \left[1 + \left(\frac{r^2}{R^2} \sum I_i^z \right) 10^{-2} \right]}, \quad (2)$$

где R и r — ионные радиусы, соответственно, большего и меньшего элементов в окисле; $E_y = Y E_c$.

При расчетах E_c использовались ионные радиусы по Белову и Бокию.

Анализ результатов исследования опытных стекол показывает, что повышению температуры начала размягчения и снижению их ТКЛР способствуют оксиды металлов, обладающие по сравнению с другими более высокими валентностью и ковалентностью связей и способные участвовать в образовании более разветвленного и прочного структурного каркаса стекла.

Зависимость температурного коэффициента линейного расширения и температуры начала размягчения показана на рис. 1. Установлено, что увеличение E_y стекол сопровождается снижением их ТКЛР и одновременно повышением температуры начала размягчения. В результате математической обработки экспериментальных данных найдены количественные зависимости свойств стекол указанных систем от средней напряженности связанности структурного каркаса:

$$\alpha_{298} \cdot 10^7 = 111,65 - 18,66 E_y, \quad t = 285,7 E_y - 480.$$

Проведенное ИК-спектроскопическое исследование стекол систем $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ показало, что в ИК-спектрах имеются интенсивная полоса поглощения в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с основным макси-

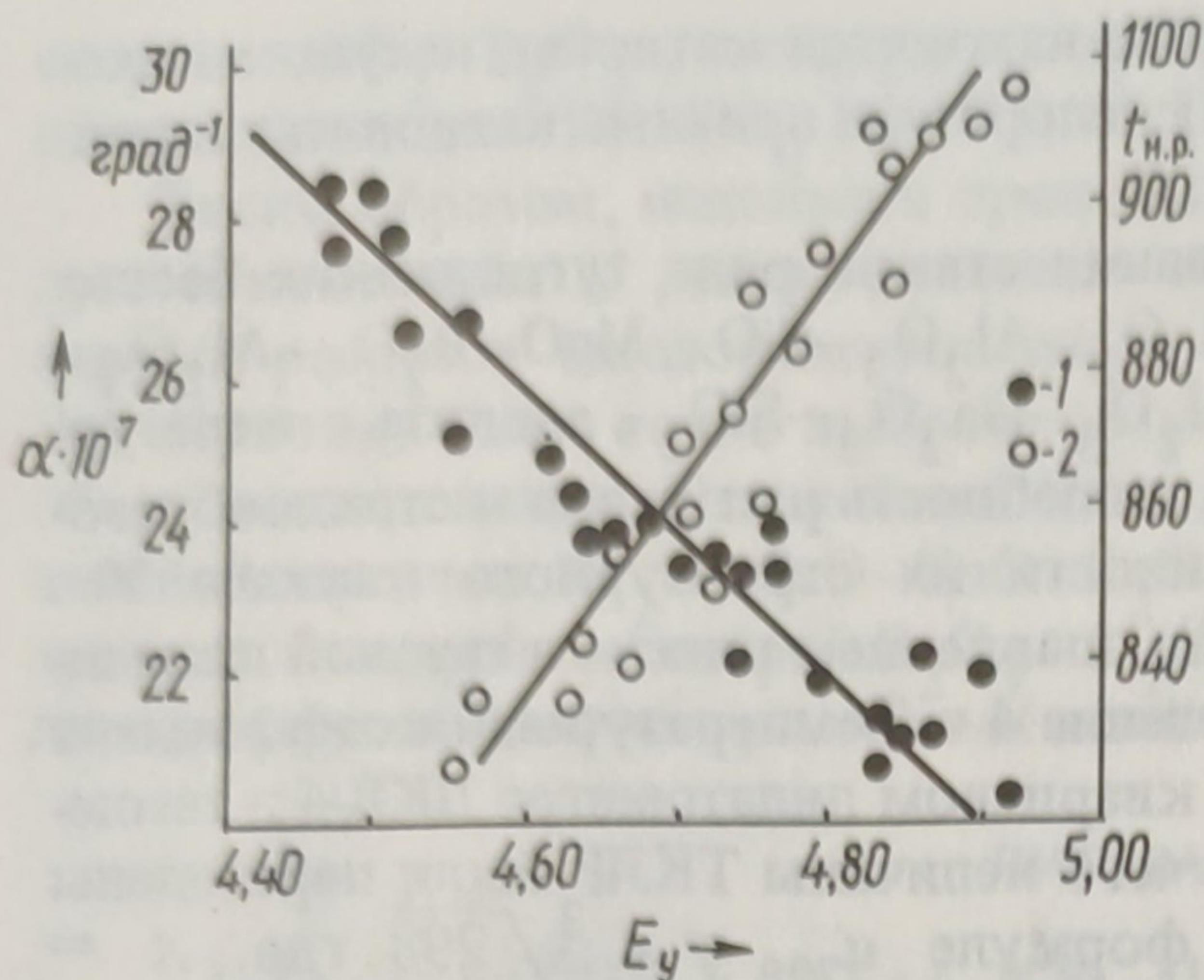


Рис. 1. Зависимость температурного коэффициента линейного расширения [1] и температуры начала размягчения [2] стекол систем $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; $\text{MgO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ от средней напряженности связанности их структурного каркаса E_y .

