

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

МАТЕВОСЯН АННА БЕНИАМИНОВНА

**ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗУЮЩЕЙ И МИКРОЛИКВАЦИОННОЙ
ОБЛАСТЕЙ АЛЮМОБОРАТНОЙ СИСТЕМЫ $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ И
РАЗРАБОТКА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СТЕКОЛ И
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 05.17.01- Технология неорганических веществ

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

д.т.н., профессор

Князян Н.Б.

ЕРЕВАН 2016

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Глава 1. Литературный обзор.....	8
1.1 Боратные стекла.....	8
1.2 Стеклообразование и явление ликвации в боратных системах и стеклах ..	15
1.3 Галогенсодержащие щелочноборатные стекла	26
1.5 Фотохромные боратные стекла	33
Глава 2. Методика проведения эксперимента	39
2.1. Синтез стекол, изучение областей стеклообразования и кристаллизационной способности	39
2.2. Методика структурных исследований стекол	42
2.3. Методика изучения физико-химических свойств стекол	43
Глава 3. Строение и физико-химические свойства стекол в системах	47
3.1 Стеклообразование и структура стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$	47
3.2 Кристаллизационная способность и фазовое разделение синтезированных стекол	55
3.3 Структурные исследования стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$	62
3.3.1 Исследование структуры стекол методом электронной микроскопии.....	63
3.3.2 Исследование структуры стекол методом ИК-спектроскопии.....	70

Глава 4. Свойства стекол систем $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$	75
4.1. Плотность и мольный объем стекол	75
4.2. Термическое расширение и температура стеклования стекол	79
4.3. Вязкость и энергетические параметры вязкого течения стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$	83
4.4. Микротвердость стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$	91
4.5. Исследование спектральных характеристик стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ активированных галогенидами тяжелых металлов	94
Глава 5. Разработка составов фотохромных стекол и стеклокристаллических материалов	105
Выводы	118
Литература.....	119

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение технологии стеклокристаллических материалов резко стимулировало исследование структурных преобразований в стеклах, происходящих в области температур, отвечающих высокой вязкости. Литий содержащие стеклокристаллические материалы интересны тем, что возможно получение оптически прозрачных материалов с нулевым или отрицательным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР).

Фотохромные стекла, активированные галогенидами серебра, меди и кадмия, являются наиболее фотохимически чувствительными материалами, способными изменять спектральные свойства при воздействии излучений оптического диапазона.

Практическое значение имеют фотохромные стекла, отличающиеся высокой разрешающей способностью: модуляторы света, светозащитные пластинки и стекла для оптической записи информации. Активированные стекла представляют собой двухфазную систему, состоящую из светочувствительных микрокристаллов-“носителей-фотохромизма” и матричного стекла. От размера мелкодисперсной светочувствительной кристаллической фазы зависит прозрачность или интенсивность рассеяния света ввиду опалесценции или “глушения” стекла. Оптические и релаксационные свойства этих стекол зависят от их состава и светочувствительной фазы, размера частиц, условий дополнительной термообработки и т.д. В настоящее время подробно исследованы свойства и процессы фазового разделения оксидных силикатных, боросиликатных и алюмоборосиликатных фотохромных стекол, однако влияние микроструктуры матричных стекол на спектральные характеристики и фотоувствительность фотохромных стекол изучено недостаточно. Выявление общих закономерностей взаимосвязи состава и структуры исходного стекла с его фотохромными свойствами даст возможность синтезировать стекла и стеклокристаллические материалы с заданными свойствами.

Актуальность темы. Развитие светотехники, оптического приборостроения привели к созданию новых стеклообразных материалов, отличающихся высокой

чувствительностью к действию излучения, используемых как оптические среды в разных областях техники.

Среди большого количества стекол повышенной светочувствительностью отличаются фотохромные стекла, которые в наши дни получили большое распространение и используются в качестве светочувствительных, фильтрующих, защитных и записывающих материалов в оптике и микроэлектронике.

Отличительной особенностью фотохромных стекол является их способность обратимо изменять свои спектральные характеристики – светопропускание, оптическую плотность в видимой области спектра при воздействии ультрафиолетового или коротковолнового излучения. Наиболее перспективны фотоситаллы, которые получают направленной кристаллизацией стекол определенного состава, которые наряду с фотохромностью отличаются высокими механическими и термическими свойствами, химической стойкостью.

Эффект фотохромизма в стеклах можно получить: а) возбуждением УФ-излучения на стекло, отличающееся дефектом структурной сетки, особенно количеством вакансии немостикового атома кислорода, б) введением активаторов в матричное стекло и за счет “эффекта” клетки, препятствующего уходу продуктов фотохимической реакции. Сказанное способствует процессу становиться обратимым-фотохромным, а релаксационные процессы происходят с высокой скоростью. При воздействии УФ излучения возбужденные электроны захватываются дефектами структурной сетки и образуют центры окраски, способные поглощать излучения видимой области спектра ($\approx 575\text{-}580\text{нм}$). Положение максимумов полосы наведенного поглощения зависит от состава стекла. Фотохромные стекла, активированные галогенидами тяжелых металлов, являются гетерофазными системами, состоящими из аморфной матрицы и светочувствительной кристаллической фазы. Фотохимический процесс протекает в межтетраэдрическом объеме структуры стекла и полностью обратим, а релаксационные процессы происходят с высокой скоростью.

Наиболее перспективны фотохромные стекла, где фотохромный эффект образуется за счет фотолиза галогенидов тяжелых металлов, типа AgCl , CuCl , и т.д.

Указанные светочувствительные соединения образуют при варке стекол дисперсную фазу, равномерно распределенную по всему объему стекла. Характерно, что многократное повторение циклов потемнение-релаксация не приводит к эффекту усталости.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы является изучение оксифторидных алюмоборатных стекол, которые могут использоваться в качестве основы для синтеза фотохромных стекол и прозрачных стеклокристаллических материалов, а также выявление связи между микроликвационной структурой и фотохромными свойствами стекол.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- Исследование области стеклообразования системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и диаграммы состояния системы в этой области.
- Изучение влияния LiF на кристаллизационную способность и на структурные особенности.
- Изучение теплофизических и оптических свойств стекол и интерпретирование их особенностей, связанных с координационными изменениями $\text{BO}_3 \leftrightarrow \text{BO}_4$, $\text{AlO}_6 \leftrightarrow \text{AlO}_4$ в структуре стекол.
- Выявление микроликвационной области стекол и изучение влияния микроструктуры на фотохромные свойства стекол и стеклокристаллических материалов.
- Разработка легкоплавкого фотохромного стекла и прозрачного стеклокристаллического материала с низким ТКЛР ($40\text{-}45 \cdot 10^{-1} \text{ K}^{-1}$) и высокой микротвердостью ($5400\text{-}5600 \text{ MN/mm}^2$).

Научная новизна работы.

- Впервые изучены фазовая диаграмма и диаграмма стеклообразования бинарной системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и трехкомпонентной системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$. Выявлены фторсодержащие два соединения с их полями кристаллизации и 3 эвтектических состава. Выявлена область стабильного расслаивания в области, богатой фторидом лития и область метастабильной ликвации при содержании LiF 30-50 мол%.

Установлены общие закономерности образования стекол при введении катиона модификатора.

- Структурными исследованиями объяснены экстремумы и перегибы на зависимостях свойств стекол от состава, основные представления о координационных изменениях боратных и алюминатных группировок в структуре стекла с увеличением содержания фторида лития.

- Показана целесообразность использования алюмоборатных стекол с микроликвационной структурой в качестве основы для получения фотохромных стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$.

- Изучены и обоснованы оптимальные условия синтеза стекол и стеклокристаллических материалов в области метастабильной ликвации стеклообразования.

Практическая ценность работы.

- На основе изученной системы выявлена область с микроликвационной структурой, которая может служить как основа для выбора составов и синтеза фотохромных легкоплавких стекол.

- Разработано фотохромное стекло ($t_g=410^\circ C$) и на его основе фотохромный ситалл с низким ТКЛР $40-45 \cdot 10^{-1} K^{-1}$ и высокой микротвердостью $550 \text{ кгс}/\text{мм}^2$.

- Разработан технологический режим двухступенчатой термообработки ($450^\circ C$ и $650^\circ C$) без введения катализаторов кристаллизации для получения фотоситаллов.

Публикации. По результатам выполненного исследования опубликовано 7 научных работ (5 научных статьи, 1 материал конференции, 1 патент)

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литературы из 132 наименований. Работа изложена на 130 страницах, содержит 32 рисунка, 4 таблицы.

ГЛАВА 1.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. БОРАТНЫЕ СТЕКЛА

Стеклообразное состояние занимает промежуточное положение между кристаллическим и жидким состояниями, со всеми структурными особенностями и интервалом изменения свойств. Все материалы, находящиеся в стеклообразном состоянии, наделены свойствами, которые присущи аморфному состоянию: по всем направлениям изоморфны. При нагреве аморфные материалы размягчаются, переходя из хрупкого состояния в пластичное, вязкое и капельно-жидкое состояния. Плавление и затвердевание аморфных и стеклообразных материалов являются обратимыми процессами, которые проходят в широком температурном интервале [1].

Стеклообразные твердые вещества на основе типичного стеклообразующего оксида B_2O_3 получают в основном в результате охлаждения расплавов. Скорость охлаждения расплава, при котором оксид бора образует стекло, может изменяться в широком интервале ($10 \div 10^{-2} K \cdot \text{сек}^{-1}$) [2,3]. Расплавы неорганических стекол характеризуются непрерывно изменяющейся структурой, зависящей от внешних факторов (температура, давление). Твердые стекла характеризуются относительной стабильностью и неизменностью структуры при изменении внешних условий. Хотя структурные элементы (полиэдры) в кристаллах и стеклах одинаковы, однако в отличие от кристаллов в стеклах они располагаются беспорядочно. В структурной сетке каждый мостиковый кислород принадлежит одновременно двум элемент-кислородным полиэдрам. Результаты многочисленных структурных исследований показали, что основой структуры как кристаллического, так и стеклообразного B_2O_3 является тригональная структурная единица BO_3 , которая образуется за счет sp^2 гибридизации атомов бора [3].

Согласно Криг-Му и Уоррену, основными элементами структуры стеклообразного B_2O_3 являются молекулярные группы, состоящие из борксолевых колец B_3O_6 , а наличие слабых молекулярных связей между борксолевыми кольцами дает возможность объяснить, почему при высокой прочности единичной связи В-О (496 КДж/моль), сравнимой с прочностью связи Si-О (444 КДж/моль), оксид бора имеет гораздо более низкую температуру плавления ($450^\circ C$) [4,5]. Предложена также структура слоисто-цепочечного типа с единицами повторяемости $3B_2O_3$, однако наиболее вероятной следует считать модель непрерывной пространственной сетки Захариасена, состоящую из BO_3 треугольников, которые неупорядоченно расположены в стеклообразной структуре слоистого типа [6].

Катион бора трехразряден, координационное число бора может быть равно 3 или 4. В тройной координации бор образует плоские равносторонние треугольники $[BO_3]^{3-}$. Атом бора находится в центре треугольника, атомы кислорода располагаются в вершинах. Координационные группировки $[BO_4]^{3-}$ имеют вид равностороннего тетраэдра, образуются благодаря sp^3 – гибридизации, образованный избыточный отрицательный заряд нейтрализуется с помощью катионов модификаторов, которые располагаются в полостях пространственной сетки. Структура стеклообразного борного ангидрида состоит из треугольников BO_3 , соединенные друг с другом вершинами. Переход атомов бора в четверную координацию может быть двояким: донорно-акцепторная связь B^{IV} -О может являться боковой и мостиковой. Только во втором случае эта связь приводит к дополнительному пространственному увязыванию разнородных групп в структурной сетке стекла [7].

Оксид алюминия является условным стеклообразователем. Его наличие и в силикатных и в боратных стеклах уменьшает склонность стекол и расплавов к ликвации [8]. Небольшое количество оксида алюминия (1÷5%) в двухкомпонентных боратных системах может полностью устранить обширную область ликвации расплавов. Как в кристаллических силикатах и боратах, катионы алюминия по кислороду могут выступать с различными координационными числами – 4 и 6, и могут образовывать AlO_4 и AlO_6 полиэдры [9]. Одним из условий наличия алюминия

с тем или иным координационным числом в стекле является соотношение $\text{Me}_2\text{O}(\text{Me}'\text{O})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Me и Me' щелочный и щелочноземельный металл). Было выявлено, что при соотношении $\text{Me}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 > 1$ алюминий в структуре стекла находится в виде групп $[\text{AlO}_4]$ с четверной координацией. В этом случае стабильным считается не группа $[\text{AlO}_4]^{5-}$, а комплекс $[(\text{AlO}_4)\text{Me}^+]^{4-}$, где ионы Me^+ не связаны с кислородом и нейтрализуют отрицательный заряд анионных групп. Атомы кислорода в вершинах тетраэдра AlO_4 мостиковые и в боратной пространственной сетке могут участвовать в образовании $-\text{B}-\text{O}-\text{Al}-$ связей. В итоге, образуются трехмерные смешанные алюмоборатные сетки. Образование смешанных связей увеличивает степень связанности стеклообразного каркаса алюмосиликатных и алюмоборатных стекол [10,11].

Боратные стекла долгие годы являются объектом исследований. На должном уровне исследованы физические и физико-химические свойства стекол и расплавов этого класса. Большой интерес со структурной точки зрения представляют двух- и трехкомпонентные стеклообразующие системы [12]. На основе кристаллографических данных представлены критерии образования боратных сеток в стеклообразном состоянии. Сделаны выводы, что при стекловании B_2O_3 , модель неупорядоченности сетки, вмещающей большое количество борксольных колец, дает возможность получить точную величину плотности стеклообразного B_2O_3 и делает возможным существование пространственной сетки из сочлененных BO_3 и BO_4 групп.

С помощью электронного микроскопа Крэг-Му в структуре стеклообразного B_2O_3 обнаружил обширные области неоднородностей. Было показано с помощью рентгенофазового анализа, что при температуре 400°C в стеклообразной структуре B_2O_3 отсутствуют субмикронеоднородные образования. Было установлено, что во всех стеклах однокомпонентных систем существуют только тепловые флуктуации плотности [6].

Под малыми углами, методом рассеивания рентгеновских лучей, были исследованы структурные неоднородности B_2O_3 , находящиеся в разных температурах и переходном равновесном состоянии. Выяснилось, что в

уравновешенном состоянии в B_2O_3 радиусы областей неоднородностей равны $6\div 7 \text{ \AA}$. В боратной структуре изменение количества воды не влияет на структуру неоднородностей. Увеличение структурных неоднородностей рассматривается параллельно резкому увеличению температуры, которая в первую очередь обусловлена наличием обширных областей структурных неоднородностей с радиусом $30\div 35 \text{ \AA}$ [13].

Особенностью боратных стекол являются модификационные изменения, связанные с введением оксида-модификатора. Введение оксида-модификатора приводит, в первую очередь, к $BO_3 \rightarrow BO_4$ координационным изменениям атомов бора [14].

Классические работы по изучению структур боратных стекол были проведены Захариасеном и Уоренном. Полученные дифракционным методом, а также с помощью неупругого рассеивания нейтронов, результаты свидетельствуют о том, что большая часть атомов бора находится в бороксольных группах [15].

Из моделирования корреляционной функции, основанной на значениях диффузии нейтронов, выведено, что часть оксидов бора, находящихся в бороксольных группах, составляет $f=0,80\div 0,05$ [16].

В бинарных щелочноборатных стеклах бор может находиться как в тройной, так и в четверной координации. Наличие щелочных металлов способствует переходу бора из тройной в четверную координацию, при этом атом щелочного металла локализован на тетраэдре BO_4 , образуя устойчивую группировку атомов $[(BO_4)^{5-} Me^+]^4$. Изменения координаций атомов бора происходят по схеме взаимодействия донор-акцепторных связей с образованием четырех sp^3 гибридных эквивалентных связей.

Структура щелочноборатных стекол строится на чередующихся треугольниках (BO_3) и группировках $[(BO_4)^{5-} Me^+]^4$. Участие в структурной сетке группировок $[(BO_4)^{5-} Me^+]$ повышает степень связности, что находит отражение в характере изменения свойств: резко растет температура ликвидуса расплавов, снижается коэффициент термического расширения стекол [17].

ЯМР (B^{11} и B^{10}) исследованиями выявлено, что бор в стеклообразном B_2O_3 находится в трехмерной пространственной сетке [18]. Ввод кислорода с щелочным оксидом (0÷16 моль%) приводит к образованию и увеличению количества четырехкоординированного бора. В работе [19] указано, что часть четырехкоординированного бора в чистом тетраборате составляет $(BO_3 + BO_4)^{1/4}$ часть боратных групп. Например, плотность гексагональной модификации B_2O_3 ($2,56 \text{ г/см}^3$) больше плотности стеклообразного оксида бора ($1,84 \text{ г/см}^3$). В указанных структурах бор находится только в тройной координации [20].

Структура стекол щелочноборатных систем многими учеными представляется как трехмерная борокислородная сетка, которая состоит из BO_3 и BO_4 группировок. В зависимости от вида и концентрации щелочного иона, структура стекол этих систем разная: зависит от соотношения $BO_3:BO_4$ и от наличия в этих группах конечных связей. Из рентгенофазового анализа кристаллов подобных щелочноборатных систем обнаружено, что в стеклах, в зависимости от вида катиона-модификатора и его концентрации, изменяется состояние электронов как $B^{IV}-O$, так и $B^{III}-O$ связей [21,22].

Известно, что при увеличении температуры структура расплава B_2O_3 становится более однородной и структурные микронеоднородности постепенно уменьшаются [23]. Это свидетельствует о том, что участвующие в процессе релаксации все кинетические единицы находятся в одинаковых локальных условиях и имеют одинаковую энергию активации, время релаксации. В структурной области стеклообразования (при температуре T_g) при содержании 25 моль% Na_2O , структура стекла более однородна, чем у стеклообразного расплава B_2O_3 . Обнаружено, что ввод Na_2O в стеклообразный B_2O_3 приводит к увеличению температуры стеклования. Следовательно, можно констатировать, что введение оксида щелочного металла в борный ангидрид может либо привести к появлению двух BO_4 групп в непосредственной близости друг от друга, либо к использованию лишь одной из двух валентностей иона для построения борокислородного тетраэдра. Первый вариант энергетически не выгоден. По второму варианту минимум на свойствах стекол

должен лежать в области, близкой к $\sim 20\%$ Me_2O . Наличие Na_2O в составе стеклообразного B_2O_3 способствует координационному изменению атомов бора $\text{BO}_3 \rightarrow \text{BO}_4$ [3]. Стеклообразному B_2O_3 характерна линейная полимерная структура. Многими исследователями доказано, что природа процессов стеклования боратных и натриевоборатных стекол отличается друг от друга. В первом случае кинетической единицей процесса является отрезок борксольной цепи, во втором - химическая связь В-О борксольной сетки [1,9,24,25].

В стеклах щелочноборатных систем в области низких концентраций щелочных оксидов присутствует микронеоднородная структура. Такая же структура наблюдается и в B_2O_3 образцах, которые находятся в переохлажденном жидком состоянии. Это является характерной чертой структуры B_2O_3 . В данном случае, области неоднородности отличаются структурой, электронной плотностью. Показано, что и в стеклах литиевоборатных систем присутствует микронеоднородная структура. Подобная микронеоднородная структура наблюдается также во всех других щелочноборатных системах, при этом, приближаясь к критической температуре, флуктуации растут независимо от этой исходной структуры. Ввод оксида щелочного металла в структуру стеклообразного B_2O_3 приводит к возникновению комплексов, которые своей структурой подобны соответствующим модификациям кристаллов. Каждый такой комплекс содержит щелочной ион, четырехкоординированный бор и некоторое количество борокислородных полиэдров трехкоординированного бора. Структуру стекол щелочноборатных систем можно представить в виде пространственной увязанной сетки. Исследования стекол щелочноборатных систем выявили как малые ($10\div 20\text{\AA}$), так и более обширные ($200\div 300\text{\AA}$) области неоднородностей. Показано, что субмикронеоднородности стекол щелочноборатных систем не зависят от скорости охлаждения расплавов и координационных переходов бора [26].

В зависимости от условий синтеза стекол (состав, температура), при координационных изменениях бора, изменяется структура стекла, обнаруживается нелинейная зависимость свойств, а также на зависимостях свойств появляются

минимумы или максимумы (борная аномалия). Борная аномалия в основном обусловлена содержанием щелочных и щелочноземельных оксидов в стекле. Если в составе стекла $(\text{Me}_2\text{O}+\text{MeO})/\text{V}_2\text{O}_3 > 1/3$, то происходит переход VO_3 в VO_4 . Считается, что главной причиной появления борной аномалии в щелочноборатных стеклах при наличии 12÷20 моль% Me_2O являются координационные изменения бора [27]. Кислород, который вводится через Me_2O , способствует появлению тетраэдров VO_4 . Этот процесс заканчивается при содержании 17 моль % Me_2O , после чего существенно уменьшается образование тетраэдров VO_4 . После определенной концентрации модификатора начинается деполимеризация сетки стекла: разрываются мостиковые связи В-О-В, способствуя образованию В-О немостиковых связей.

Количество диборатных групп растет параллельно с увеличением в стекле содержания Me_2O . При содержании Na_2O 30÷35 моль % в стекле появляются также тетраборатные группы. В щелочноборатных стеклах не исключается также наличие мета-, пиро-, ортоборатных группировок, а также «свободных» тетраэдров VO_4 , не входящих в более сложные группировки. [28].

В литийборатных стеклах при содержании 65 моль% Li_2O происходит реорганизация диборатных групп с образованием мета-, орто-, пироборатов. Указывается также об образовании «свободных» тетраэдров VO_4 [11,29,30].

Методом рассеивания рентгеновских лучей под малыми углами были исследованы структуры стекол щелочноборатных систем $\text{R}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ (R- Li, Na, K, Pb, Cs) [31]. Выявлено, что область неоднородностей, которая обусловлена химической неоднородностью стекла, имеет ограниченный и обособленный вид. В стеклах с небольшим содержанием бора области неоднородностей представляют из себя цепные разветвленные кластеры. Увеличение количества щелочных ионов приводит к увеличению числа кластеров, а также их размеров. При определенной концентрации, величина которой зависит от вида иона, формируются также не щелочные кластеры. Дальнейшее увеличение концентрации оксида щелочного металла приводит к увеличению степени разветвленности безграничных кластеров.

При низких температурах происходит распределение областей упорядоченностей и химических неоднородностей. Степень упорядоченности структурных единиц растет от снижения температуры и при переходе в твердое состояние становится максимальной [32]. После резкого изменения температуры рост структурных неоднородностей приводит к изменению распределения областей химических неоднородностей. В этом случае, в объеме стекла процессы распределения областей неоднородностей продолжаются и до достижения равновесного состояния пространственной структуры стекла [33].

Таким образом, релаксация щелочноборатных стекол включает процессы изменения структур ближнего и среднего порядка элементов и группировок, которые обусловлены тепловыми флуктуациями плотности и ростом структурных неоднородностей [34,35]. Методом ЯМР (^7Li , ^{11}B и ^{19}F) выявлено, что в литиевоборатных стеклах наличие LiF приводит к существенным изменениям структуры бороксольной сетки и вид структурных единиц, находящихся в этой сетке, зависит только от соотношения $(\text{O}+\text{F})/\text{B}$. Было заключено, что анионы фтора в бороксольной сетке распределяются равномерно, образуя B-F связи, которые могут быть как мостиковыми, так и не мостиковыми, что и приводит в целом к изменению структурной сетки стекла [36].

1.2. СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И ЯВЛЕНИЕ ЛИКВАЦИИ В БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ И СТЕКЛАХ

Стекла с модифицирующими оксидами щелочных металлов образуются, начиная от чистого B_2O_3 , несмотря на имеющуюся микроликвацию в системах. При сопоставлении областей стеклообразования в бинарных и более сложных системах легко наблюдать влияние ионного радиуса катиона, прочности его связи с кислородом, силы поля, температуры плавления на их протяженность. Несмотря на необычность протекания стеклообразования в этих системах, в связи с существованием двух областей стеклования, здесь также существует определенная

закономерность, связанная с природой катиона и величиной области стеклообразования. В целом, если оценивается стеклообразование от вида вводимого модификатора, следует сравнивать действие элементов одной группы периодической системы. Метабораты щелочноземельных металлов не стеклуются, несмотря на близость их ионных радиусов с щелочными металлами [9].

Во многих расплавленных боратных системах сложного химического состава (двойных, тройных и т.д.) наблюдается явление несмешиваемости фаз, которое во многом ограничивает области образования гомогенных стекол. Внимание исследователей было направлено на установление связи между структурой расплава, структурным положением катионной и анионной частей, прочностью связи элементов и процессы стеклообразования и фазового разделения. Полученные закономерности позволили установить способы подавления ликвационного фазового разделения и синтезировать прозрачные гомогенные стекла с особым ходом изменения свойств, определить роль фазового разделения в формировании структуры стеклокристаллических материалов и глазурей различных типов, избирательным выщелачиванием получить пористые, кварцoidные, термостойкие стекла и т.д. [37].

Развитие теории фазового распада на основе классических условий Гиббса в жидких и стеклообразных системах связано с работами Фогеля и Френкеля по нуклеационному распаду в метастабильной области, а также с работами Кана, Филиповича, Хиллерта [38] и др. по спиноподобному распаду.

В зависимости от расположения областей несмешиваемости на диаграммах состояния в боратных стеклообразующих системах протекают два типа расслаивания: выше линии ликвидуса происходит устойчивое расслаивание (стабильная ликвация), ниже линии ликвидуса неустойчивое состояние (метастабильная ликвация). Уоррен и Пинкус объяснили причины стабильной ликвации в боратных расплавах и стеклах их структурными особенностями, а именно, стремлением модифицирующих катионов окружить себя немостиковыми ионами кислорода и образовывать группировки, отличающиеся от группировок стеклообразователя. Появление различных структурных группировок приводит к

образованию двухфазной системы, причем расщепление имеет место только при достаточно большой прочности связи между модифицирующими катионами и кислородом, определяемой ионным потенциалом катиона Z/r (r -ионный радиус катиона, Z -валентность). Чем больше ионный потенциал катиона, тем более вероятен процесс ликвации в системе. Как показывают многочисленные исследования, в щелочноборатных системах с Li_2O , Na_2O и K_2O ($Z/r \sim 1.28 \div 0.75$) имеет место лишь метастабильная ликвация ниже линии солидуса, в то время, как для систем с MgO , CaO , SrO , BaO , ZnO , CdO и PbO ($Z/r \sim 2.56 \div 1.40$) на диаграммах состояния образуется купол расщепления в жидкой фазе [39]. Развивая идеи работы Левин и Блок [40], подчеркнули важность типа кислородной координации модифицирующего катиона в расплаве, и применив правило Полинга, предложенное для ионных кристаллов, провели корреляцию между прочностью электростатических связей ($\text{ПЭС} = Z/\text{корд.число катиона}$) и склонностью бинарных боратных систем к расщеплению. При малых значениях ПЭС ($1/8$ - $1/6$ для K^+ , Na^+ и Li^+) в переохлажденном расплаве ниже температуры ликвидуса происходит метастабильная ликвация, а при более высоких значениях ПЭС ($1/4$ - $1/3$ и более для Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+}) ликвация в системе стабильная.

Данные, связанные с исследованием областей стеклообразования и диаграмм состояния систем $\text{MeO}-\text{B}_2\text{O}_3$, показывают, что тенденция к расщеплению при температуре ликвидуса усиливается с ростом прочности связи между катионом и кислородом при выражении составов в молекулярных процентах. Для бинарных систем со щелочными металлами аналогичную зависимость обнаружить очень сложно, т.к. в них расщепление подликвидусное - вызванное метастабильной ликвацией. В этом отношении интересны работы Порай-Кошица с сотрудниками [7], изучавшие строение щелочноборатных стекол и расплавов методом РМУ. По мнению авторов этих работ, во всех вышеуказанных системах существует два типа структур; субмикронеоднородная или псевдофазовая (не ликвационной природы) с мелкими и крупными областями неоднородностей ($10 \div 15 \text{ \AA}$ и $180 \div 480 \text{ \AA}$ соответственно) и флуктуационная, обусловленная присутствием замороженных тепловых флуктуаций

плотности и концентрации. Исходя из максимумов на концентрационных зависимостях структурного параметра $(\Delta\rho)^2$ при MeO $\sim 2\div 4$ мол.%, было сделано заключение об образовании этих неоднородностей уже при высоких температурах. Данное положение подтверждается и тем, что температурные зависимости размеров областей стеклообразования для большинства систем практически не зависят от температуры. Одним из важных вопросов, имеющих огромное практическое значение при ликвации стекол, является взаимное распределение образующихся фаз. В технологии стекла изучение процессов разделения фаз привело к созданию нового класса материалов- ситаллов. Для процесса метастабильной ликвации стекол характерны все закономерности фазового разделения, присущие стабильной ликвации расплавов, с одной лишь разницей, что фазовое разделение в данном случае происходит при более высоких значениях вязкости. Низкие скорости диффузии при высоких значениях вязкости стеклообразующего расплава обуславливают образование тонкодисперсной структуры, в которой одна фаза распределена в другой. Существуют две точки зрения на взаимное расположение фаз в зависимости от характера начальных стадий фазового разделения. Спинодальный распад стеклообразного вещества характеризуется структурой взаимосвязанного типа, а капельная структура образуется, в основном, по нуклеационному механизму [41]. Очевидно, что для образования непрерывной структуры должен существовать определенный минимальный объем меньшей фазы для создания двухкаркасной структуры, а по структуре ликвирующего стекла, по-видимому, нельзя судить о механизме фазового разделения, так как и при нуклеационном, и при спинодальном механизме распада может образовываться беспорядочно распределенная капельная структура. Приведенные трактовки явлений разделения стекла на две некристаллические фазы остаются еще дискуссионными. Согласно [42], нет принципиальной разницы в процессах зарождения новых стеклообразных фаз в двух зонах ликвации. Весьма интересные работы выполнены Фогелем с сотрудниками методом электронной микроскопии по исследованию B_2O_3 . [43]. Были исследованы ликвирующие фазы, зависимость размеров микрофаз от концентрации и силы поля

модификатора, тепловой предыстории стекла и т.д. Выявлено, что составы микрофаз не колеблются статически, а стремятся к составу определенных химических соединений. Было сделано заключение, что возникающие в процессе разделения фазы стремятся к составам химических кристаллических соединений в соответствии с диаграммой равновесия фаз независимо от формы ликвидационного купола. В изученных системах существует область, в которой с понижением температуры наблюдается постадийное фазовое разделение. Матричная фаза состоит из боратного стекла с соотношением $\text{MeO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:4\div 1:2$, а капельная стекловидная фаза представлена боросиликатным составом. Наиболее подробно изучены стекла систем с оксидами Li_2O , Na_2O и K_2O как в отношении их свойств, так и структуры. Были выявлены, прежде всего, экстремальные зависимости свойств стекол в области содержания щелочного оксида $\sim 20\text{мол.}\%$. [44]. В бинарных системах область образования и стабильность стекол возрастают при увеличении радиуса катиона в ряду $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+$. Сравнительно узкую область образования стекол в литиевой системе, по-видимому, можно объяснить отсутствием стерических затруднений при встраивании небольшого катиона лития в пустоты борокислородной сетки и его большой поляризующей способностью, что компенсирует несколько меньшие донорные способности атомов лития по сравнению с другими атомами щелочных металлов. Стеклообразование во всех системах ограничено полями кристаллизации конгруэнтно плавящихся метаборатов $\alpha\text{-Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, мотив структуры которых построен из борокислородных колец $[\text{B}_3\text{O}_6]^-$, связанных борокислородных треугольников. Следовательно, стеклообразование прекращается при отсутствии в расплаве четырехкоординированных ионов бора. Указанные стекла имеют низкую химическую устойчивость и для получения практических составов боратных стекол в них вводятся ZnO , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и др. Значительно меньше работ посвящено изучению структуры и свойств стекол в тройных системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) [45]. Стекла этих систем отличаются легкоплавкостью, рентгенопрозрачностью, высоким коэффициентом поглощения медленных

нейтронов, низкими значениями показателя преломления, малой термоволновой абберацией, а с парамагнитными примесями - магнитооптическими свойствами и т.д. Введение в бинарную систему "условного" стеклообразователя Al_2O_3 значительно расширяет область образования стекол, причем способность к стеклообразованию возрастает в ряду $Li_2O \rightarrow K_2O \rightarrow Na_2O$. Необычное поведение Na_2O , связанное со второй областью стеклообразования при содержании B_2O_3 от 33,5 до 28,5 мол.%, объясняется низкой температурой ликвидуса в узкой области составов на диаграмме состояния. Максимальная концентрация Al_2O_3 в стеклах возрастает с увеличением концентрации Me_2O , а области стеклообразования прилегают к стороне диаграммы $Me_2O-B_2O_3$ и охватывают часть трехкомпонентной системы, богатую стеклообразователем. В приграничных стеклах при содержании B_2O_3 40 мол.% в стекле растворяется от 25% (для системы с Li_2O) до 33% (для систем с Na_2O и K_2O) Al_2O_3 [46]. Вследствие координационных возможностей бора и алюминия, весьма интересными особенностями характеризуется поведение алюмоборатных систем, содержащих модифицирующие оксиды. Структура алюмоборатных расплавов и стекол рассматривается в большинстве случаев учитывая, что ион алюминия может входить как в анионную, так и в катионную часть структуры стекла. В присутствии модифицирующих оксидов $MeO(Me_2O)$, вносящих легкополяризуемые ионы кислорода, ионы B^{3+} и Al^{3+} образуют вместе с катионами Me^+ или Me^{2+} тетрагональные $[BO_{\frac{4}{2}}]^- Me^+$, $[BO_{\frac{4}{2}}]^- Me^{2+}$, $[AlO_{\frac{4}{2}}]^- Me^+$, $[AlO_{\frac{4}{2}}]^- Me^{2+2+}$ или, при соотношении $MeO(Me_2O):Al_2O_3 \leq 1$, октаэдрические алюмокислородные комплексы $[AlO_{\frac{6}{2}}]^{3-} Me_3^+$, $[AlO_{\frac{6}{2}}]^{3-} Me_3^{2+}$. Следовательно, чем выше основность стекла, тем большая часть алюминия способна переходить в четверную координацию. Как показали исследования систем $MeO-Al_2O_3-B_2O_3$ ($Me-Mg, Ca, Sr, Ba$), в подобной же зависимости от природы среды находится координационное состояние алюминия в кристаллических алюмоборатах щелочноземельных металлов [47]. Количественное соотношение этих групп в стекле, главным образом, определяется количеством вводимых оксидов модификаторов, т.е. соотношением $MeO(Me_2O)/Al_2O_3$. Если это

соотношение больше единицы, то атомы алюминия замещают в структурной сетке стекла атомы бора в виде тетраэдров AlO_4 , при меньшем соотношении часть атомов алюминия может переходить в шестерную координацию и выполнять в структуре роль катиона модификатора [48]. Наиболее распространенные представления о структуре алюмоборатных стекол сводятся к предположению, что полный переход алюминия в четверную координацию должен быть завершён раньше, чем начнется переход в четверную координацию бора. Влияние катионов на структуру алюмо- и борокислородных полиэдров определяется, главным образом, его кристаллохимическими свойствами (заряд, радиус, координационное число), а также прочностью связи Me^+ (Me^{2+})-O и типом химической связи катиона с кислородом.

Чем ниже сила поля катиона и прочность связи с кислородом, тем легче реализуется тетраэдрическая координация алюминия по кислороду. Учитывая то обстоятельство, что чем ближе отношения радиусов ионов (B^{3+} , Al^{3+}) и O^{2-} к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии ($r_{\text{Al}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}=0.38$, $r_{\text{B}^{3+}}/r_{\text{O}^{2-}}=0.16$; для тетраэдрических групп это соотношение $\approx 0,225 \div 0,414$), тем вероятнее и предпочтительнее образование в структуре стекла алюминий-кислородных тетраэдров [49]. В структурной решетке многоборных трехкомпонентных стекол доминирует структурный мотив из BO_3 , BO_4 и AlO_4 групп, которые совместно образуют сложную боралюминатную пространственную сетку [50]. По мере перехода к стеклам центральной части концентрационного треугольника с молекулярным соотношением $\text{Me}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$ формируются группы AlO_6 , а для построения групп BO_4 избыточного кислорода в стекле становится недостаточным. При отсутствии боратных тетраэдров единый борокислородный стеклообразующий каркас не образуется и кристаллизацию расплава следует рассматривать как проявление несовместимости BO_3 , AlO_4 и AlO_6 групп. Как показывают многочисленные исследования, стеклообразование в тройных системах $\text{Me}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ ограничено кристаллизацией тройных алюмоборатов LiAlB_2O_5 , $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_5$, $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_4\text{O}_7$ на линии эквимолекулярного соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Me}_2\text{O}=1$. Структурный мотив указанных

алюмоборатов строится из BO_3 групп, в которых атомы кислорода одновременно принадлежат каркасу из AlO_4 и метаборатов [29,51], а поля их кристаллизации примыкают к полям кристаллизации алюмоборатов. Во всех системах в области высокого содержания B_2O_3 установлена область метастабильной ликвации [52]. Рассмотрение как областей стеклообразования в системах, так и прилегающих к ним областей ликвации показывает, что условно их можно разделить на две части - правую и левую от линии $\text{MeO}/\text{B}_2\text{O}_3=1$. Если учесть то обстоятельство, что при таком соотношении все ионы алюминия и двухвалентного металла связаны в комплексы $[\text{AlO}_{4/2}]_2\text{Me}^{2+}$ [53] и, следовательно, ионы бора полностью находятся в тригональной координации, то прекращение стеклообразования следует рассматривать как проявление несовместимости борксолевых колец и алюминатных комплексов. Исходя из сказанного, можно предположить, что границы области стеклообразования в перечисленных системах в своих максимальных значениях могут достигать линии эквимолекулярного соотношения оксидов Al_2O_3 и MeO . Разными авторами это явление подтверждено экспериментально при умеренных скоростях охлаждения расплава $\sim 10\text{K}\cdot\text{c}^{-1}$ [54].

Анализируя рассмотренные системы с щелочными металлами, можно заключить, что способность к стеклообразованию возрастает в рядах $\text{Li}_2\text{O}\rightarrow\text{Na}_2\text{O}\rightarrow\text{K}_2\text{O}$. Основываясь на структурные особенности кристаллических алюмоборатов, поля кристаллизации которых примыкают к границам стеклообразования, можно заключить, что стеклообразование имеет место при определенном соотношении в расплаве BO_3 , BO_4 , AlO_4 групп. Если в переохлажденном расплаве образуется структура, подобная кристаллическим алюмоборатам $\text{MeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{Me}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$, в которых изолированные BO_3 треугольники соединены с AlO_4 тетраэдрами, стеклообразование прекращается.

Расслаивание, которое ограничивает область составов, в пределах которой можно получить однофазные стекла, возможно устранить и превратить двухфазовый боратный расплав в одно-фазовый путем введения третьего компонента. Систематическое изучение влияния добавляемого вспомогательного оксида на

расплавление систем $\text{MeO-B}_2\text{O}_3$ показало, что наиболее эффективны для устранения несмешиваемости катионы щелочных металлов, причем эффективность их действия увеличивается с увеличением ионного потенциала катиона. При увеличении соотношения $\text{MeO/B}_2\text{O}_3$ количество вспомогательного катиона, необходимого для получения однородного стекла уменьшается, а при малых концентрациях – увеличивается. Следовательно, минимальная концентрация оксидов щелочных металлов, необходимая для гомогенизации боратных расплавов с различным молярным соотношением $\text{MeO/B}_2\text{O}_3$, достигает максимальных значений при определенном соотношении компонентов двойных систем. Оксиды двухвалентных металлов гораздо менее эффективны для устранения расслаивания, а введение катионов с высокой силой поля может привести к разделению фаз в первоначально гомогенном расплаве и стекле [55].

В оксидных стеклах частичная замена кислорода на фтор, отличающийся высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью, позволяет синтезировать легкоплавкие стекла с особым ходом изменения свойств. К настоящему времени оксифторные стекла на основе типичных стеклообразующих оксидов и фторидов широко используются в технике. Ценность таких стекол определяется широким интервалом спектральной прозрачности (160÷5000нм), минимальной дисперсией ($v=70\div 100$), высокой анионной проводимостью, повышенной химической устойчивостью к действию фторсодержащих реагентов, возможностью синтеза стеклокристаллических материалов с широким интервалом изменения свойств и др. Оксифторидные стекла ведут себя подобно оксидным, т.е. имеют непрерывную пространственную структуру, сравнительно высокую вязкость расплава и интервал стеклования. С другой стороны, присутствие в составах стекол до 70÷80 мол.% фторидов, считающихся чисто ионными соединениями, предопределяет образование нового класса стекол с новой структурой, требующей иной трактовки особенностей химических связей, которые отличаются от таковых в чисто оксидных, бескислородных и халькогенидных стеклах.

Фториды щелочных металлов при плавлении образуют жидкости, характеризующиеся наличием гетерофазных и кавитационных флуктуаций, т.е. временных ионных группировок и перемещающихся дефектов-дырок. За исключением наличия большого числа дефектов, в расплавах фторидов сохраняется порядок, характерный для кристаллов, что делает невозможным переохлаждение расплава с переходом в стеклообразное состояние. Сохранение такого порядка обусловлено наличием в расплаве ионных дальнедействующих ненаправленных связей [56]. В присутствии оксида стеклообразователя в оксифторидных системах в большинстве случаев стеклообразование связано с наличием связей смешанного ионно-ковалентного характера, и наименьшей склонностью к кристаллизации обладают расплавы, по составу близкие к эвтетическим составам. В структурах таких расплавов содержатся разнородные группы, уменьшающие в целом кристаллизационную способность стекол [57]. Растворимость фтора в оксидных стеклах ограничена; в обычных силикатных стеклах количество растворимого фтора не превышает $3\div 5$ мас.%. Избыток фтора, введенного в стеклообразующий расплав, выделяется в виде кристаллических фторидов, придавая стеклу опаловость или непрозрачность.

Особенностью фторсодержащих боратных стекол является возможность изменения в них координационного состояния бора с трех до четырех и способность ионов фтора входить в координационное окружение бора. Обратимые координационные переходы $(\text{BO}_3) \leftrightarrow \text{B}(\text{O},\text{F})_4$ сопровождаются деполимеризацией пространственной структуры стекла и проявляются в виде перегибов и изломов на диаграммах "состав-свойство" и "свойство- свойство". Еще в ранних работах Поха с сотрудниками, на основе изучения ИК-спектров стекол систем $\text{NaF-B}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-B}_2\text{O}_3$, было высказано предположение о вхождении фтора в координационное окружение бора с образованием тетраэдров типа $[\text{B}(\text{O}_3\text{F})]$, $[\text{B}(\text{O}_2\text{F}_2)]$, $[\text{B}(\text{OF}_3)]$. Образование многофтористых комплексов, являющихся более стабильными, считается наиболее вероятным. Увеличение области визуально прозрачных стекол, значительное уменьшение мольного объема, молярной рефракции и УФ-прозрачности стекол связывается с образованием мостиковых связей B-F-B , B-F

Me. В более поздней работе, при изучении методом ЯМР ^{19}F участие ионов фтора в координационных переходах бора, была пересмотрена точка зрения на образование мостиковых связей В-Ф-В при низкой концентрации фторидов, а высокая пространственная связность сетки при высоком отношении $\text{F}(\text{O})/\text{В}$ объясняется более высокой электроотрицательностью фтора, по сравнению с кислородом [58,59]. Фторборатные стекла обладают высокой катион-анионной проводимостью и перспективны для создания аккумуляторных батарей с высокой плотностью энергии. При исследовании ЯМР $^{11}\text{В}$ и $^{10}\text{В}$ стекол систем $\text{Li}_2\text{O}-\text{LiF}-\text{В}_2\text{O}_3$ обнаружено, что введение фторида лития не изменяет структуру боратной сетки стекол, и зависимость экстремальных значений доли атомов бора в четверной координации, как функция молекулярного отношения $\text{Li}_2\text{O}:\text{В}_2\text{O}_3$, укладывается на прямолинейные отрезки, полученные для бинарных стекол $\text{Li}_2\text{O}-\text{В}_2\text{O}_3$. В структуре стекол идентифицированы более крупные группировки, характерные для кристаллических соединений этой системы [60]. Методами ИК и ЯМР ($^{11}\text{В}$, ^{19}F) спектроскопии стекол и РФА продуктов их кристаллизации были исследованы структурные особенности стекол систем $\text{Me}^1\text{O}-\text{В}_2\text{O}_3-\text{Me}_n\text{F}_m$ и сделан вывод о сохранении основных характеристик ближнего порядка при переходе от стекла к кристаллическим фазам. Сделано предположение, что ионы фтора в основном координируют катионы модификатора и более подвижны, что связывается с высокой поляризуемостью катиона [61]. Диффузия ионов фтора в значительной степени определяется концентрацией фторида, ионным радиусом катиона модификатора, и достигает наибольшей величины при концентрациях, обеспечивающих непрерывный структурный каркас. Температурное поведение спектров, по мнению авторов, указывает на наличие ионов фтора с разной подвижностью в структурно неэквивалентных позициях, а также на возможность образования групп $[\text{В}(\text{O}_3\text{F})]$ и встраивания фтора в координационное окружение бора, находящегося в разных структурных состояниях в каркасе стекла [62].