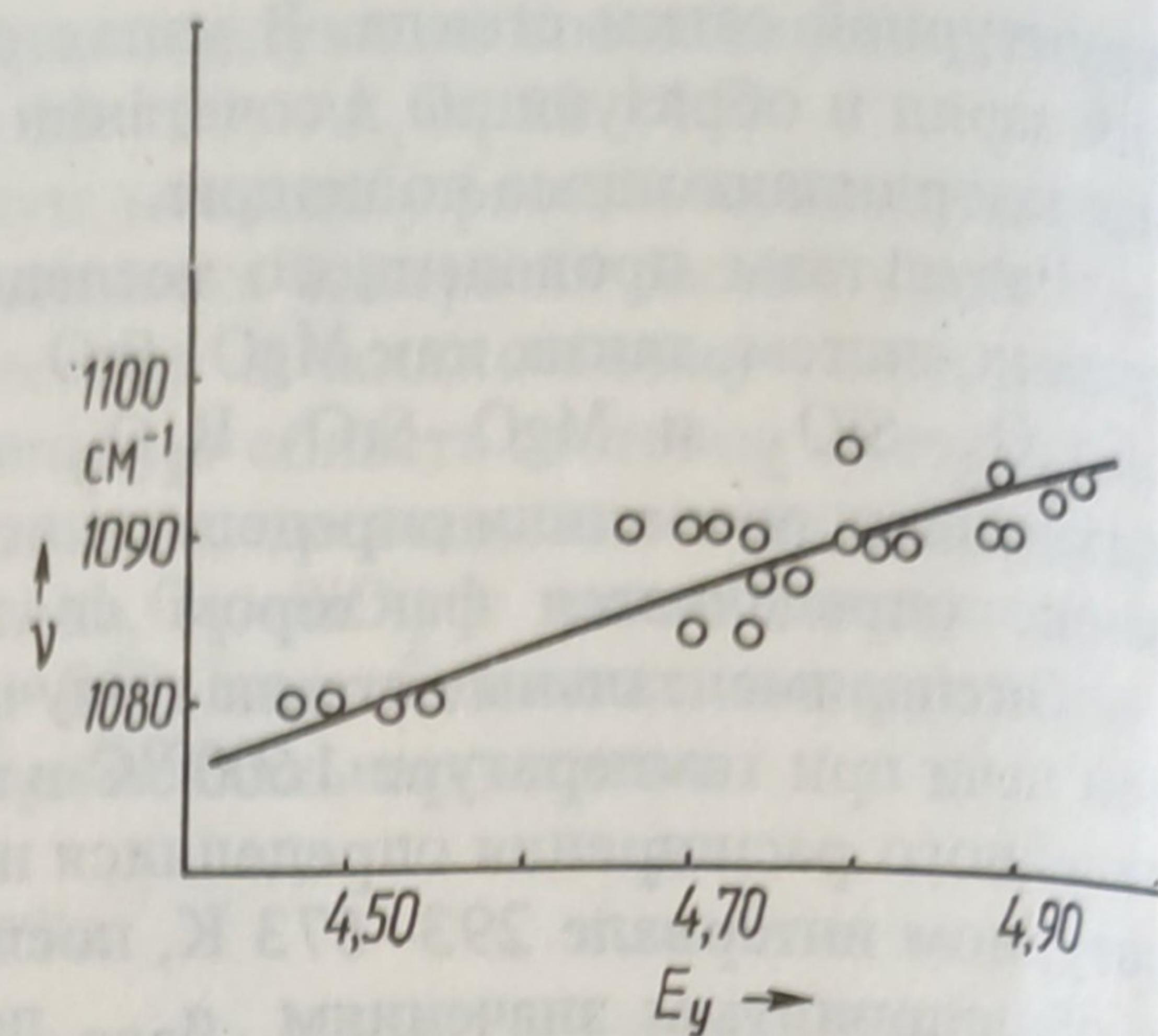


Рис. 2. Зависимость смещения основной полосы поглощения ИК-спектров стекол изученных систем от E_y .

мумом $1080-1095 \text{ см}^{-1}$; полосы поглощения в областях $1400-1450 \text{ см}^{-1}$; слабо выраженные полосы в областях $690-800 \text{ см}^{-1}$, а также полоса в области 465 см^{-1} .

Полоса в области $900-1200 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии связей типа $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ в трехмерной сетке [5], которая наблюдается и у чистого кварцевого стекла, т.е. о каркасном строении изучаемых стекол с высокой степенью полимеризации.

На основании проведенного анализа спектров нами установлена линейная зависимость между положением основной полосы поглощения ИК-спектров ($900-1200 \text{ см}^{-1}$) и средней напряженностью связанности структурного каркаса стекла (рис. 2). С понижением E_y максимум основной полосы поглощения смещается в сторону меньших частот.

Такая же закономерность смещения основной полосы поглощения ИК-спектров в зависимости от E_y нами установлена и для свинцово-германатных стекол, исследованных В.А. Колесовой [6]. Увеличение средней напряженности связанности структурного каркаса этих стекол также сопровождается смещением основной полосы поглощения в более высокочастотную часть спектра. Это позволяет заключить, что положение соответствующих полос поглощения в спектрах определяется структурно-энергетическими характеристиками их каркаса.

В результате выполнения настоящего исследования на основе указанных закономерностей разработаны практические составы переходных тугоплавких стекол с ТКЛР $(20,5-33,5) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ и температурой размягчения $835-960 \text{ }^\circ\text{C}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е р м о л е н к о Н.Н. Некоторые вопросы исследования стеклообразных систем и синтеза новых стекол. — В кн.: Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе: Тезисы докладов Всесоюзного совещания. М., 1971, с. 3–5.
2. Е р м о л е н к о Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1975, вып. 5, с. 3–9.
3. Взаимосвязь между свойствами висмутсодержащих стекол для припоев и их химическим составом и строением/Н.Н.Ермоленко, З.Ф.Манченко, Н.Г.Саявич и др. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1981, вып. 11, с. 34–37.
4. Е р м о л е н к о Н.Н. К вопросу о стеклообразовании. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с. 128–129.
5. К о л е с о в а В.А. Изучение структуры щелочноалюмосиликатных стекол по их инфракрасным спектрам поглощения. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с. 203–206.
6. К о л е с о в а В.А. Структура анионной сетки свинцово-германатных стекол. — Физика и химия стекла. 1979, т. 5, № 3, с. 367–369.