1.3. ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ЩЕЛЕЧНОБОРАТНЫЕ СТЕКЛА

В оксидных системах, при высоком содержании ионов щелочных металлов, как правило, сужаются области стеклообразования в системах и уменьшается химическая устойчивость. Для повышения химической стойкости стекол в состав стекол одновременно вводят оксиды щелочных металлов, оксиды трехвалентных элементов- Al_2O_3 , Y_2O_3 , Ga_2O_3 и др. Введение этих соединений в состав стекла приводит к одновременному снижению значений электропроводности и увеличению энергии активации проводимости. В литий- и натрийсодержащих алюмоборатных стеклах и расплавах, содержащих до 25 мол.% щелочных оксидов, повышение температуры изменения относительного поглощения ИК спектров объясняется увеличением числа группировок, которые по составу соответствуют B_2O_3 и метаборатным группировкам, за счет тетраборатных, а в литийборатных системах приводят к снижению диборатных группировок. Данные изменения сопровождаются снижением части атомов четырех координированного бора.

В стеклах систем $\text{MeF}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{Me-Mg, Ca, Sr, Ba})$, параллельно с увеличением содержания MeF_2 , происходит рост энергии активации проводимости и снижение электропроводности ($\lg\sigma_{200} = 6.2 \div 7.1$; $E\sigma = 1.57 \div 4.69$ эВ) стекол. Выявлено, что для стекол исследованных систем воздействие щелочноземельных оксидов незначительно [63], что в системах $\text{MeF}_2\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7(\text{Me-Mg, Ca, Sr, Ba})$ граница области стеклообразования распространяется до 40 моль% MeF_2 . При содержании фторида от 45 моль % и больше наблюдаются первые признаки поверхностной кристаллизации стеклообразующего расплава, а при больших количествах (> 45 моль %)- происходит одновременно и объемная, и поверхностная кристаллизация. [64].

Химическим анализом синтезированных натрийборатных стекол выявлено, что до 20 моль % MeF_2 щелочноземельные ионы слабо влияют на летучесть расплава. При содержании MeF_2 от 20-40 моль% в шихте концентрация фтора в Ca, Sr и Ba-содержащих стеклах остается практически неизменной, а в Mg-содержащих стеклах

наиболее высока. Это объясняется образованием $[\text{MgF}_{4/2}]$ и $[\text{MgFO}_{4/2}]$ структурных единиц, где ион фтора наиболее сильно связан с центральным элементом.

В работах [65,66] исследовалась зависимость физико-химических свойств от состава стекол систем $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-AlF}_3\text{-RF}_2$ (R-Mg, Ca, Sr, Ba), воздействие структурного положения и степень связности ионов Al^{3+} , Mg^{2+} , F^- на свойства стекол. Увеличение ТКЛР стекол систем $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-AlF}_3$ и $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-AlF}_3\text{-MgF}_2$ объясняется прочной связью ионов Mg^{2+} , Al^{3+} и F^- , образованием в структуре стекла группировок $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$, $\text{Mg}(\text{O},\text{F})_4$ с высокой энергией одинарных связей..

На ТКЛР стекол данных систем большое влияние имеют особенно SrF_2 и BaF_2 . Это объясняется большим ионным радиусом щелочноземельных металлов. Выявлено, что ввод фторидов влияет на рост коэффициента преломления ($n_D=1,6428\div 1,6320$), на плотность ($d=3,405\div 3,499\text{г/см}^3$), а также понижает температуру стеклообразования ($t_g\approx 425\text{ }^\circ\text{C}$).

В данных системах область стеклообразования расширяется параллельно с увеличением ионного радиуса катиона, вводимого с фторидом, в следующем порядке: $\text{MgF}_2\rightarrow\text{CaF}_2\rightarrow\text{SrF}_2\rightarrow\text{BaF}_2$ [66]. В то же время, из ИК спектроскопических исследований стекол систем $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-AlF}_3\text{-RF}_2$ (R-Mg, Ca) выявлено, что параллельно увеличению содержания RF_2 и AlF_3 в диапазон от $1150\div 1800\text{ см}^{-1}$ наблюдается снижение интенсивности кривых поглощения. Это явление объясняется снижением в структуре стекла количества четырехкоординированного бора. Таким образом, при введении фторидов магния, кальция, стронция или алюминия в состав стекла происходят координационные переходы бора с образованием оксифторидных группировок $[\text{MeO}, \text{F}]_4$, $[\text{MeO},\text{F}]_6$ [67]. В тройных системах $\text{ZnB}_2\text{O}_4\text{-AlF}_3\text{-RF}_2$ (R-Mg, Ca, Sr, Ba) во всем интервале вводимых фторидов в структуре стекол происходят $[\text{BO}_4]\rightarrow[\text{BO}_3]$ координационные переходы. Структура изученных стекол в основном формируется из групп $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, $\text{B}_2\text{O}_5^{4-}$, $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$, которые химически похожи на структурные группы соединений, образовавшихся от кристаллизации стекол [68].

В Работе [69] исследовались области стеклообразования, ТКЛР, плотность стекол системы ZnB_2O_4-LiF . Было показано, что область стеклообразования ограничивается при 25 моль% содержания фторида лития. Выявлено, что с увеличением содержания LiF стекла становятся легкоплавкими, понижается плотность, температура стеклования ($d=3,346\div 3,167$ г/см³, $t_g=550\div 410$ °С) и повышается ТКЛР ($\alpha=49\cdot 10^{-7}\div 62\cdot 10^{-7}$ °С⁻¹).

В стеклах систем $MgB_2O_4-RF_2$ (R-Mg, Ca, Sr, Ba) ввод до 10 моль % фторидов способствует увеличению стойкости стекол к кристаллизации. При содержании 20 моль % фторидов, на кривых $T_{ликв}$ -состав образовавшиеся максимумы объясняются образованием двойных боратов состава $4MgO\cdot 4B_2O_3\cdot RF_2$. РФА показало, что при направленной кристаллизации стекол, содержащих 20 моль% RF_2 , выделяются бораты MgB_4O_7 и $Mg_2B_2O_5$. Обнаружено, что свойства стекол зависят также и от ионного радиуса катиона, вводимого с фтором. Было показано, что увеличение фторидов способствует разделению оксидных групп BO_3 и BO_4 и образованию $[B_2O_3]^{2-}$, $[B_3O_6]^{3-}$, $[B_2O_5]^{4-}$ анионных групп [70].

Изучая области стеклообразования систем $CaB_2O_4-RF_2$ (R-Mg, Ca, Ba), выяснилось, что оно вбирает в себя области 10÷50 моль% MgF_2 , 10÷40 моль% CaF_2 и 10÷60 моль % BaF_2 . Направленной кристаллизацией стекол в стационарном температурном поле, выяснилось, что склонность стекол к кристаллизации снижается в следующем порядке $BaF_2 \rightarrow CaF_2 \rightarrow MgF_2$. В работе отмечается также, что прозрачные стекла получаются, когда в состав вводятся одновременно фториды элементов с меньшими и большими ионными радиусами (MgF_2 и BaF_2 , MgF_2 , SrF_2 и т.д.). В состав стекла ввод фторида кальция приводит к глушению и опалесценции стекла. Показано, что атомы магнезия и алюминия в составе стекла встречаются в виде призмы, чем способствуют расширению области стеклообразования [71].

В тоже время, в системах $SrB_2O_4-RF_2$ (R-Mg, Ca, Sr, Ba) область стеклообразования расширяется параллельно увеличению ионного радиуса в следующем порядке $Mg^{2+} > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+}$. В системе $SrB_2O_4-MgF_2$ область

прозрачных стекол обхватывает интервал до 60 моль % MgF_2 . Более стойкие стекла находятся в области содержания от 25-45 MgF_2 . Выяснено, что ввод большего количества MgF_2 приводит к увеличению ТКЛР ($\alpha=91.3 \cdot 10^{-7}-112.0 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), молярного объема ($0.604 \div 0.600 \text{ см}^3$), снижению температуры стеклования ($t_g=568 \div 490^\circ\text{C}$) стекол. При содержании от 40-45 моль % фторида магния резко снижается вязкость стекол, что объясняется образованием в структуре более коротких анионных - образующая более короткие анионные групп $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, в следствии чего происходит ослабление мостиковых связей В-О-В. Об этом свидетельствует снижение энергии активации вязкого течения от 280 до 265 КДж/моль. При содержании MgF_2 40 мол% и более наблюдается склонность к увеличению энергии активации вязкого течения (E_η), что свидетельствует о преобладании в каркасе групп, содержащих магний. Параллельно с увеличением содержания фторида магния (<50 моль%) увеличивается энтропия (S_η) до 0.62 КДж/моль·град. Высокие (>270 КДж/моль) значения энергии активации свидетельствуют о прочности и направленности связей в структурных группировках стекла. [72].

В Работе [73] показано, что в стеклах системы $\text{NaF-Na}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ увеличение объемной концентрации ионов натрия ($2.4 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-2}$ моль/см³) приводит к снижению энергии активации электропроводности: $E_\sigma=1.44-1.38$ эВ и резкому увеличению электропроводности стекол.

В стеклах системы $\text{NaF-Na}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ увеличение концентрации ионов Na^+ от $1.8 \cdot 10^{-2}$ до $2.3 \cdot 10^{-2}$ моль/см³ приводит к росту энергии активации и электропроводности более чем на два порядка. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Na^+ до $2.5 \cdot 10^{-2}$ моль/см³ фактически не влияет на значения энергии активации и электропроводность.

Выявлено, что в стеклах системы $\text{NaF-Na}_2\text{O-2B}_2\text{O}_3$ при большом содержании фтора стекла наделены высокой электропроводностью и энергией активации проводимости. Это объясняется высокой концентрацией четырех-координированного атома бора в структуре стекла, что и способствует росту степени

диссоциации поляризованного структурного $[\text{BO}_4]^- \text{Na}$ фрагмента. В структуре стекла образование несимметричных поляризованных призм затрудняет переход электропроводящих ионов [74].

Методами ЯМР и ИК спектроскопии исследовалась структура и электрические свойства стекол систем $\text{MeB}_4\text{O}_7\text{-PbF}_2$ и $\text{MeB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ (Me-Zn, Cd, Pb). В результате исследований выявлено, что ввод фтора приводит к координационным изменениям $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$ в структуре стекла [75], а неоднородность стекла в пространственной сетке связана с наличием оксифторидных $[\text{MeO}_x\text{F}_y]$, $[\text{BO}_{3/2}\text{O}^-]\text{Me}^{2+}\text{F}$ и фторидных $[\text{MeF}_4]^{2-}\text{Me}^{2+}$ группировок. Эти группировки и определяют степень связанности пространственной сетки стекла.

Выявлено, что в структуре стекла ионы фтора находятся в двух не равнозначных пространственных позициях, и в основном размещены в координационной области катиона модификатора. При содержании 40 моль% фторида на кривой “электропроводность-состав” наблюдается перелом, что объясняется образованием металл-оксифторидной пространственной сети, где ионы фтора “мостиковые” и подвижны [76]. В [77] показано, что при малом содержании модификатора в стеклах, содержащих галогены, происходит образование четырехкоординированных ионов бора в виде B_2O_7 групп. Обнаружено, что увеличение количества лития в стекле приводит к координационным изменениям $\text{BO}_4 \rightarrow \text{BO}_3$. В обоих случаях, ввод LiNaI соединений способствует снижению степени связности сетки стекла. При вводе фтора или йода данное явление наблюдается более отчетливо.

На основании данных, полученных методом ИК спектроскопии, однозначный вывод об образовании в стеклах системы $\text{LiF-Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ групп BO_3F со связями B-F не сделан [78]. Показано, что в литийалюмоборатных стеклах ввод больших количеств фторида лития не приводит к образованию связей B-F [79,80].

Специфику влияния фтора на структуру и свойства боратных систем обуславливает многообразие координационных возможностей бора.

Изучение систем $\text{NaF-B}_2\text{O}_3$ и $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ [81] показало, что замена кислорода на фтор приводит к увеличению области визуально прозрачных стекол. Появление новых полос в ИК-спектре B_2O_3 при введении в его состав NaF , интенсивность которых возрастает с увеличением содержания NaF , были объяснены автором [82] вхождением фтора в координационную сферу бора с образованием тетраэдров типа (BO_3F) , (BO_2F_2) и (BOF_3) , причем образование многофтористых комплексов, являющихся более стабильными, считается более вероятным. В области малой концентрации (до 5 мол.%) NaF значительное уменьшение удельного объема, молярной рефракции, УФ-прозрачности в стеклах связывается с образованием мостиковых связей В-Ф.-В.

В работе [83] методом ЯМР было изучено участие фтора в координационных переходах бора. Была пересмотрена точка зрения на образование мостиковых связей при малой концентрации фторидов. В отличие от щелочноборатных стекол, нет разрыва пространственной сетки при высоком отношении анион/бор, как это часто наблюдается в оксидных системах при отношении анион/бор $\sim 1,7$, что объясняется более высокой электроотрицательностью фтора, по сравнению с кислородом.

При изучении стекол в системе $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-NaF}$ [84] методом ЯМР авторы обнаружили три различные четверные координационные структуры с атомом бора в тетраэдрической координации, протекающие с участием фтора (BO_4) , (BO_3F) и (BO_2F_2) . Максимальное количество четырехкоординированного бора достигается при содержании 28 мол. % Na_2O .

Исследование стекол систем $\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaF}_2$ и $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ [85] показало, что с увеличением содержания фтора плотность, показатель преломления и температура размягчения стекол снижаются, а коэффициент расширения, число Аббе, химическая устойчивость и электропроводность растут. Получается новый тип стекол, расположенных на диаграмме Аббе (n_D-n_d) над фосфатными и баритовыми кронами. В работе подтверждается участие фтора в координационном переходе бора.

Исследование псевдобинарной системы $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{-MgF}_2$ [86] показало, что введение фторида магния приводит к образованию в структуре стекла группировок,

подобных фторфлюобориту и пироборату магния, состоящих из $[\text{BO}_3]$ треугольников и октаэдров $[\text{MgO}_3\text{F}_3]$ - в случае фторфлюоборита магния. Свойства стекол, в зависимости от состава, меняются плавно, без изгибов, что говорит о малой вероятности координационных превращений, то есть фтор не входит в координационное окружение атомов бора, а располагается вблизи щелочноземельного катиона.

Изучение фторсодержащих борфосфатных стекол в системе $\text{BaPO}_3\text{F}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ показало, что при концентрации B_2O_3 менее 60 мол.% подвержены метастабильному, а более 60 мол.% - стабильному раслаиванию. В многофосфатной области составов B_2O_3 (до 30 мол. %) входит в полярную непрерывную проводящую фазу преимущественно в тетраэдрической координации, а при содержании B_2O_3 более 30 мол.% капельная фаза начинает обогащаться борным ангидридом в тройной координации. Ликвационные явления, по мнению автора, обусловлены широкими вариациями концентрации фтора и борного ангидрида. Процессы ликвации в стеклах многофосфатной области составов, в структурном отношении близких к солевым расплавам, лимитируются скоростью роста областей, обогащенных фтором, а в области, обогащенной B_2O_3 - высокой концентрацией $[\text{BO}_3]$ группировок в оптических стеклах [87].

Области применения стекол и стеклокристаллических материалов на основе новых оксифторидных алюмоборатных систем достаточно обширны и разнообразны. Легкоплавкость и высокие электроизоляционные свойства боратных стекол позволяют применять их в вакуумной технике и электронике в качестве стеклоприпоев и стеклоцементов для соединения деталей из различных конструкционных материалов (стекла, керамика, металлы, монокристаллы и т.д.). При этом главное внимание уделяется подбору согласованных коэффициентов термического расширения по всей температурной области охлаждения, высоким диэлектрическим характеристикам и химической устойчивости, хорошему сцеплению и вакуумплотному соединению, низкой температуре спаивания, не приводящей к деформации и разрушению конструкции в процессе герметизации, малой

газопроницаемости. К стеклокристаллическим материалам, используемым в качестве функциональных элементов, спаев и покрытий, предъявляются те же требования, что и к исходным стеклам, т.е. широкий диапазон изменения ТКЛР, высокие термомеханические и диэлектрические характеристики при высокой химической устойчивости.

1.5. ФОТОХРОМНЫЕ БОРАТНЫЕ СТЕКЛА

Фотохромные стекла относятся к классу светочувствительных стекол, способных обратимо изменять светопропускание в видимой области спектра при воздействии ультрафиолетового или коротковолнового видимого излучения. Светочувствительность фотохромного стекла обусловлена фотохимическими процессами, которые могут быть связаны как с переходом электронов между элементами переменной валентности, так и фотолизом галогенидов тяжёлых металлов (галогениды равномерно распределены в объёме стекла в виде микрокристаллических образований). Благодаря высоким фотохромным характеристикам (оптическая плотность, достигаемая при затемнении, скорости потемнения и релаксации) и технологическим свойствам наиболее распространены стекла с галогенидами серебра [88].

Известны также фотохромные стекла с галогенидами меди и хлоридом таллия. Составы стекол разнообразны (силикатные, боратные, боросиликатные, германатные и фосфатные системы). Технологические режимы синтеза фотохромных стекол те же, что и при получении технических стекол. Возможные области применения фотохромных стекол: в приборостроении (в качестве светофильтров с переменным пропусканием), строительстве (для регулирования освещённости и нагрева в зданиях), голографии (в качестве регистрирующей среды для записи информации), медицине (специальные очки), самолёто- и ракетостроении (остекление кабин) и т.д.

Фотохромные стекла, содержащие серебро, представляют особый интерес, так как для производства фотоситаллов в основном используют именно эти стекла. Аг-

содержащие стекла отличаются повышенной светочувствительностью, окраска в них проявляется значительно быстрее и при более низкой температуре тепловой обработки, благодаря чему можно избежать размягчения и деформации стекла [89].

Большинство известных фотохромных стекол, свойства которых обусловлены присутствием галогенидов серебра, по своему составу принадлежит к натриевоалюмоборосиликатным [90].

В результате проведенных исследований в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ были получены стекла, обладающие фотохромными свойствами, в сравнительно узком интервале соотношений $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3 = 1/2 \div 1/4$. При этом установлено, что состояние светочувствительных компонентов, их растворимость в стекле и, в конечном счете, фотохромные свойства полученных стекол зависят от основности стекла, т. е. от соотношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$. Увеличение концентрации Na_2O выше 33,3 мол.% приводит к выделению до термообработки или после нее коллоидного серебра, вызывающего окрашивание стекла. Уменьшение основности стекла в пределах указанных концентраций способствует получению опалесцирующих стекол. Согласно данным рентгенофазового анализа, опалесценция обусловлена образованием микрокристаллов AgCl . Дальнейшее увеличение содержания B_2O_3 (более 80 мол.%) приводит к выделению крупных кристаллических включений AgCl в виде сферолитов непосредственно в процессе выработки стекла. Однако известно, что даже в однокомпонентном боратном стекле, содержащем небольшое количество светочувствительных добавок и полученном в результате резкого охлаждения расплава, возможно достижение фотохромного эффекта [91]. При этом скорости процесса потемнения - релаксация значительно больше по сравнению с известными боросиликатными стеклами и по порядку величин сравнимы со скоростями, наблюдаемыми у органических фотохромных материалов [92].

Проведенные исследования показали, что увеличение концентрации B_2O_3 вызывает возрастание скоростей фотохромного процесса, в то время как повышение основности способствует получению фотохромных стекол с большей интегральной оптической плотностью при облучении, но с замедленной скоростью релаксации, на

что указывают кинетические характеристики для полученных стекол с различным содержанием B_2O_3 .

Для выяснения влияния природы щелочного оксида на растворимость $AgCl$ и фотохромные свойства стекол в состав стекла вводили отдельно Li_2O и K_2O путем частичной или полной замены Na_2O при постоянном содержании B_2O_3 (равном 75 мол.%). Как показали результаты исследований, растворимость $AgCl$ в таких стеклах возрастает при переходе от литиевого к калиевому стеклу. Фотохромные свойства этой серии стекол также изменяются в зависимости от вида присутствующего катиона. Увеличение силы поля щелочного катиона способствует возрастанию скорости релаксации, тогда как величина равновесной оптической плотности в возбужденном состоянии уменьшается.

Так, частичная замена Na_2O на Li_2O в стекле при их соотношении, равном 4 : 1, приводит к увеличению скорости процессов как потемнения, так и релаксации. Интегральная же оптическая плотность при облучении с введением Li_2O в натриевое стекло уменьшается. С увеличением содержания Li_2O происходит уменьшение растворимости $AgCl$, а при полной замене Na_2O -спонтанное выделение $AgCl$ в виде глушащей фазы или крупных кристаллических включений [93].

К совершенно противоположным результатам приводит замена Na_2O на K_2O . Полная замена Na_2O на K_2O позволяет значительно увеличить интегральную оптическую плотность стекла в возбужденном состоянии. Скорости же процесса потемнение-релаксация значительно уменьшаются. Наиболее заметным уменьшение скорости процесса потемнение -релаксация становится при сравнении кинетических зависимостей калиевого и литиевого стекол. В то время как литиевое стекло уже за первую минуту облучения достигает практически равновесной оптической плотности, а при удалении активирующего излучения восстанавливает прозрачность до половины первоначального пропускания менее чем за минуту, калиевое стекло достигает равновесия окраски при облучении только в течение четырех минут, увеличение же прозрачности после удаления активирующего излучения за первую минуту происходит лишь \sim на 3%. Спонтанное восстановление первоначального

пропускания боратного стекла, содержащего K_2O , происходит в течение нескольких дней. Исследование вязкости литиевого, натриевого и калиевого боратных стекол, не содержащих светочувствительных добавок, выявило характер изменения вязкости таких стекол в зависимости от вида модификатора. Сравнение данных по выделению микрокристаллов $AgCl$ в стеклах с характером изменения их вязкости позволяет сделать вывод о взаимосвязанности этих свойств, а именно, чем «длиннее» стекло, тем меньше склонность к кристаллизации в нем $AgCl$. Представляет интерес тот факт, что в исследованных сериях стекол с различным соотношением Na_2O/B_2O_3 и с различным видом модифицирующего окисла при постоянном соотношении Me_2O/B_2O_3 - наблюдается корреляция между растворимостью $AgCl$ и фотохромными свойствами стекол. Повышение основности стекла или применение более крупного катиона - модификатора с меньшей силой поля, усиливая растворимость $AgCl$, приводит к получению фотохромных стекол с более высокой интегральной оптической плотностью при облучении [94]. Зависимость фотохромных свойств стекол от растворимости $AgCl$ представляется вполне закономерной, если исходить из того, что в стекле с высокой растворимостью $AgCl$ при термообработке имеются условия для образования большого числа светочувствительных центров, что и обуславливает значительное потемнение стекла при действии активирующего излучения и малую скорость релаксации.

Повышение оптической плотности стекла при облучении, по-видимому, объясняется также тем, что с увеличением основности стекла происходит смещение равновесия $Ag^+ = Ag^\circ$ в сторону образования Ag° . Как известно, присутствие атомарного серебра в небольших количествах повышает светочувствительность кристаллов $AgCl$ как за счет оптической сенсбилизации, так и за счет образования при облучении зародышей агрегатов $(Ag)_n$ ответственных за поглощения света [95].

Доказано, что вид стеклообразующего окисла оказывает большое влияние на состояние и растворимость вводимых в стекло добавок светочувствительных материалов.

В боратных стеклах, вопреки литературным данным о меньшей растворимости в них серебра по сравнению с силикатными, не происходит выделения атомарного серебра. Это отклонение в работе объясняется тем, что в боратных стеклах создаются благоприятные условия для образования AgCl , вследствие чего не происходит выделения атомарного серебра [96]. Механизм образования галогенидов серебра в этом случае можно представить следующим образом. Бор в силу особенностей электронного строения требует сильного экранирования ядра анионами кислорода. Это обуславливает, во-первых, относительную свободу ионов Cl^- в структуре стекла, а, во-вторых, слабую связь серебра с кислородом бора. Вследствие невозможности экранирования кислородом, серебро создает координационную сферу из анионов Cl^- , что и приводит к выделению AgCl в зависимости от его концентрации в стекле в процессе выработки или термообработки. [97]

Результаты проведенных исследований являются косвенным доказательством того, что в фотохромных боросиликатных стеклах выделение светочувствительных кристаллов AgCl происходит в боратной составляющей, где имеются благоприятные условия для их образования, а микроликвация способствует получению фотохромного эффекта в стеклах, хотя является далеко не достаточным фактором. Роль ликвации, в работе [98] объясняется тем, что при ликвации выделяется стеклофаза, состав которой способствует образованию $\text{Ag}[\text{Na1}]$ и выделению его в виде микрокристаллов. Именно к этому сводится роль ликвации в натриевоборосиликатном стекле с образованием натриевоборатной составляющей, в которой происходит образование $\text{Ag}[\text{Na1}]$.

С другой стороны, микроликвация, как и в любом случае направленной кристаллизации, способствует выделению микрокристаллов $\text{Ag}[\text{Na1}]$ в результате создания дополнительных поверхностей раздела. Однако, если в стекле возможна гомогенная кристаллизация $\text{Ag}[\text{Na1}]$, то в этом случае нет необходимости в расслоении стекла. В то же время, если образующиеся при микрорасслоении обе стеклофазы не отвечают условиям образования светочувствительных микрокристаллов, то несмотря на наличие ликвации, добиться фотохромного

эффекта на таком стекле без дополнительного воздействия не представляется возможным [99].

Выводы. В результате анализа литературных данных теоретически обосновано получение новых прозрачных стеклокристаллических материалов с фотохромными свойствами на основе системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ в микроликвационной области. Достаточно обоснованы структурные особенности алюмоборатных стекол, связь между структурными изменениями и физико-химическими свойствами фторсодержащих боралюминатных стекол. Представлены составы и методы синтеза, имеющих практическое значение фотохромных стекол.

В литературных источниках не были найдены данные об исследованиях области стеклообразования фторсодержащих алюмоборатных систем и строения стекол, содержащих фториды щелочных металлов.

В данной работе приведены исследования стеклообразования, диаграммы состояния в этой области, физико-химические свойства и технология синтеза стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ с целью разработки новых составов легкоплавких фотохромных стекол и стеклокристаллических материалов с низким ТКЛР и высокой микротвердостью. Кроме практических задач большой научный интерес представляет изучение влияния иона фтора на свойства новых составов стекол, его влияние на процессы стеклообразования, образования оксифторидных структурных группировок и их внедрения в анионный каркас стекла. Выявить роль микроликвационной структуры в образовании фотохромного эффекта в стеклах при наличии активатора.

ГЛАВА 2.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1 СИНТЕЗ СТЕКОЛ, ИЗУЧЕНИЕ ОБЛАСТЕЙ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ

Синтез стекол является основным процессом в производстве всех технических стекол, который в значительной мере определяет его оптические, механические параметры. Процесс варки фторсодержащих стекол осложняется высокой агрессивностью расплавов и улетучиванием компонентов, особенно борного ангидрида и фтора. Известно, что в процессе варки стекла компоненты смеси сырьевых материалов претерпевают целый ряд физико-химических изменений [100]. В первой стадии процесса варки стекол преобладают физические процессы с повышением температуры: это удаление влаги, плавление отдельных компонентов, растворение твердых частиц и образование расплава, полиморфные преобразования, и т.д., а также улетучивание продуктов взаимодействия компонентов. Из-за высокого улетучивания бора и фторсодержащих компонентов в практике затрудняется получение гомогенных стекол. Известно, что при взаимодействии фторидов с оксидами могут образоваться как боросиликаты, так и легколетучие соединения (HF , BF_3 и др) [101].

В связи с разработкой новых технических стекол, какими являются фотохромные стекла, содержащие легколетучие галогениды тяжелых металлов, возникает необходимость контролировать содержание летучих компонентов и одновременно корректировать состав стеклообразующего расплава. В то же время, следует при синтезе легкоплавких стекол правильно выбирать температурно-временной режим варки стекол, так как увеличение температуры варки может привести к потере серебра, меди и галоидов. Известно, что за счет летучести промышленные фотохромные стекла теряют от 25-30% серебра. [97] Учитывая низкие значения температуры ликвидуса литийборатных стекол, стекла варились на

200°C выше температуры ликвидуса состава шихты и для равных составов температура варки изменялась от 900-1350°C. Как показали наши исследования, потери серебра и галоидов в процессе варки уменьшаются, если стекломасса остывает в течении 30-45 мин. При таких условиях уменьшаются не только потери активатора и сенсibilизатора, но и количества основных компонентов стекла (В, LiF).

В качестве сырьевых материалов использовались реактивы H_3BO_3 , Al_2O_3 , LiF марок “ХЧ” и “ОСЧ”.

После спекания продукт контролировался ИК спектроскопическим и рентгенофазовым анализами.

Компоненты были взвешены на технических весах ВЛКТ-500 с точностью 0.01г, тщательно перемешаны и засыпаны в платиновые тигли. Развар шихты производили при температуре варки стекла без досыпки, что является достаточным средством для устранения шихтовых свилей и усреднения или гомогенизации стекломассы.

Потери массы расплава стекла определялись по разнице весов шихты, загружаемой в платиновый тигель из расчета на 50г стекла. Тигель после изотермической выдержки охлаждался на воздухе и взвешивался на весах ВЛКТ-500. Летучесть расплава стекла оценивали в процентах, как отношение потерь на улетучивание к весу шихты.

Стеклообразование в изученных системах определялось визуально, а также бинокулярным микроскопом БМП, отливкой 15-20г расплава на холодную металлическую плиту, со скоростью охлаждения расплава $\approx 10K.c^{-1}$. Кристаллизовавшиеся поверхностно в виде корки или пленки составы стекол относились к границе стеклообразования. Кристаллизационная способность стекол определялась методом ДТА. Для количественной оценки кристаллизационной способности (КС) стекол был принят температурный интервал кристаллизации $\Delta T_{кр.} = T_{втк} - T_{нтк}$ ($T_{втк}$ - верхняя температура кристаллизации, $T_{нтк}$ - нижняя температура кристаллизации), определяемый по кривым ДТА порошков стекол, а также теплота перехода (H) процесса кристаллизации стекла.

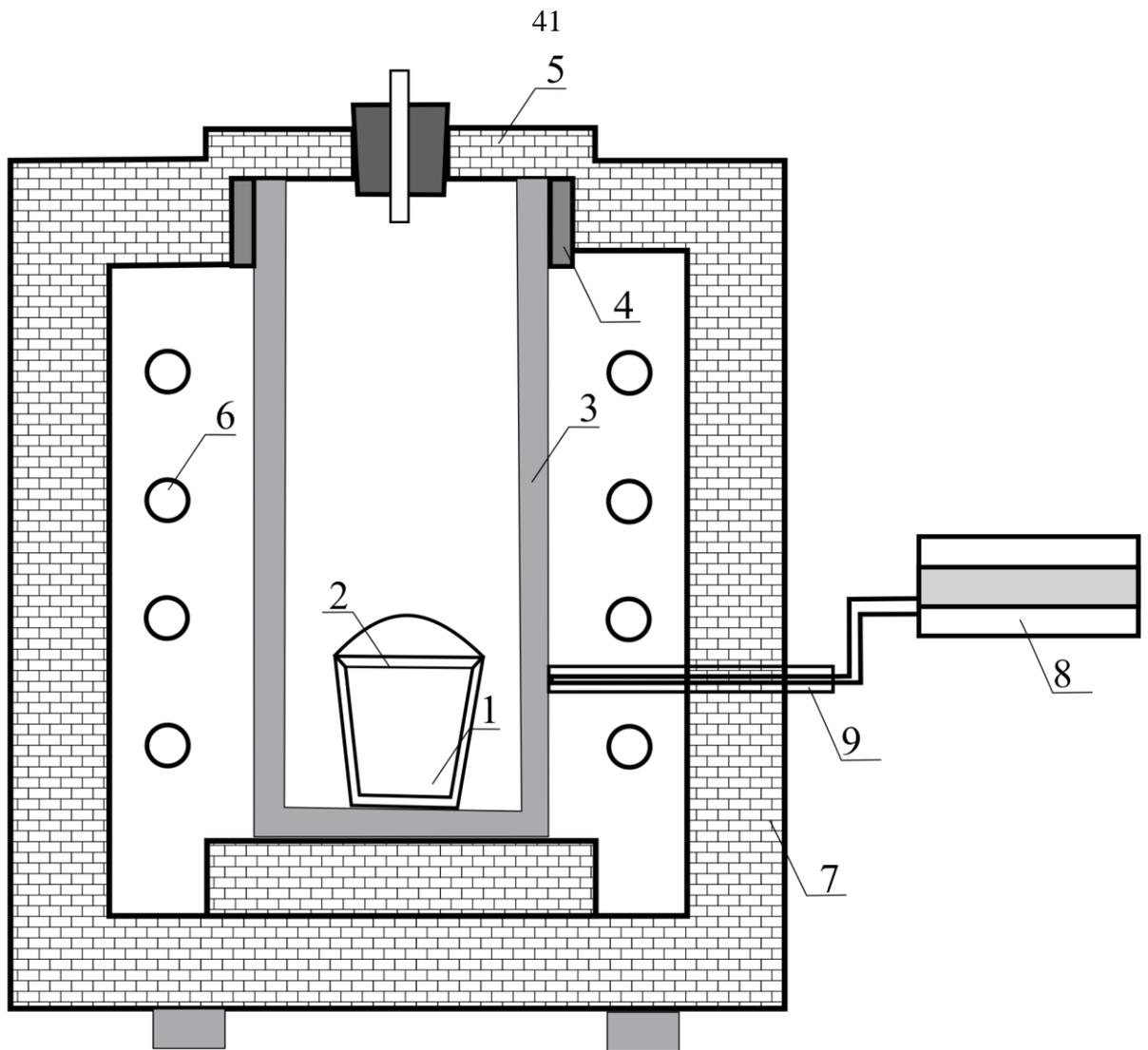


Рис. 2.1. Схема печи для синтеза стекол:

1- расплав стекла; 2- платиновый тигель; 3- кварцевый стакан; 4- огнеупорная изоляция; 5- крышка печи; 6- нагреватель; 7- электрическая печь; 8- милливольтметр с терморегулятором; 9- термопара.

Для обработки данных ДТА стекол использовано уравнение $\Delta H = K \cdot S / m$, где K – калибровочный коэффициент, S – площадь кривой пика ДТА образца $= \int_{t_1}^{t_2} \Delta T \cdot dt$, T – дифференциальная температура, t_1 и t_2 – начало и конец кристаллизации, m – масса образца. Погрешность измерений из-за изменения хода базовой линии и температурного интервала кристаллизации составила $\pm 6\%$. [102]

Таблица 1.

Данные химического анализа стекол

Состав стекала	В ₂ O ₃ - 80 моль %		В ₂ O ₃ - 60 моль %		В ₂ O ₃ - 70 моль %		В ₂ O ₃ - 50 моль %	
	Al ₂ O ₃ -10 моль %		Al ₂ O ₃ -20 моль %		Al ₂ O ₃ -20 моль %		Al ₂ O ₃ -30 моль %	
	LiF-10 моль %		LiF-20 моль %		LiF-10 моль %		LiF-20 моль %	
	По синтезу, масс.%	По анализу, масс.%	По синтезу, масс.%	По анализу, масс.%	По синтезу, масс.%	По анализу, масс.%	По синтезу, масс.%	По анализу, масс.%
B ₂ O ₃	80.46	72.36	61.26	55.13	67.18	60.46	48.74	43.87
Li ₂ O	2.19	1.995	3.23	3.065	2.07	1.97	3.08	2.927
Al ₂ O ₃	14.71	23.45	29.92	36.77	28.13	35.48	42.86	51.06
F	2.74	2.19	5.58	5.032	2.62	2.096	5.32	4.26
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

2.2. МЕТОДИКА СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТЕКОЛ

Спектральными методами исследовались, как исходные стекла, так и продукты их кристаллизации. ИК спектры поглощения стекол и продукты их кристаллизации снимали на спектрофотометре UR-20. Предварительно исследованные стекла кристаллизовали температурным эффектом по данным ДТА 60 мин и соответственно снимали спектры. Образцы получали путем вакуумного прессования 4гр навески стекла с 700 мг KBr. Скорость сканирования- 64 см⁻¹/мин, для стекол, а для закристаллизованных стекол - 160 см⁻¹/мин 400-1500 см⁻¹.

Рентгенографическое исследования продуктов кристаллизации стекол, а также закристаллизованных приграничных расплавов проводилось по порошковому методу на дифрактометре URD-63 с медным излучением (CuK), $\lambda=1.542\text{\AA}$, с никелиевым фильтром. Скорость съемки составляла 2 град./мин.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный химический анализ проводился на сканирующем микроскопе (SEM) VEGA TS 5130MM. Микроаналитическая система INCA Energy 300. Угол выхода рентгеновского излучения 45°, увеличение: 200x-1000x. Вакуум: 5×10^{-5} тор. Стекланные образцы приклеивались серебряной пастой к алюминиевому держателю и были установлены в вакуумную камеру микроскопа. Металлизация поверхности образцов производилась методом вакуумного напыления углерода.

Электронномикроскопическое исследование стекол проводилось на электронном микроскопе УМВ-100К методом угольно-платиновых реплик со свежих сколов образцов при увеличении $\times 17200$.

Светопропускание, поглощение и фотохромные свойства: скорость потемнения и просветления, величина оптической плотности определялась на спектрофотометре СФ-26 на плоско-параллельных полированных образцах. В качестве источника активирующего излучения применялась ртутная лампа ДРШ-250 (мощность - 300Вт) Для характеристики прозрачности стекол наряду с пропусканием T , была рассчитана оптическая плотность стекла

$$D = -\ln T$$

Дериватографические исследования характеристических температур стекол, термических эффектов кристаллизации и плавления, температуры ликвидуса системы $V_2O_3-Al_2O_3-LiF$ проводились на венгерском дериватографе Q-1500, в платиновом тигле. Скорость нагрева шихт составляла 10-15°C, а скорость нагрева порошков составляла – 10-20°/мин. Эталонном служил прокаленный при 1200°C Al_2O_3 .

2.3. МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СТЕКЛА

В стеклообразных системах при синтезе и химическом взаимодействии компонентов образуются новые группировки, отличные от группировок исходных материалов, и следовательно, некоторые физико-химические свойства стекол не

подчиняются закону аддитивности и, следовательно, по отклонению свойств стекол от аддитивности можно судить о структурных изменениях, в зависимости от структурных изменений стекла. Для исключения во время охлаждения расплавов стекол влияния скорости охлаждения и замораживании структурных группировок образцы стекол были отожжены в электрической муфельной печи

Для идеальных систем плотность является линейной функцией объемных долей компонентов. Плотность стекол (d) определялась методом гидростатического взвешивания полированных образцов в дистиллированной воде. Воспроизводимость результатов различных варок составляла $\pm 3 \cdot 10^{-3}$ г/см³.

Расчет плотности выполняли по формуле:

$$d = \frac{G_B \cdot d_w}{G_B - (G_w - G_{np})} \text{ г/см}^3, \text{ где}$$

G_B – масса образца на воздухе, G_w – масса образца в дистиллированной воде,

G_{np} – масса проволочного каркаса, d_w – плотность дистиллированной воды.

Контроль температуры воды осуществлялся с точностью $\pm 0.05^\circ\text{C}$.

Молярный объем стекла равен отношению молярной массы стекла на его плотность. Так как M_i стекла зависит от способа расчета состава, то молярный объем является условной величиной. В нашей работе все составы стекол переведены в молярные соотношения [103]. Такой способ выражения состава стекла позволяет сравнивать свойства оксидов в свободном кристаллическом или стеклообразном виде со свойствами тех же оксидов в многокомпонентных стеклах. Молярный объем стекла рассчитывался по формуле:

$$V_{cc} = \frac{M}{d} = \frac{\sum M_i j_i}{d} \text{ (м}^3\text{/моль), где}$$

M_i – молярные массы компонентов; j_i – содержание этих компонентов в стекле в мольных долях; d – плотность стекла (кг/м³).

Для количественной оценки расширения стекла служит температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР). В результате измерения можно найти

лишь средний коэффициент линейного расширения стекла. Истинный ТКЛР определяется формулой $\alpha = \Delta l / \Delta t \cdot l$ [104].

ТКЛР стекол и стеклокристаллических материалов измерялся на кварцевом dilatометре ДКВ-4 в динамическом режиме при скорости нагрева 3-5°/мин. Точность измерений в интервале температур 20°-300°С составляла $\pm 3 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, а dilatометрической температуры стеклования (t_g) = $\pm 7 \div 10^\circ \text{C}$. Измерялись отожженные образцы длиной ≈ 50.0 мм и шириной 5 мм.

Из зависимости относительного удлинения образца ($\Delta l/l$) от температуры ($t^\circ\text{C}$) ТКЛР рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{l_t - l_0}{t - t_0} + \alpha_{\text{кв}}, \text{ град.}^{-1}, \text{ где}$$

t_0 и t – температура начальная и верхней границы, l_0 и l_t – линейные размеры образца при t_0 и t , $\alpha_{\text{кв}}$ – ТКЛР кварцевого стекла в интервале температур $t_0 - t$.

Микротвердость стекол определялась методом вдавливания пирамиды Виккерса на приборе ПМТ-3. Прибор тарировался по кристаллу каменной соли; цена деления окуляра-0.31 мин. Расчет микротвердости проводился по формуле:

$$H = \frac{1854 \cdot P}{d\mu^2}, \text{ МН/м}^2, \text{ где}$$

P -нагрузка в г; $d\mu = 0.31d$; d -длина диагонали отпечатка в делениях окуляра.

Экспериментально выбранная величина нагрузки составляла 0.05 кг и 0.1 кг, что дало возможность увеличить точность измерения до аппаратурной погрешности: 200-250 МН/м².

В зависимости от состава стекла температурная зависимость вязкости более или менее резкая. Чем длиннее температурный интервал вязкости от $10 \cdot 10^3$ Па сек, тем «длиннее» считается стекло. Т.е. шире температурный интервал варки, осветления, выработки [105].

В работе измерена вязкость стекол в области температур размягчения и обжига методом вдавливания на вискозиметре ПФ-41 конструкции В.Т. Славянского [106]. Точность определения температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$, время термостатирования -30 мин.

Образцы – отоженные, тонко шлифованные, плоско-параллельные диски диаметром 30 и толщиной 5-7мм. Использовался индентор диаметром 1мм, при постоянной нагрузке 3500г. Вязкость стекол определялась из градуировочного уравнения:

$$\lg \eta = 8.55 + \lg \tau_{100},$$

где τ_{100} - время вдавливания индентора, наблюдаемое на 100 делений шкалы окуляр-микрометра (сек.).

Воспроизводимость результатов измерения вязкости составляла $\pm 0.07 \lg \eta$.

Энергия, которая требуется для смещения атомов, является свободной энергией активации E_{η}^0 (кДж/моль), и с ростом температуры она уменьшается. Зависимость свободной энергии активации от температуры характеризуется ее производной по температуре и называется энтропией активации S_{η}^0 (кДж/моль.град). При переходе к твердому состоянию E_{η}^0 и S_{η}^0 возрастают. Следует отметить, что при вязкости 10^{15} Па.с E_{η}^0 приближается к энергии разрыва химических связей [107].

Энергетические параметры вязкого течения: в интервале 10^8 - 10^{15} Па.с определялись, согласно, по уравнениям:

$$E_{\eta}^0 = 4.57 \cdot T(\lg \eta - B); \quad S_{\eta}^* = -\frac{dE}{dt}.$$

Значение предэкспоненциального множителя В принималось равным (-3.5).

ГЛАВА 3.

3.1. СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ

$B_2O_3-Al_2O_3-LiF$

Электронное возбуждение стекол, как неравновесных систем с высокой концентрацией замороженных дефектов, может привести к протеканию в них фотохимических реакций, которые способны вызывать необратимые или обратимые изменения структуры и свойств стекол.

К эффектам такого рода относятся явления окрашивания стекла под действием активирующего излучения определенных длин волн, а после прекращения излучения-обесцвечивающиеся. В отличие от обычных видов стекол, фотохромные стекла характеризуются метастабильными центрами окрашивания. Практический интерес представляют стекла, которые быстро темнеют и быстро восстанавливают свою прозрачность (светозащитные пластины, модуляторы света, стекла для оптической записи информации и т.д). Фотохромные стекла с широковарьируемыми свойствами получают при введении галогенидов серебра, меди, кадмия, а также при определенных комбинациях редкоземельных элементов.

В настоящее время более подробно исследованы фотохромные стекла на основе силикатных, боросиликатных и более сложных систем, которые отличаются тугоплавкостью и в ряде случаев низкой воспроизводимостью спектральных параметров при реверсе процесса активации стекол.

Легкоплавкостью и фотохромными свойствами отличаются также халкогенидные стекла, однако индуцированное изменение свойств в этих стеклах происходит без введения фотохромных добавок.

Как было сказано в литературном обзоре, особый интерес к фторсодержащим алюмооборотным системам, как к основе для получения фотохромных стекол, связан с микроликвационной (метастабильной) структурой стекол систем. Так как в результате фотохимических реакций при воздействии активирующего излучения –

ультрафиолетового или коротковолнового, образуются метастабильные центры смешивания [69].

Следует отметить, что выделение металлов во время фотохимической реакции, которые служат центрами кристаллизации и образуют гетерогенные микрообласти, легче выщелачиваются при кислотной обработке стекол, таким образом указывая в целом на микроликвационную структуру фотохромных стекол.

Область стеклообразования и диаграмма состояния бинарной $\text{V}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и тройной системы приведены на рисунках 3.1 и 3.2.

В бинарной системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ [108] стекла образуются от V_2O_3 до 58% LiF. В богатой V_2O_3 области системы расположена область метастабильной ликвации, которая на линии ликвидуса проявляется s-образной кривой. Для этой области также характерно образование визуально прозрачных стекол. В системе образуются два эвтектических состава с содержанием LiF 28 мол% (в области образования стекол) и LiF 65 мол% (за областью стеклообразования). В богатой LiF области системы от 78-93 мол% LiF образуется относительно широкая область стабильной ликвации с $t_{\text{кр}} = 862^\circ\text{C}$. Как видно из диаграммы состояния системы, образуется одно инконгруэнтно плавящееся соединение ($t_{\text{пл}} = 840$) состава $\text{LiB}_2\text{O}_3\text{F}$. Отсутствие стеклообразования при концентрации LiF при 65% связано, как с резким увеличением кристаллизационной способности расплавов, так и с низкой вязкостью расплавов, близких к солевым системам, и в связи с этим высокой их кристаллизационной способностью. За пределом области стеклообразования из расплавов одновременно выкристаллизовываются $\text{LiB}_2\text{O}_3\text{F}$ и LiF.

Следует отметить, что в оксидной системе $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_3$ также при низком содержании Li_2O выявлена область метастабильной ликвации в системе. Однако, в области образования стекол, границы которой доходят до 44% Li_2O , образуются четыре соединения, три из которых плавятся инконгруэнтно [16]. На границе стеклообразования выделяется конгруэнтно плавящееся соединение, каркас которого строится из двух групп VO_4 и двух- VO_3 . Во фторидной системе увеличение области

образования стекол нами объясняется увеличением соотношения VO_3/VO_4 групп за счет координационных переходов $\text{VO}_4 \rightarrow \text{VO}_3$ при введении в систему LiF.

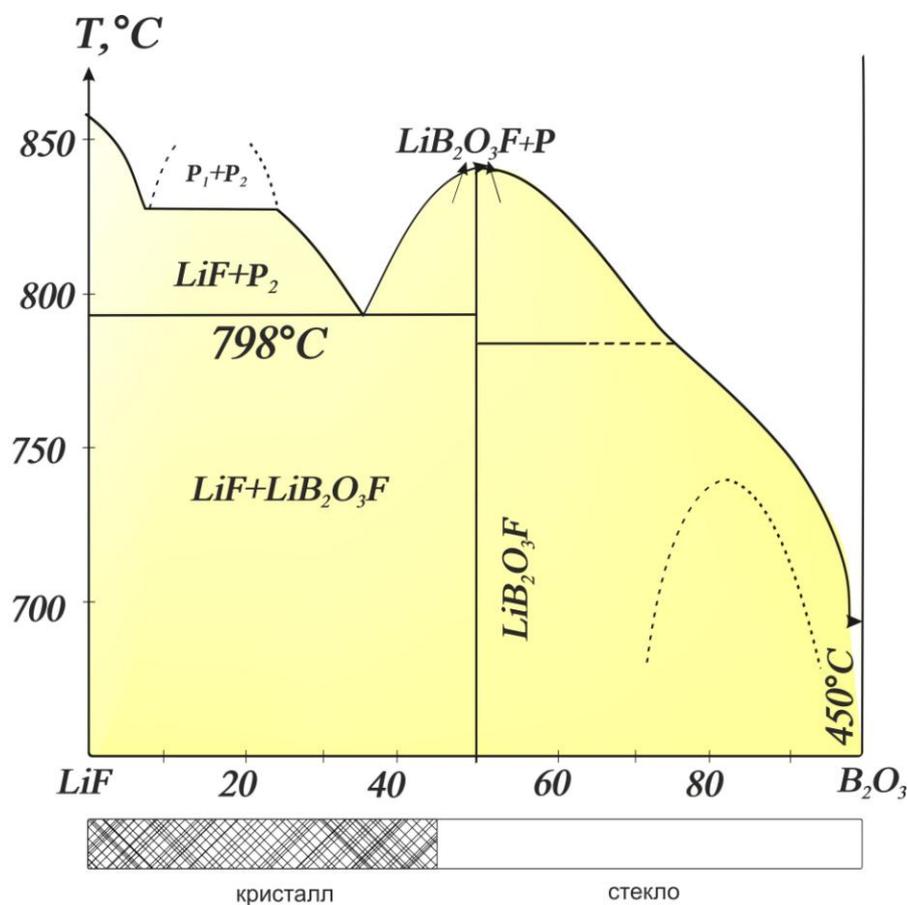


Рис. 3.1. Диаграмма состояния и область стеклообразования системы B_2O_3 -LiF

Низкие значения температуры ликвидуса в области высокого содержания B_2O_3 способствуют образованию стекол в широкой области составов. Характерно для этой системы явление повышения температуры ликвидуса при введении в исходный B_2O_3 фторид лития. Сказанное связано с координационными переходами $\text{VO}_3 \rightarrow \text{VO}_4$ при введении катиона модификатора. Следовательно, можно констатировать, что для образования стекол из расплава нужны низкие значения температуры ликвидуса при высоких значениях энергии связей элементов системы.

Как видно из приведенной диаграммы, систему можно разделить на две части, каждая из которой относится к простому эвтектическому типу. Очевидно, что

отношение прочности связи элементов системы к температуре ликвидуса больше, чем для V_2O_3 , $\text{LiV}_2\text{O}_3\text{F}$, LiF и поэтому стеклообразование будет наиболее вероятное в области близэвтектических составов, что и получено в результате наших исследований.

Температура ликвидуса в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3$, которая является стороной концентрационного треугольника изученной системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$, значительно выше, чем в бинарных $\text{V}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ системах, и отсутствие стеклообразования в этой системе объясняется несовместимостью алюминатных и боратных группировок AlO_6 , VO_3 при отсутствии оксида модификатора.

В указанной системе образуется два инконгруэнтно плавящихся соединений $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{раз}}\text{-}1035$) и $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{V}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{раз}}\text{-}1965$).

Область образования стекол и диаграмма состояния системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ в области стеклообразования приведены на рис 3.2.

Характерно то обстоятельство, что стабильная ликвация, имеющая место в бинарной системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ в области высокого содержания фторида проявляется также в тройной системе. В этой же области системы расположено поле первичной кристаллизации LiF . При содержании фторида менее 30-50 мол% в средней части области стеклообразования стабильная ликвация стекол переходит в метастабильную форму и область прозрачных стекол ограничивается образованием опалесцирующих стекол.

На диаграмме эта область обозначена пунктирными линиями. Метастабильное расслаивание, частично ограничивающее область прозрачных стекол, практически устраняется при переходе в высокоалюминатную часть системы. В области образования стекол выявлены три тройных эвтектик и поле кристаллизации нового фторсодержащего инконгруэнтно плавящегося соединения литиевого алюмобората состава $\text{LiAl}_2\text{O}_3\text{V}_2\text{O}_6\text{F}$ (температура разложения $\sim 760^\circ\text{C}$).

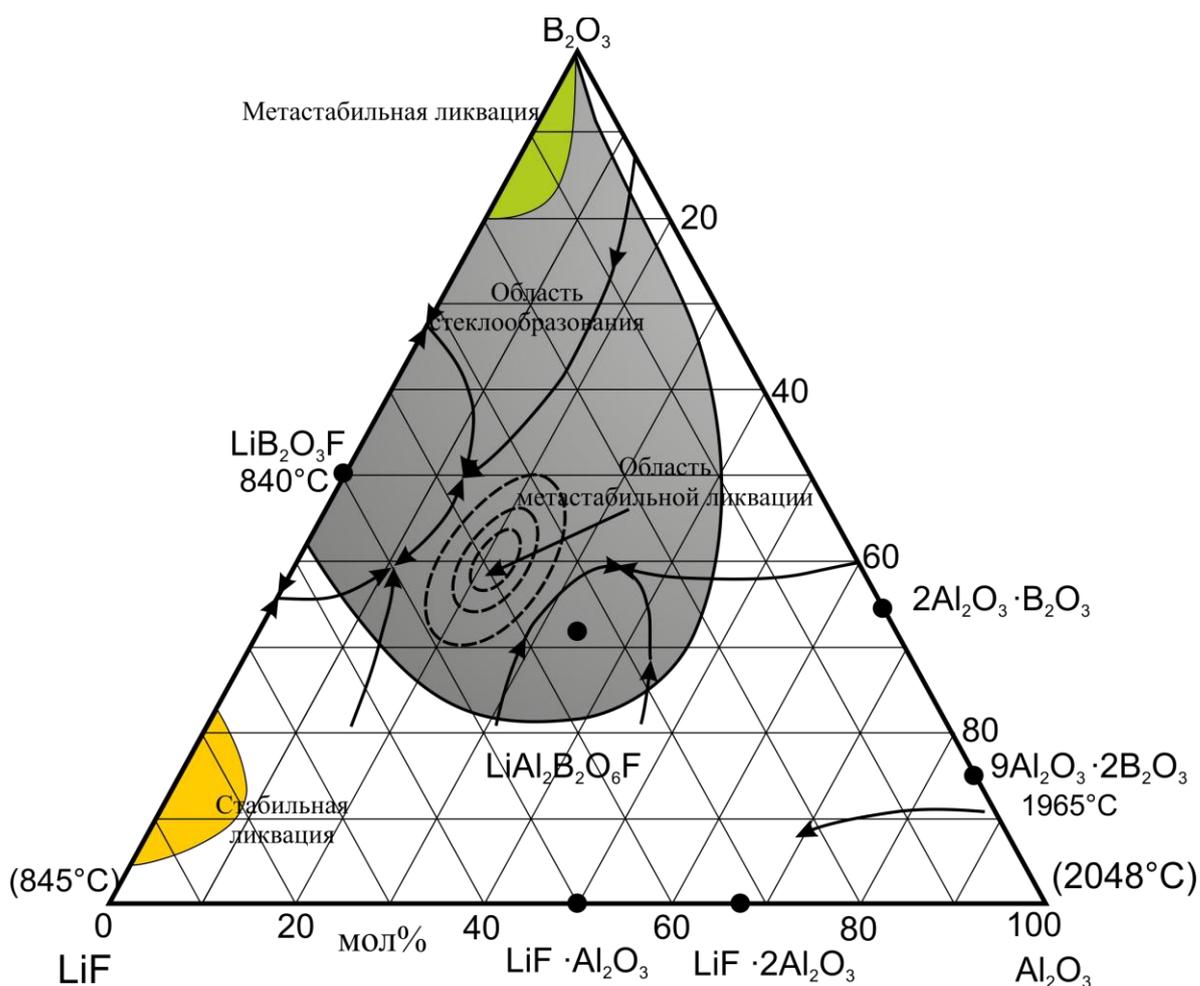
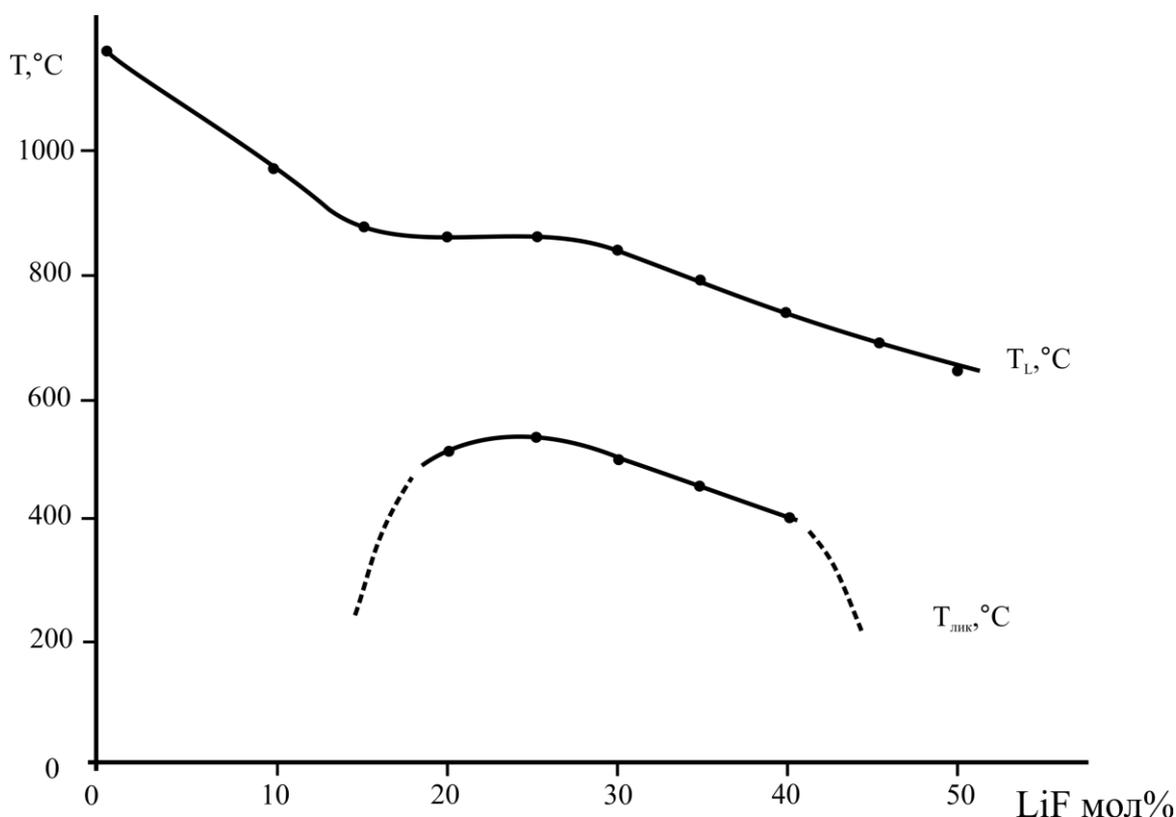


Рис.3.2. Область стеклообразования и диаграмма состояния системы B_2O_3 - Al_2O_3 - LiF

Как видно из области стеклообразования стекол, наибольшей смешиваемостью характеризуются составы, прилегающие к линии, отвечающей соотношению $Al_2O_3/LiF=1:1$. Составы, содержащие более 45 мол% Al_2O_3 при температурах синтеза $\sim 1350^\circ C$, не стеклуются из-за резкого повышения температуры ликвидуса системы. Область метастабильной ликвации определялась по значению температур образования опалесценции, и ее положение подтверждалось повторными экспериментами. При вязкости стекол порядка 10^7 Па·с (в области диламетрической температуры деформации) появление опалесценции и разделение фаз происходят при 10-15 минутной выдержке. На рис. 3.3 представлены зависимости температуры

ликвидуса (T_L) и температуры ликвации ($T_{лик}$) от состава стекол по разрезу с постоянным содержанием $Al_2O_3=20$ мол% .

Исследование свойств боралюминатных стекол, содержащих щелочной катион, показывает, что, помимо боратных $[B(O,F)_{4/2}]Me^+$ и $[BO_{3/2}]$ структурных групп в структуре могут образоваться координационно-химические комплексы состава $Me^+[Al(O,F)_{4/2}]$, где связь между литием и алюминием значительно прочнее и эти группы вместе с боратными группами могут образовать единый пространственный



каркас.

Рис 3.3 Зависимости температуры ликвидуса (T_L) и температуры ликвации ($T_{лик}$) от состава стекла

Образование заметного купола на кривой ликвидуса системы свидетельствует об ограниченной взаимной растворимости компонентов в подликвидусной температурной области. По-видимому, $Li[Al(O,F)_{4/2}]$ комплексы выступают как

самостоятельные структурные единицы, и степень их смешивания с борокислородными и фторсодержащими группами BO_3 , BO_4 , $\text{Li}[\text{BO}_{4/2}]$, $\text{Li}[\text{B}(\text{O},\text{F})_{4/2}]$, которые определяют склонность системы к ликвации.

Асимметричность купола ликвации ($T_{\text{лик}}$) свидетельствует о неодинаковой температурной зависимости взаимной растворимости компонентов. Как видно из рисунка, растворимость LiF в алюмоборате монотонно растет до 550°C , при которой она достигает максимального значения.

Узкая область прозрачных стекол в многолитиевой области системы, граничащей с областью опалесцирующих стекол, объясняется способностью ионов Li^+ образовать собственные структурные полиэдры с низким координационным числом, которые могут встраиваться в единый каркас стекла и увеличивать склонность системы к фазовому разделению. По-видимому, в присутствии щелочного иона Li^+ (0.68 \AA), обладающего большой силой поля, становится трудной реализация тетраэдрической координации, как алюминия, так и бора. Выход из этой области при увеличении концентрации Al_2O_3 до 28-30 % устраняет метастабильную ликвацию, и образуются визуально прозрачные стекла. Данное явление связывается со способностью $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$ групп, при относительно низких содержаниях LiF , образовывать с группами $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ и BO_3 единый пространственный каркас. При этом катионы Li^+ локализуются вблизи тетраэдров $[\text{B}(\text{O},\text{F})_{4/2}]\text{Li}^+$ и $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_{4/2}]\text{Li}^+$, компенсируя их отрицательный заряд.

Таким образом, своеобразное полимеризующее действие модификатора объясняется образованием $[\text{BO}_3\text{F}]$ и $[\text{AlO}_3\text{F}]$ тетраэдров за счет sp^3 -гибридизации атомов и расположением катионов металлов вблизи этих тетраэдров, компенсирующих их отрицательный заряд [109]. Однозначно показано, что в четырехкоординированном состоянии алюминий выступает в роли стеклообразователя, а в шестикоординированном - является модификатором. Учитывая то обстоятельство, что чем ближе отношение радиусов ионов (B^{3+} , Al^{3+}) и O^{2-} к величинам, характерным для соответствующих конфигураций групп, рассматриваемых в кристаллохимии (для тетраэдрических групп $0,225 \div 0,414$), тем

вероятнее и предпочтительнее образование в структуре боратного стекла алюминий - кислородных тетраэдров [83]. Таким образом, можно предположить, что в присутствии катиона модификатора ионы алюминия входят в каркас стекла преимущественно в виде групп $[AlO_4]^-$ и увеличение концентрации Al_2O_3 в стекле должно сопровождаться координационными переходами $[BO_4] \rightarrow [BO_3]$. Следовательно, отсутствие или прекращение стеклообразования при охлаждении алюмоборатного расплава следует рассматривать как проявление несовместимости BO_3 , $Al(O_3F)$, AlO_6 групп при низкой концентрации $B(O_3F)$ тетраэдров. Более высокое содержание Al_2O_3 на границе области стеклообразования наблюдается по разрезу Al_2O_3 45 мол% =const и основной кристаллической фазой в этой области ниже температуры $T=1030^\circ C$, помимо $LiAl_2B_2O_6F$ является $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$. Соединение $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ образуется при разложении $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$, и его структура, по видимому, строится из изолированных борокислородных треугольников наподобие искусственного минерала еремеевита ($AlBO_3$)[55].

Таким образом, из сказанного следует, что в концентрационном треугольнике граница области стеклообразования в системе $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ при максимальных значениях может достигать линии эквимолекулярного соотношения $Al_2O_3/LiF=1$.

В [89] приводятся данные о соединении $4Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, полученном обработкой смеси $AlF_3+Na_2O \cdot B_2O_3+B_2O_3$ при $1400^\circ C$, причем оно не претерпевает никаких превращений вплоть до $1550^\circ C$.

В работе [42] подтверждено существование соединения $4Al_2O_3 \cdot B_2O_3$, при изучении системы $B_2O_3-Al_2O_3$. В системе при температуре $1700^\circ C$ выявлен процесс резорбции: исчезновение жидкой фазы и образование инконгруэнтно плавящегося твердого соединения.

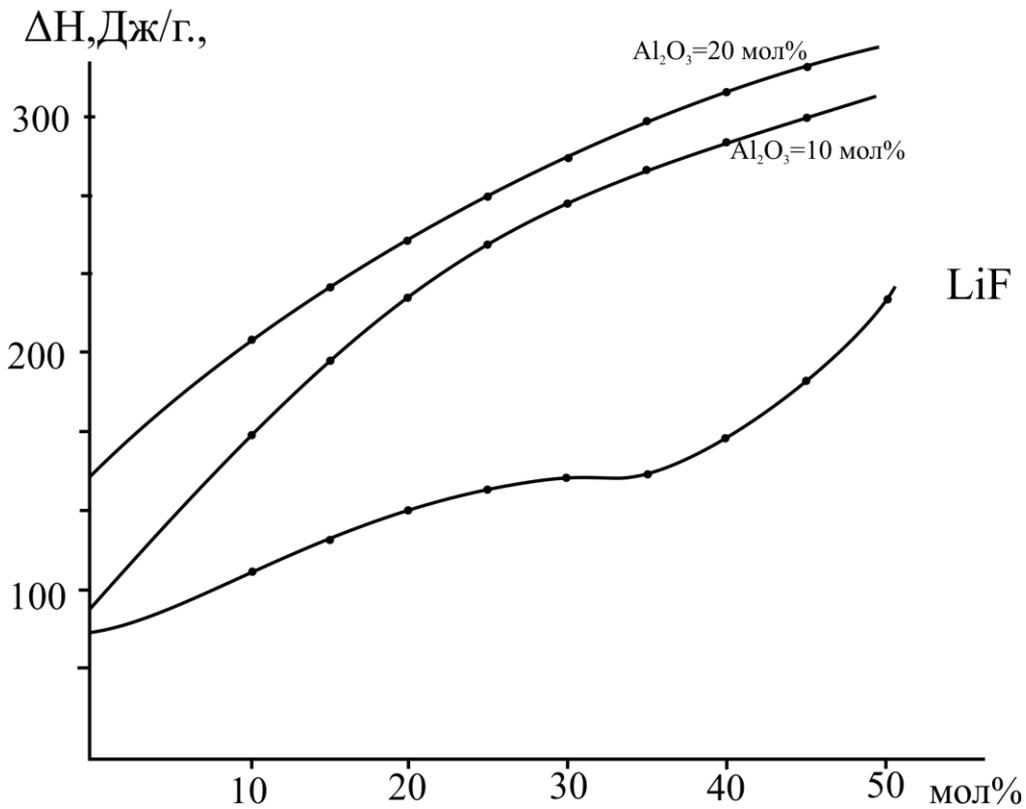
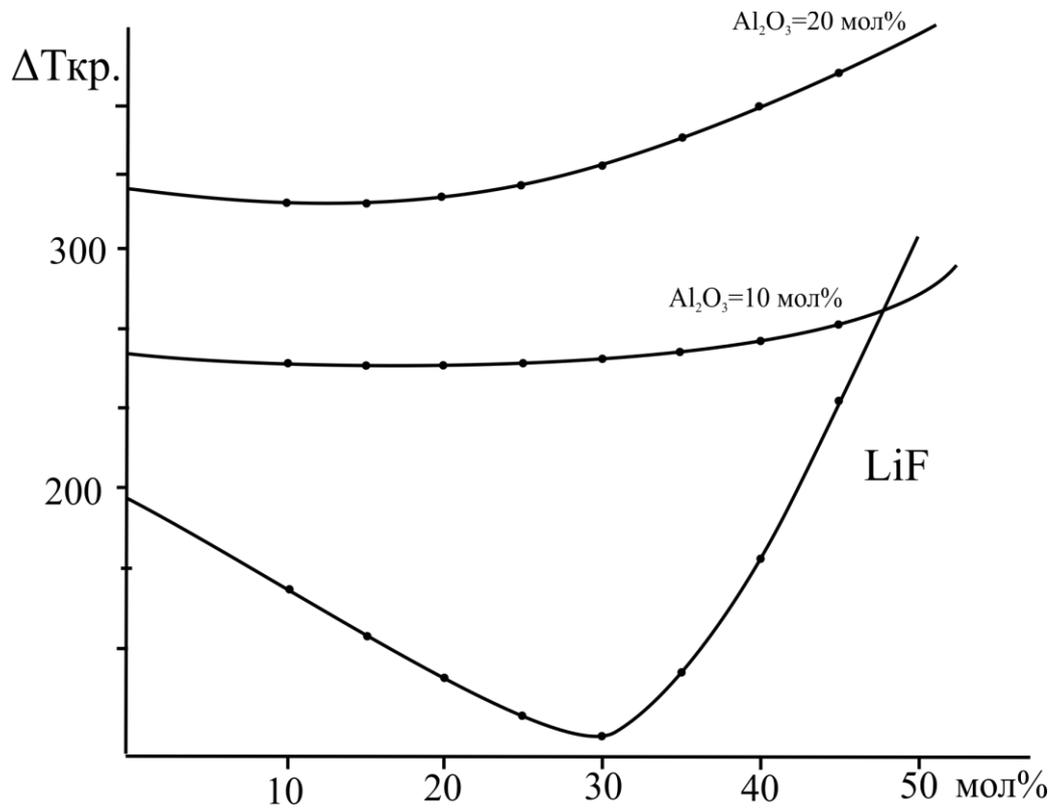
Бораты алюминия с соотношениями 3:1, 1:1 и 3:4 $Al_2O_3:B_2O_3$ получены только путем гидротермального синтеза.

3.2. КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СТЕКОЛ

Исследования показали, что несмешиваемость фаз в бинарной и тройной системах во многом ограничивает область стеклообразования. Выявлено, что склонность к кристаллизации расплава не является простой функцией расплава и тесно связана с диаграммой системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$. Известно, что склонность к кристаллизации, как расплавов, так и стекол, по мере приближения к стехиометрическому соединению, резко повышается. А ближе к эвтектическим составам устойчивость стекол к фазовому разделению уменьшается.

Анализ термограмм стекол показывает, что данные по измерению температуры ликвидуса от содержания фторидов и оксида алюминия во многом коррелирует со значениями температурного интервала кристаллизации стекол ($\Delta T_{кр}$). При изучении процесса кристаллизации, в зависимости от удельной поверхности (степени измельчения стекла), выявлено некоторое смещение температурных эффектов в сторону более низких температур, хотя в целом температурный интервал и теплота перехода (ΔH) процесса кристаллизации изменяются незначительно. На рис.3.4 представлены зависимости температурного интервала и теплоты кристаллизации стекол по разрезам $Al_2O_3=10\text{мол}\%$ и $Al_2O_3=20\text{мол}\%$ и бинарной системы B_2O_3-LiF .

Для бинарной системы с фторидом лития можно отметить следующее: несмотря на снижение температурного интервала кристаллизации при содержании 20-40 мол% LiF на термограммах ДТА наблюдается увеличение числа выделявшихся фаз и усиление интенсивности экзоэффектов. Максимальное выделение теплоты кристаллизации при фазовом разделении стекла, содержащего 40-50 мол% LiF, достигающих до $\sim 350\text{Дж/г}$. Увеличение числа фаз не проявившихся на диаграмме состояния бинарной системы B_2O_3-LiF в виде температурных максимумов, по видимому, связано с процессами частичной резорбции в расплаве ранее выделившиеся кристаллические фазы с образованием соединений, существующих в оксидной системе $B_2O_3-Li_2O$.



3.4 Зависимости температурного интервала ($\Delta T_{кр.}$) и теплоты кристаллизации (ΔH) стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ по разрезам $Al_2O_3=10$ мол% и $Al_2O_3=20$ мол% и системы B_2O_3-LiF

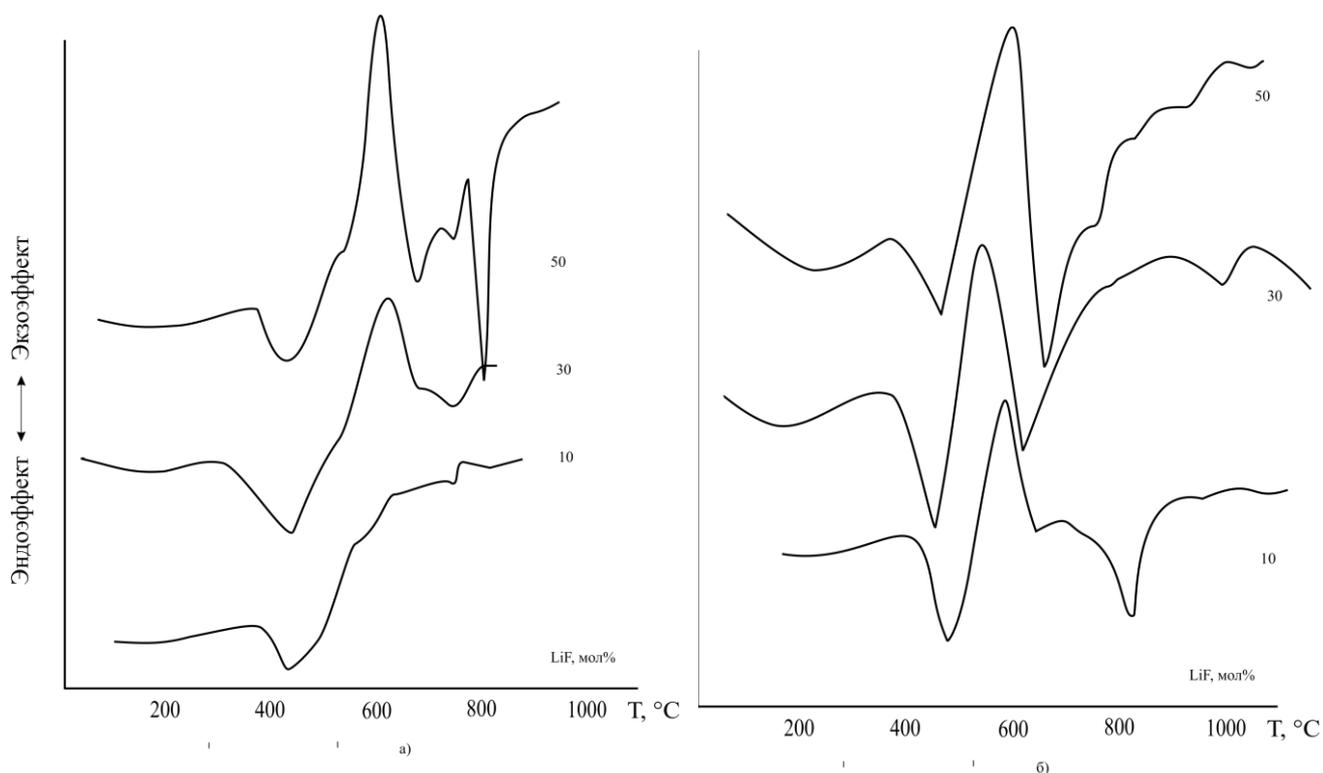


Рис 3.5 Термограммы ДТА стекол ситемы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ по разрезам

а) $Al_2O_3=10\text{мол}\%$, б) $Al_2O_3=20\text{мол}\%$,

Об этом также свидетельствуют результаты рентгенофазового анализа продуктов принудительной кристаллизации трехкомпонентных стекол термообработанных при температурах экзоэффектов (таблица 3.1).

Экзоэффекты стекол, содержащих 40-60 мол% LiF (рисунок 3.5), представляют собой ярко выраженные узкие контуры с большой высотой, свидетельствующие о повышенной кристаллизационной способности высокофторидных стекол.

Как показали РФА закристаллизованных стекол, содержащих LiF до 25 мол%, фторид не влияет на природу кристаллической фазы и в этой области выделяется $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$. (рисунок 3.6) Т.е, LiF до определенной концентрации играет роль инициатора кристаллизации, облегчая возникновение зародыша алюмобората и способствуя сравнительно интенсивному протеканию процесса фазового разделения.

На термограммах это проявляется усилением интенсивности пиков экзоэффектов при температурах 755-785° С.

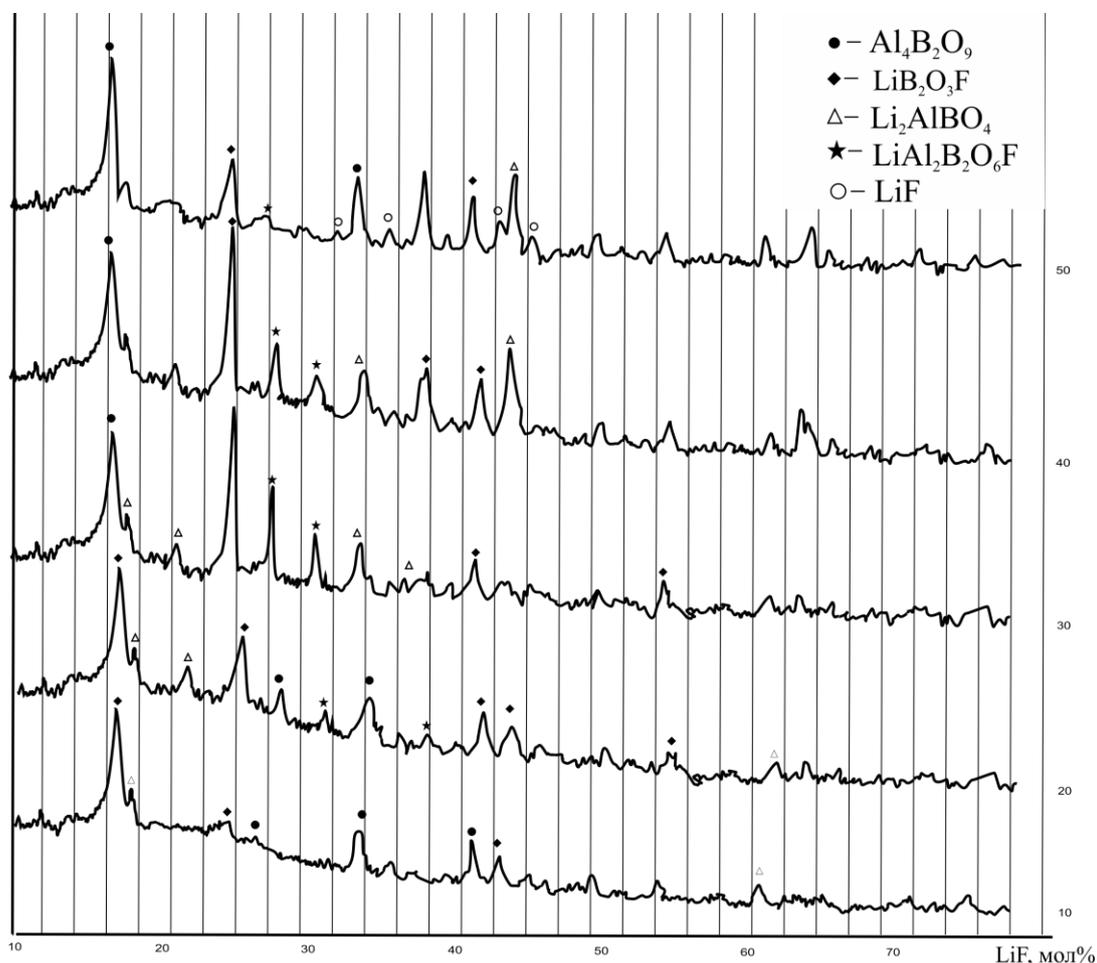


Рис 3.6 Результаты рентгенофазового анализа стекол B_2O_3 - Al_2O_3 - LiF по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ мол%

Второй исследованный разрез попадает в область подликвидусной (метастабильной) ликвации, и большое значение здесь имеет при кристаллизации стекол распределение компонентов при фазовом разделении. Как видно из кривых ДТА стекол, увеличение концентрации фторида усиливает фазовое разделение и смещает температурные максимумы экзоэффектов в область низких температур. Учитывая то обстоятельство, что фазовое разделение в ликвирующих стеклах происходит при высоких вязкостях, то заметно меняется также характер фазового

разделения при начальной стадии. Как было показано структурными исследованиями, для исследованной системы характерна капельная ликвация, и непрерывная кристаллическая структура может образоваться только при высоких температурах. Этим можно объяснить относительно высокие температуры экзоэффектов в области метастабильной ликвации (содержание LiF меняется 30-50 мол%) и ступенчатость фазового разделения стекол.

Как и следовало ожидать, низкофторидные области составов выделяются преимущественно $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ с $\text{LiB}_2\text{O}_3\text{F}$, а в области метастабильной ликвации превалирует соединение $\text{LiB}_2\text{O}_3\text{F}$ с $\text{LiAl}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$. На границе стеклообразования выделяется также LiF. Приведенные зависимости (рис 3.4) указывают на высокие значения ΔT и ΔH , связанные с низкой величиной активационного барьера кристаллизации ($\Delta T=400^\circ\text{C}$, $\Delta H \sim 250 \text{ Дж/г}$).

Были также исследованы фазовые разделения в градиентной печи, при постоянном градиенте температуры, т.к. в этих условиях наиболее полно устанавливается равновесие между первичной кристаллической фазой и расплавом стекла. В этом случае наиболее четко проявляется граница между первичной и вторичной кристаллическими фазами. Таким образом, увеличение LiF в бинарной системе, и по разрезу 10мол%, и 20мол% Al_2O_3 , усиливает кристаллизацию стекол в узкой температурной области, т.е. уменьшается температурный интервал кристаллизации. Процесс кристаллизации стекла при непрерывном нагреве без термостатирования носит незавершенный характер, однако термические эффекты, связанные с выделением, трансформацией или плавлением кристаллических фаз, дают возможность определить температуры термостатирования с целью завершения и определения выделившихся фаз.

В таблице 3.1 приведены продукты кристаллизации стекол, термообработанных при максимумах экзоэффектов ДТА и их рентгенометрические характеристики.

Как видно из приведенных таблиц при содержании, начиная с 10% LiF, в продуктах кристаллизации, помимо алюмобората, выделяется фторалюмобораты, а

при 50% и более концентрациях фторида выделяется фторид лития. Следовательно, можно утверждать, что в структуре стекла фтор находится в структурно не эквивалентных позициях, и ионы фтора локализуются как в координационном окружении модификатора, так и в каркасообразующих анионных группах бора и алюминия.

Таблица 3.1

Продукты кристаллизации стекол систем
B₂O₃-Al₂O₃-LiF и их рентгеновские характеристики

Состав, мол. %	Кристалли- ческие фазы	d, Å				I/I ₀ , %			
B ₂ O ₃ -80 LiF-20	B ₂ O ₃	3.05	7.59	2.23	2.909	100	90	90	60
		3.66	1.92	2.46	2.792	100	90	80	90
	LiB ₂ O ₃ F	3.2	1.55	3.215	3.174	100	80	70	90
B ₂ O ₃ -60 LiF-40	B ₂ O ₃	3.6	2.25	1.23	1.92	100	80	80	90
	LiB ₂ O ₃ F	3.32	1.81	1.40	2.25	100	80	70	60
B ₂ O ₃ -40 LiF-60	LiB ₂ O ₃ F	2.16	5.30	1.47	2.25	100	70	70	70
	LiF	2.45	2.32	1.48	1.55	100	60	60	60

Состав, мол. %	Кристалличе- ские фазы	d, Å				I/I ₀ , %			
B ₂ O ₃ -70 Al ₂ O ₃ -10 LiF-20	B ₂ O ₃	3.6	2.99	2.14	1.77	100	100	100	100
	LiB ₂ O ₃ F	3.32	3.20	2.85	2.79	100	90	90	80
	LiAl ₂ B ₂ O ₆ F	3.30	3.21	2.91	2.64	100	80	80	70
B ₂ O ₃ -50 Al ₂ O ₃ -10 LiF-40	LiB ₂ O ₃ F	2.06	1.98	2.15	2.64	100	100	100	100
	Li ₂ Al ₂ B ₂ O ₆ F	3.30	3.21	2.89	2.06	100	90	90	70

B ₂ O ₃ -30	LiF	Li ₂ Al ₂ B ₂ O ₃ F	3.25	2.04	1.96	1.66	100	60	80	90
Al ₂ O ₃ -10										
LiF-60										
Граница области стеклообраз ования	LiB ₂ O ₃ F		3.35	2.33	1.88	4.18	100	100	100	100
			5.34	2.35	1.81	1.49	100	70	60	90

Состав, мол.%	Кристалли- ческие фазы	d, Å				I/I ₀ , %			
B ₂ O ₃ -70 Al ₂ O ₃ -20 LiF-10	Li ₂ AlBO ₄ 2Al ₂ O ₃ ·B ₂ O ₃ LiB ₂ O ₃ F	2.64	2.33	2.85	4.18	100	90	90	80
		2.07	1.36	1.23	1.24	100	60	70	60
		1.76	4.20	3.22	2.49	100	80	60	90
B ₂ O ₃ -50 Al ₂ O ₃ -20 LiF-30	LiB ₂ O ₃ F Li ₂ AlBO ₄ LiAl ₂ B ₂ O ₆ F	2.64	5.30	2.99	3.28	100	90	90	90
		2.35	3.66	5.02	1.78	100	82	55	35
		2.90	3.13	2.25	7.59	100	80	45	60
B ₂ O ₃ -30 Al ₂ O ₃ -20 LiF-50	LiAl ₂ B ₂ O ₆ F LiF Li ₂ AlBO ₄	1.98	2.36	2.48	1.24	100	80	60	45
		2.64	2.05	1.45	1.38	100	70	47	50
		1.49	1.23	3.66	2.78	100	90	90	70

Состав, мол.%	Кристалли- ческие фазы	d, Å				I/I ₀ , %			
B ₂ O ₃ -60	Al ₄ B ₂ O ₉	5.30	5.34	3.54	2.77	100	80	90	70

Al ₂ O ₃ -30	Li ₂ Al ₂ B ₂ O ₆ F	1.23	2.25	2.35	1.68	100	90	100	100									
LiF-10		3.05	2.41	3.47	1.85	100	80	100	100									
B ₂ O ₃ -50	LiAl ₂ B ₂ O ₆ F	1.25	3.47	2.45	3.10	100	100	100	100									
Al ₂ O ₃ -30	Li ₂ AlBO ₄	2.91	2.77	1.81	1.93	100	100	100	100									
LiF-20	Al ₄ B ₂ O ₉	2.24	4.18	2.24	5.02	100	80	65	74									
B ₂ O ₃ -30	LiAl ₂ B ₂ O ₆ F	1.54	1.99	3.21	3.36	100	100	100	100									
Al ₂ O ₃ -30										Li ₂ AlBO ₄	1.14	1.25	2.45	3.65	100	82	70	60
LiF-40																		

3.3. СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ

B₂O₃-Al₂O₃-LiF

Стеклообразные вещества, как и кристаллические, характеризуются наличием областей с ближним порядком, которые соответствуют как структурным полиэдрам кристаллических веществ, так и стеклообразным. Отсутствие трансляционной структуры стеклообразных веществ затрудняет однозначное высказывание о способах распределения ионов и структурных групп, делать выводы о ближайшем окружении атомов, способах сочленения областей ближнего порядка с использованием прямых методов исследования.

Направленный характер химических связей в стекле предопределяет существование ближнего порядка в непосредственном окружении любого атома. С увеличением расстояния быстро возрастает многообразие структурных конфигураций из-за изменения длины химических связей, валентных углов, что приводит к изменению взаимной ориентации структурных элементов. Сказанное подтверждает необходимость привлечения спектроскопических методов

исследования структуры стекол, их зависимость от состава, от температуры, охлаждения расплава, и т.д.

3.3.1. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Вследствие координационных возможностей ионов бора и алюминия, весьма интересными особенностями характеризуется фазовое разделение алюмоборатных стекол, содержащих фторид или оксид щелочного иона. Присутствие ионов Li^+ одновременно с сильными катионами B^{3+} и Al^{3+} вводит дополнительный фактор, определяющий склонность системы к фазовому разделению (частичная кристаллизация, стабильная или метастабильная ликвация). Как было сказано, наличие областей метастабильной (до 20 мол% LiF в бинарной и до 50 мол% в тройной системе) и стабильной (75-95 мол% LiF) ликваций предопределяют структурное состояние тип фазового разделения в зависимости от соотношения $\text{LiF}/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$.

Известно, что введение галогенидов активаторов приводит в целом к образованию гетерогенных стекол, т.е., к образованию двухфазовой системы, состоящей из матричного стекла и мелкодисперсной светочувствительной кристаллической фазы [110]. Следовательно, применение электронного микроскопа для изучения процессов, происходящих при термической обработке стекол, позволит получить более ясное представление о природе фазового разделения и морфологических особенностях фотохромных стекол на основе исследованных фторсодержащих литиевоалюмоборатных стекол.

На рис 3.7 а) представлена микроструктура стекла состава B_2O_3 -50 мол%, Al_2O_3 -20 мол%, LiF -30мол%, расположенного под куполом температуры ликвации при ее максимальном значении без термообработки. Видно, что исходное стекло имеет микроликвационную структуру, приобретенную в процессе охлаждения расплава.

Размеры каплеобразных областей в матричном стекле достаточно велики (0,5-1,5 мкм), на аморфную природу которых указывает отсутствие дифракционных пиков на рентгенограмме исходного стекла.

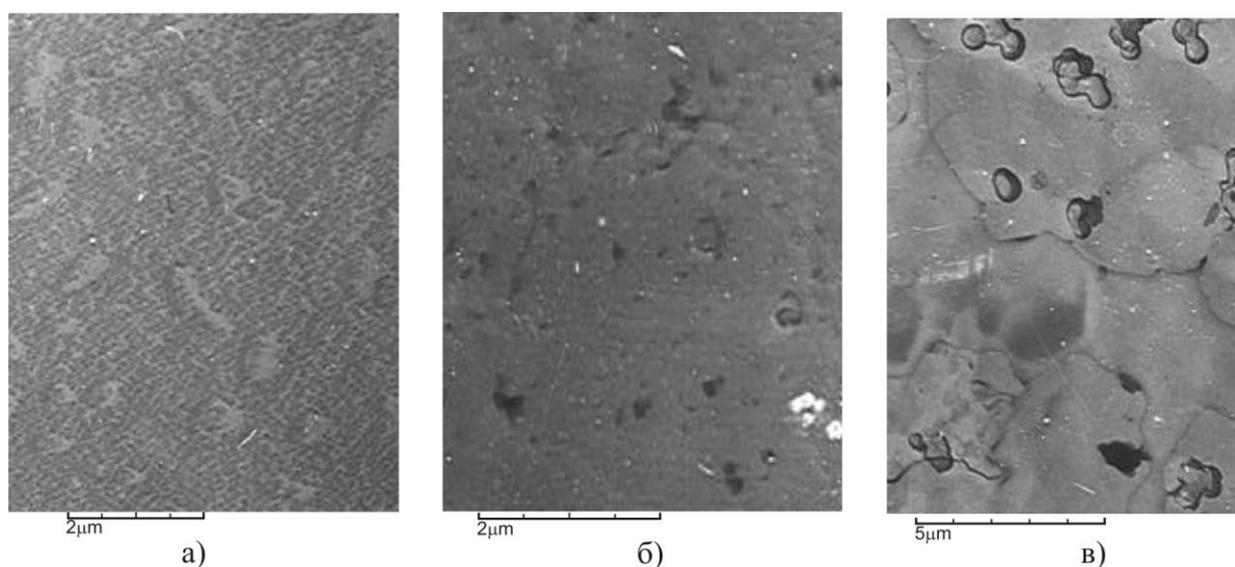


Рис. 3.7 Микроструктура стекла состава- B_2O_3 -50мол% Al_2O_3 -20мол%, LiF-30мол%
 а - без термообработки; б - термообработка при $650^{\circ}C$, 0,5ч; в - термообработка при $650^{\circ}C$, 2ч

Термообработка при $650^{\circ}C$ приводит к увеличению диспергированных областей, а при длительной термообработке начинается выделение кристаллов (рис.3.7 в). Нужно отметить, что электронная микроскопия и РФА, которые используются для исследования фотохромных стекол, в ряде случаев не позволяют полностью получить достоверные данные о структуре двухфазных стекол, т.к., низка концентрация светочувствительной фазы и неравномерно распределена капельная фаза в матричной фазе.

Однако, используя процесс термической обработки с инициированием роста кристаллических зародышей, можно в ряде случаев управлять процессами направленной кристаллизации с получением прозрачных ситаллов с фотохромными свойствами. Степень кристаллизации в термообработанном стекле оценивалась количеством теплового эффекта на кривых ДТА в области трансформации стекла, по которым было определено также изменение T_g остаточного стекла, связанное с

фазовым разделением и образованием гетерогенной стеклокристаллической структуры. Используя зависимость температуры ликвидуса системы и температуры ликвации (рис 3.3) стекол от состава по разрезу Al_2O_3 -20 % был исследован процесс фазового разделения и скорость превращения стекло-кристалл для стекла состава V_2O_3 -60 мол%, Al_2O_3 -20 мол%, LiF -20 мол%.

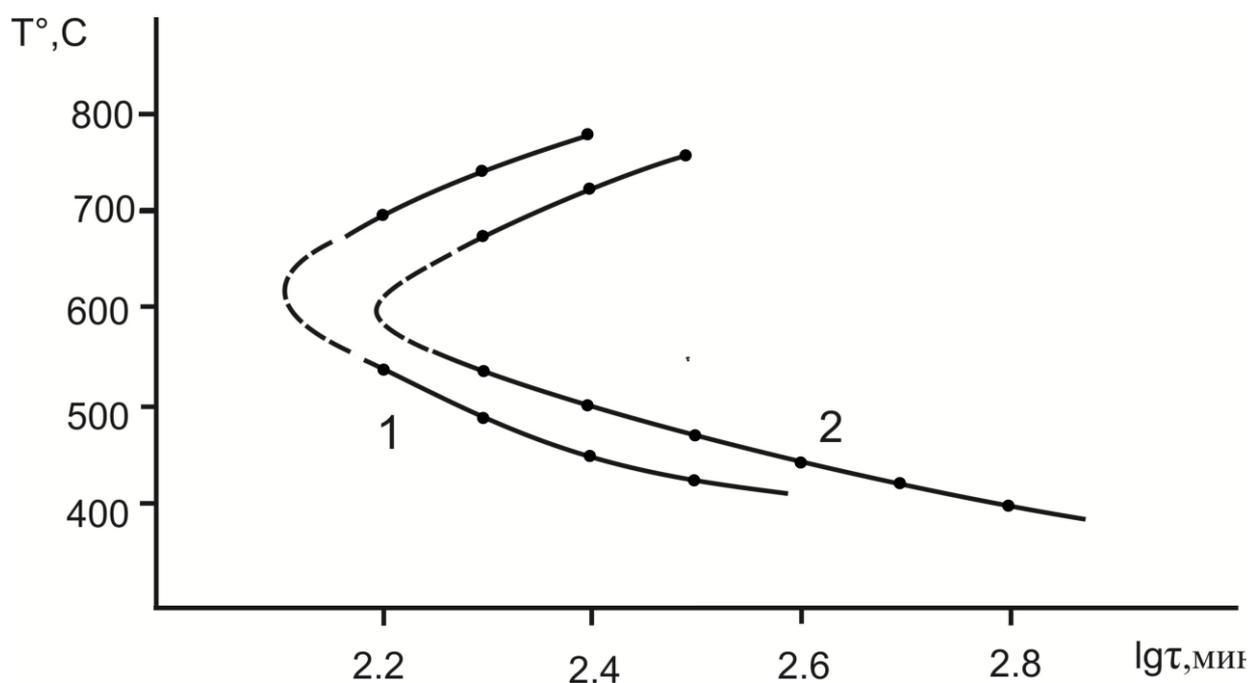


Рис. 3.8 Зависимость степени кристаллизации стекла состава (мол%) V_2O_3 -60, Al_2O_3 -20, LiF -20 от времени термообработки 1 -50% кристаллизации , 2 - 75% кристаллизации

Исследование скорости превращения стекло – стеклокристалл (исследованы две степени превращения – 50% и 75%) стекла состава V_2O_3 -50 мол%, Al_2O_3 -20 мол% и LiF -30 мол.% показало, что фазовые переходы максимальны при температуре ~ 600°C (рис.3.8).

Для выявления закономерностей микронеоднородной структуры стекла и его расположения на фазовой диаграмме были изучены стекла с разным содержанием

фторида, лития, полученные отливкой расплава, а также стекол, прошедших дополнительную термообработку в области температур размягчения стекла. На рис. 3.9 представлены электронно-микроскопические снимки стекол по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ мол%, содержащих 20, 30, 40 мол% LiF.

Рассмотрение снимков, рис 3.9, показывает, что с увеличением концентрации ионов лития в стекле, отличающегося относительно высокой силой поля ($z/r^2=0.23$), и одновременным введением иона фтора, приводят к появлению областей фазового разделения и увеличению их размеров с повышением концентрации фторида. Если микроструктура исходного стекла представляет относительно однородную и гомогенную структуру и отличается во всем объеме высокой степенью упорядоченности, то на снимке микроструктуры стекла, содержащего 30 мол% LiF, видны участки фазового разделения в виде капельной фазы.

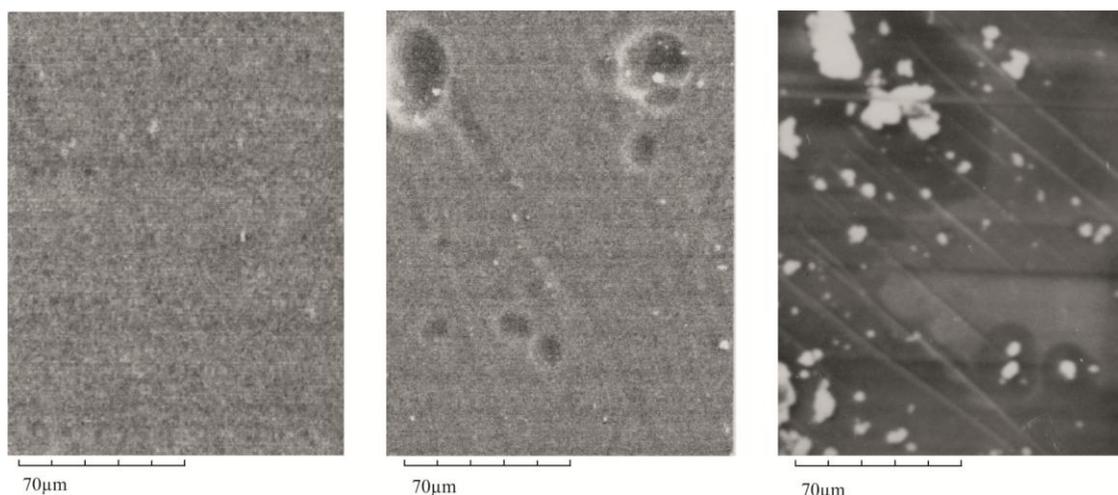


Рис. 3.9 Микроструктура стекол по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$ мол% при LiF = 20, 30, 40 мол%

Это дает нам основание считать, что имеет место не стабильное фазовое разделение с образованием общей границы раздела, а формируется двухфазная система без общей границы в виде капельной фазы в общей матрице. Далее при содержании фторида 40 мол% LiF в стекле наблюдается формирование микрокристаллов размерами до 3.5-4 мкм с одновременным присутствием

каплевидной фазы. В целом, можно отметить, что, и микрокристаллы, и каплевидная фаза погружены в общую матрицу исходного стекла.

Таким образом, исследованные боралюминатные стекла отличаются микронеоднородной структурой, и по размерам неоднородностей можно заключить, что неоднородная структура возникает вследствие метастабильной ликвации в системе и с увеличением концентрации фторида меняется характер неоднородностей – каплевидная структура сменяется структурой, характеризующееся наличием микрокристаллов. В целом, выявленные структурные особенности стекол указывают на присутствие областей фазового разделения и метастабильной ликвации обнаруженной на фазовой диаграмме системы.

Сканирующим электронным микроскопом и энергодисперсионным рентгеновским микроанализом были исследованы поверхности прозрачных и закристаллизованных стекол с целью определения элементного состава образцов.

На рис. 3.10 и 3.11 представлены изображения поверхностей и приведены результаты спектрального анализа на различных участках образцов.

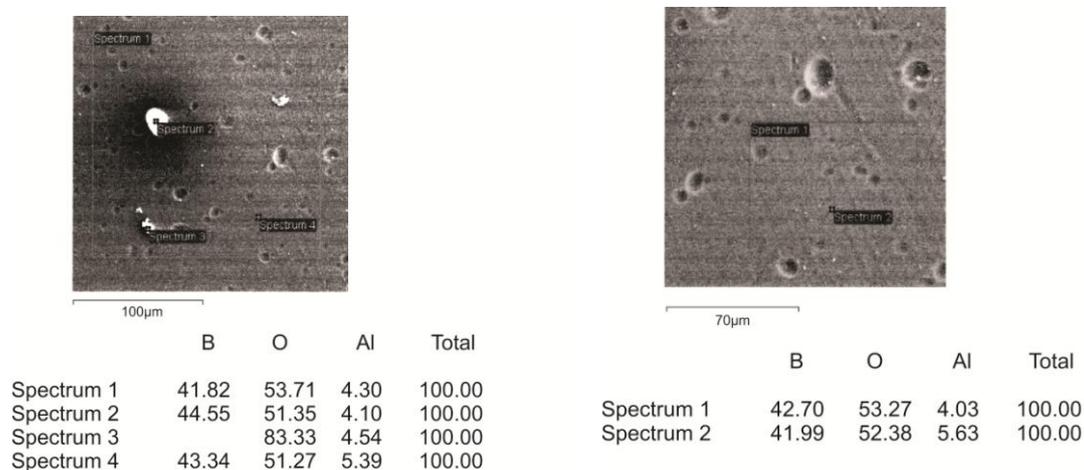


Рис 3.10 Изображение поверхностей стекол состава B_2O_3 -80мол%, Al_2O_3 -10 мол%, LiF - 10мол% (540x) и (1000x) точки на них, в которых проводился спектральный анализ (в атомных процентах)

Изучение микроструктуры стекол и закристаллизованных стекол и химический анализ различных участков образцов с помощью электронного микроспектрального анализа позволяет проследить за гомогенностью прозрачных стекол, а также за изменением характера кристаллизации и распределением элементов в стеклах и выделившихся кристаллических фазах. Следует отметить, что данный анализ позволяет также определить характер распределения и размер кристаллических образований. Из рис. 3.10 и 3.11 видно, что при переходе к стеклу с большим содержанием лития увеличивается степень неоднородности стекла, учитывая более низкое количество микронеоднородных областей.

Из снимков также видно, что концентрация элементов и их распределение в исходных стеклах в различных точках значительно отличаются. Видно, что более сильное различие в составах связано с распределением элементов алюминия.

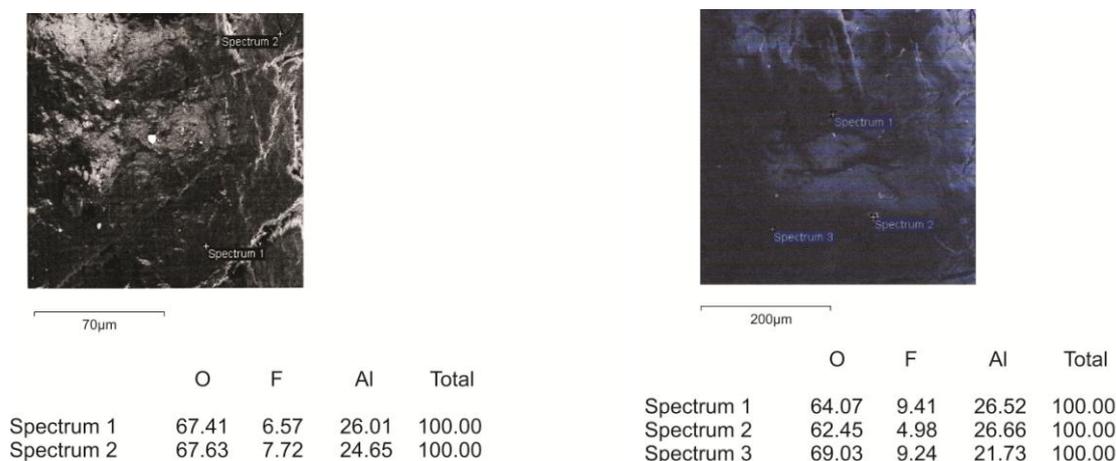


Рис 3.11. Изображение поверхностей закристаллизованных стекол составов B_2O_3 - 60мол%, Al_2O_3 -20 мол%, LiF- 20мол%

Следовательно, можно предположить, что микроликвационное разделение исходного стекла связано с несовместимостью боратных и алюминатных групп при низком содержании LiF. Так как первенство координационного перехода

принадлежит алюминию, учитывая соотношение Al/O, бор при низком содержании лития преимущественно в структуре стекла находится в тройной координации. Из результатов анализа видно, что при микроликвационном разделении исследованных стекол матричная фаза обогащается алюминием. Следовательно, капельная фаза обогащается бором, она более легкоплавкая, и при термической обработке процесс кристаллизации происходит с низким активационным барьером. Отсутствие элемента лития в рентгеновских спектрах, связано с не детектируемостью элемента лития в условиях сканирования, учитывая низкую атомную массу лития.

При термической обработке стекла ликвационной структуры идет процесс непрерывного роста неоднородностей с последующей кристаллизацией стекла. Отличительной особенностью и стекол, и закристаллизованных стекол, является высокое остаточное количество фтора, который по нашему мнению является инициатором процесса кристаллизации стекол при термообработке. Обнаружено, что с увеличением концентрации Al_2O_3 в стекле значительно понижается летучесть фтора, что связывается с образованием в расплаве сравнительно устойчивых $Al(OF)_4$, $Al(OF)_6$ групп. Следует особо отметить, что малая летучесть фтора, а также бора и лития, способствует получению более гомогенных стекол [111]. Характерной особенностью закристаллизованных стекол является также значительное отличие концентрации фтора в разных участках закристаллизованных стекол. Данное свидетельствует о выделении разных фторсодержащих соединений при кристаллизации стекол, что было доказано рентгенфазовым анализом продуктов кристаллизации. (табл. 3.2). Исходя из спектрального анализа, можно предположить о поликристаллической структуре термообработанных стекол. Действительно, из рисунков можно сделать вывод, что межфазовая граница разных кристаллических фаз не превышает величину 30-50 мкм. Интересно то обстоятельство, что с увеличением концентрации фтора значительно увеличиваются размеры фазовых границ выделившихся кристаллов. Если при содержании фтора 6,57-7,72 атом.% они составляют 20-30 мкм, то при содержании 9,3-9,4 атом.% размеры фазовых границ увеличиваются до 70-100 мкм.

Данное явление, по-видимому, связано с низкой концентрацией образующихся центров кристаллизации и высокой скоростью роста кристаллов. Таким образом, можно предположить, что в исследованных стеклах фтор можно использовать как инициатор кристаллизации, однако для управления процессом кристаллизации количество вводимого фтора не должно превышать определенного количества. В технических ситаллах концентрация фтора не превышает 1,5 масс% [112].

3.3.2 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

ИК спектры стекол отражают внутренние колебания структурных групп, где центральный атом с низким координационным числом окружен лигандами (в исследованных нами стеклах таковыми являются кислород и фтор).

Спектры поглощения исследованных стекол представлены на рисунке 3.12 и 3.13.

При исследовании большого количества стеклообразных боратов показано, что валентные колебания связей В-О в треугольниках дают полосы в областях $1100-1300\text{ см}^{-1}$ и $600-800\text{ см}^{-1}$, и это подтвердилось дальнейшими исследованиями, в частности ИК спектрами изотопозамещенных по бору соединений. [113]. Структура стекла B_2O_3 не повторяет структуру кристаллического борного ангидрида, решетка которого содержит бесконечные цепи, построенные из треугольников BO_3 и связанные друг с другом мостиковыми связями В-О-В.

Анализ спектров поглощения исследованных стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiF}$, представленных на рис.3.12, показал, что проявляются полосы поглощения, характерные для состояния бора в тройной (BO_3) и в четверной координации (BO_4). Полосы поглощения с максимумами в диапазоне $1360 \div 1150\text{ см}^{-1}$ вместе с полосой в области 700 см^{-1} относятся к проявлению колебаний связей В-О в треугольниках BO_3 , а с максимумами в диапазоне $1100 \div 800\text{ см}^{-1}$ к колебаниям связей В-О в тетраэдрах BO_4 .

Область $700 \div 400 \text{ см}^{-1}$ связана с проявлением деформационных колебаний В-О в боратных группировках. В спектрах литийборатных стекол, содержащих 10% и более LiF, наряду со всеми полосами спектра B_2O_3 , наблюдаются новые полосы: сравнительно узкая 705 см^{-1} и широкая с центром 950 см^{-1} . С увеличением LiF в стекле происходит рост интенсивности этих полос, а в составе стекла $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiF}$ практически эти полосы сливаются. Наблюдается также в области $1400\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ сужение полос и в спектре состава $2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{LiF}$ наблюдается 3 сильные полосы поглощения. Полоса 1230 см^{-1} убывает по интенсивности и практически исчезает при содержании 30% LiF. Уменьшается также интенсивность полос поглощения при $700\text{-}530 \text{ см}^{-1}$. Характерным в этих спектрах является появление поглощения с максимумом в 430 см^{-1} , интенсивность которого с увеличением LiF растет. Наиболее существенные изменения происходят с составами, содержащими от 30-50 мол% LiF. Здесь самым важным является увеличение поглощения в области $1000\text{-}900 \text{ см}^{-1}$, что не характерно для других боратов, т.к., поглощение в этой области связано с колебанием связей в VO_3F группировках.

Следует отметить, что увеличение полос поглощения в области 1350 см^{-1} и его смещение в высокочастотную область до 1420 см^{-1} указывает на увеличение концентраций VO_3 группировок, также указывает на усиление связи В-О. Таким образом, небольшие добавки LiF вызывают перестройки борокислородной сетки, и прежде всего, переход части бора из тройной координации в тетраэдрическую с одновременным разрушением бороксольных колец стеклообразного B_2O_3 . Из спектров видно, что даже при содержании до 20% LiF эти кольца существуют, на что указывают полосы поглощения в областях $1380\text{-}1360$, 1230 , 700 и в области 750 см^{-1} . По-видимому, до определенной концентрации щелочного катиона, происходит нарастание VO_4 группировок, далее, происходят координационные переходы $\text{VO}_4 \rightarrow \text{VO}_3$ с увеличением соотношения VO_3/VO_4 .

Валентные колебания атомов в алюмоокислородных группах проявляются в области $870 \div 650 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$ и в области $650 \div 400 \text{ см}^{-1}$ для $\text{Al}(\text{O},\text{F})_6$. В этой же области проявляются валентные колебания связей Me-O, Me-F в оксифторных

группах модификаторов [114]. При одновременном присутствии в стекле Al_2O_3 и V_2O_3 наблюдается иная картина. (Рис. 3.13). Учитывая преимущество алюминия, по сравнению с бором строить свои полиэдры, введение и увеличение Al_2O_3 при эквимолекулярной замене фторида, происходит смещение полос поглощения колебаний V_2O_3 в область высоких частот.

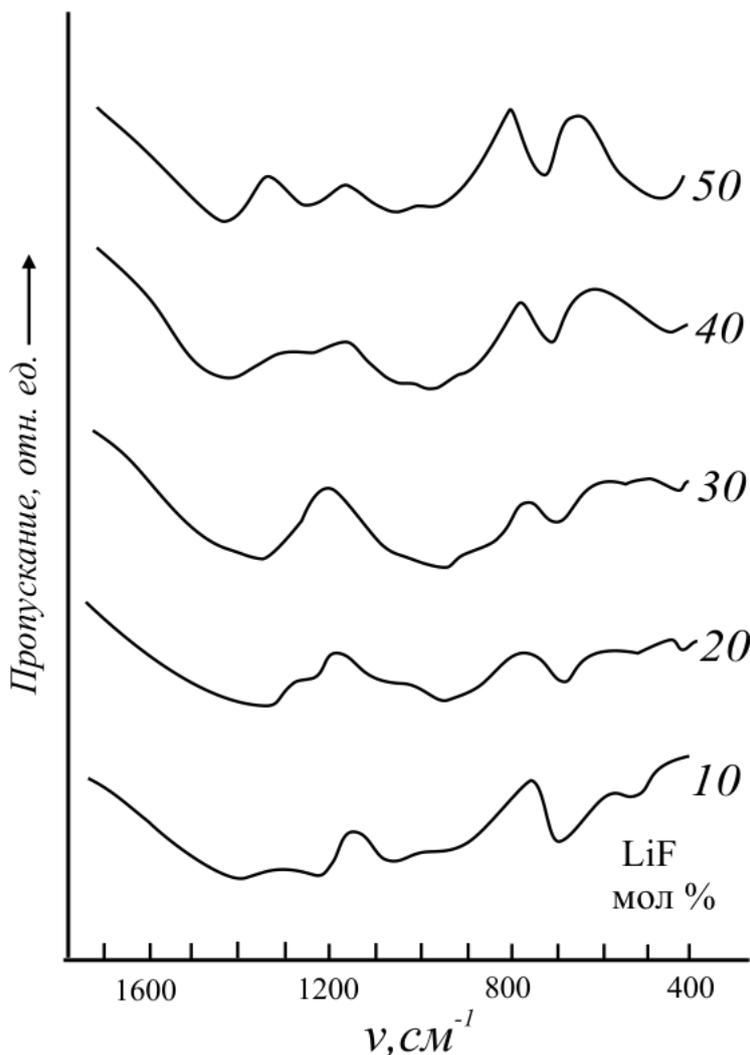


Рис. 3.12 ИК спектры поглощения стекол системы B_2O_3 – LiF .

Как видно из спектров поглощения, при содержании Al_2O_3 40 мол%, практически исчезает область поглощения VO_3F групп, а в области с максимумом в области 950-800 см^{-1} проявляется поглощение с максимумом при 900 см^{-1} , интенсивность

которого с увеличением оксида алюминия увеличивается. Таким образом, можно считать, что прекращение стеклообразования связано с несовместимостью BO_3 и $\text{Al}[\text{O,F}]_4$ группировок образовать единый пространственный каркас.

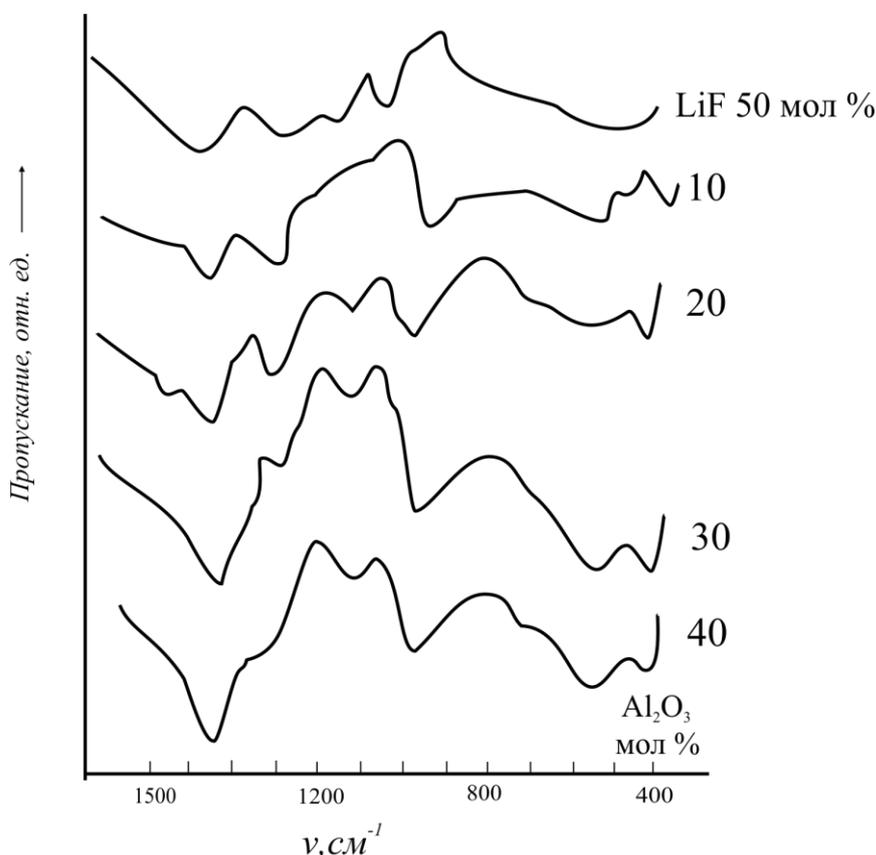


Рис. 3.13 ИК спектры поглощения стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--LiF}$ по разрезу с постоянным содержанием $\text{B}_2\text{O}_3=50$ мол%

Вследствие координационных возможностей бора и алюминия весьма интересными особенностями характеризуется система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3$. Ион алюминия, обладающего высокой силой поля и прочностью связи с кислородом образует структурные группы типа AlO_4 , AlO_6 . Как было уже сказано, структура алюмоборатных стекол рассматривается из учета того, что ион алюминия может входить в анионную, либо катионную часть структуры. Учитывая оптимальное соотношения радиуса аниона алюминия и кислорода, представление о структуре бор

и алюминий-содержащих стекол сводится к предположению, что полный переход алюминия в четверную координацию должен быть завершен раньше, чем начнется координационный переход бора в четверную координацию. Исследования кристаллических боратов $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ показали, что бор в их структуре находится исключительно в виде BO_3 групп. Следовательно, отсутствие стеклообразования в Al_2O_3 - B_2O_3 системе связано с тем, что бор в расплавах находится в трехкоординированном состоянии и образует группы BO_3 , а стерическая несовместимость AlO_4 , AlO_6 групп с боратными группами является причиной отсутствия единого пространственного каркаса и кристаллизации расплава.

ГЛАВА 4.

СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$

4.1 ПЛОТНОСТЬ И МОЛЬНЫЙ ОБЪЕМ СТЕКОЛ

В конденсированных системах, каким является стекло, ниже температуры стеклования в большинстве случаев значение плотности и мольного объема стекол является аддитивными величинами, и зависят от компактности структуры стекла. Отсутствие периодичности структуры стекла, связанной с процессом переохлаждения расплавов, минуя процесс кристаллизации, определяет плотность упаковки структурных частиц, и, следовательно, плотность твердого стекла. При разных скоростях охлаждения расплава фиксируются разные структурные состояния и, следовательно, мольный объем материала и его плотность. В наших исследованиях были использованы одинаковые скорости охлаждения расплава $10-10^0$ $к/сек^{-1}$, что дало возможность получать стекла с одинаковой термической предысторией. Чем выше скорость охлаждения расплава, тем меньше плотность стекла одного и того же состава, и, следовательно, значения мольного объема. Однако плотность и мольный объем зависят не столько от компактности упаковки структурных единиц, сколько от концентрации и размеров вводимых ионов. В этом случае в структуре стекла свободный межтетраэдрический объем заполняется ионами и часто при увеличении плотности стекла практически постоянным остается мольный объем. Литийсодержащие стекла отличаются низкими значениями плотности и в ряде случаев значение мольного объема не может служить мерой компактности упаковки структуры. Особенностью структуры стекол исследованной системы является также возможность основных стеклообразующих оксидов (B_2O_3 и Al_2O_3) входить в мотив структуры в двух координационных состояниях, что усложняет однозначную оценку влияния вводимых компонентов на значения плотности и мольного объема стекла. На рис. 4.1 приведены зависимости плотности стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ от

состава по разрезам с постоянным содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ и 20 мол % и системы B_2O_3 -LiF.

Из рисунка видно, что плотность, которая характеризует количественное содержание массы стекла в единице объема, с увеличением концентрации LiF увеличивается.

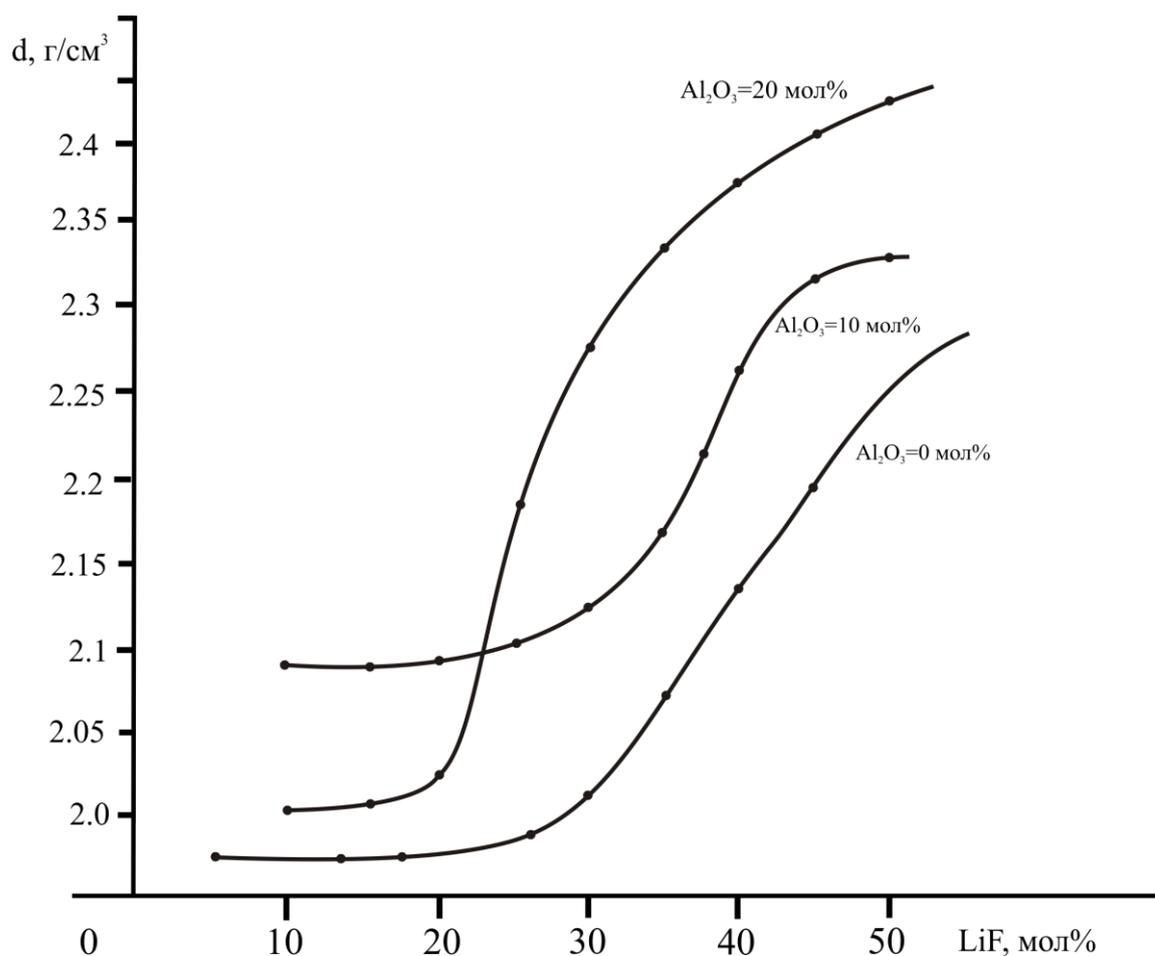


Рис.4.1 Зависимости плотности стекол системы B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF от состава по разрезам с постоянным содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ и 20 мол % и системы B_2O_3 -LiF

Замедленное повышение плотности стекол до 25% LiF объясняется аддитивным влиянием двух процессов, происходящих в структуре стекла: координационными изменениями $\text{VO}_3 \rightarrow \text{VO}_4$, приводящими к уплотнению структуры, и второй – образованием концевых связей фтора, приводящих к разрыву пространственной структуры стекла, и удалению структурных единиц. Указанные

процессы приводят к уменьшению мольного объема стекол и оптимальному встраиванию ионов Li^+ и F^- в этой структуре. Резкий подъем кривых в области содержания LiF 25-50 мол% нами интерпретируется превалированием процесса координационных переходов. Прекращение роста плотности стекол связано со снижением количества $\text{B}(\text{O,F})_4$ группировок за счет обратных координационных изменений $\text{B}(\text{O,F})_4 \rightarrow \text{BO}_3$, в области высокого содержания модификатора. Следует отметить интересное явление, связанное с более высокими значениями плотности стекол при постоянном содержании 10 мол% Al_2O_3 , по сравнению со стеклами содержащими 20 мол% Al_2O_3 . Опережающий рост плотности стекол этого разреза объясняется значительной разницей длины связей Al-O (1.72 Å) и B-O (1.36 Å) в тетраэдрах AlO_4 и BO_4 , учитывая преимущество иона алюминия строить свои полиэдры, т.е., сочетание и построение зависит как от концентрации модифицирующего катиона, так и от ионного радиуса стеклообразователя.

Чтобы исключить влияние массы образца, обычно от плотности переходят к мольному объему, и можно констатировать, что структурные элементы стекла, которые похожи по геометрии, определяют аддитивное влияние компонентов на изменение мольного объема стекла.

На рис 4.2 приведены изменение мольного объема стекол системы B_2O_3 - Al_2O_3 - LiF от состава по разрезам с постоянным содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3 = 10$ мол% и 20 мол % и системы B_2O_3 - LiF .

В сложных стеклообразных системах мольный объем может служить мерой компактности упаковки структурных единиц.

Известно, что модификаторы уменьшают мольный объем стекла из-за появления немостиковых атомов и встраивания модификаторов в свободный межтетраэдрический объем, что может сопровождаться уплотнением структурных мотивов.

Из рисунка видно, что замена B_2O_3 на LiF приводит к уменьшению мольного объема, что отражается на увеличении плотности упаковки боратных, алюминатных и литиевых оксифторидных структурных групп.

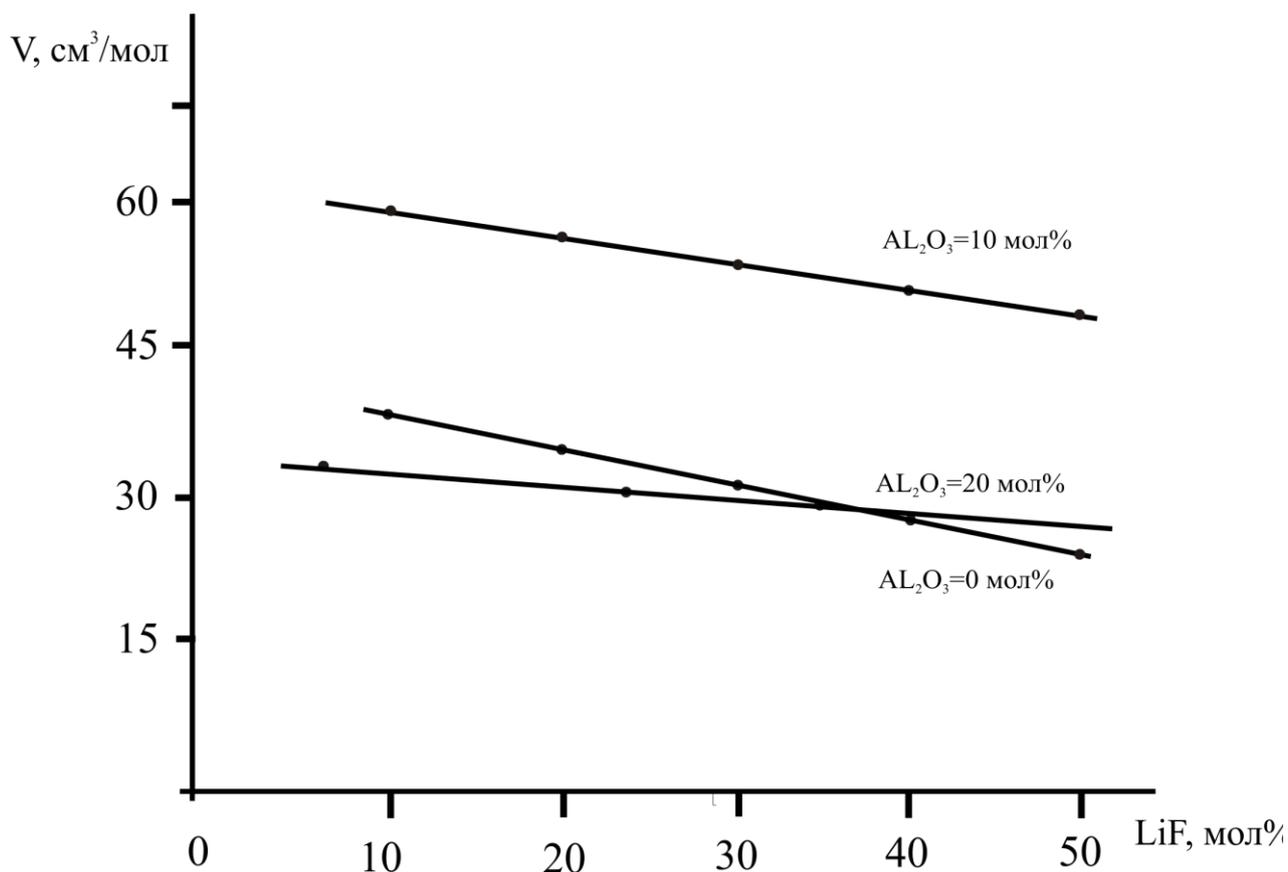


Рис.4.2 Изменение молярного объема стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ от состава по разрезам с постоянным содержанием $\text{Al}_2\text{O}_3=10$ и 20 мол % и системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiF}$

Несмотря на малое изменение плотности стекол при высоких содержаниях LiF , наблюдается практически линейное снижение молярного объема, что связано с образованием в структуре $\text{Li}[\text{O},\text{F}]_4$ групп за счет донорно-акцепторного взаимодействия атомов лития с анионами кислорода и фтора. Данное явление увеличивает увязанность каркаса, что сопровождается сближением структурных единиц стекла, которое отражается монотонным снижением значений молярного объема стекол. Таким образом, можно утверждать, что на изменение плотности и молярного объема стекол влияют как координационные переходы бора и алюминия, так и образование концевых связей фтора и $\text{Li}[\text{O},\text{F}]_4$ групп. Следовательно, при введении модификатора, и взамен кислорода-иона фтора, происходит повышение

эффективного заполнения пространственной структуры стекла и уменьшение мольного объема стекол.

4.2 ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ СТЕКОЛ

Термическое расширение стеклообразных веществ очень часто соответствует коэффициенту расширения кристалла того же состава, и в целом зависит от ангармоничности колебания ионов в структуре вещества. Для стеклообразных материалов в области температур стеклования упругие силы в пространственной структуре практически не действуют, и происходит вязкое течение. Считается, что, чем больше коэффициент расширения, тем ниже температура стеклования, и эту взаимосвязь можно представить следующим уравнением

$$\alpha = K \cdot V / T_g$$

где K -коэффициент пропорциональности, V - постоянная, учитывающая упругие характеристики стекла [1]. Для стеклообразных органических и неорганических веществ цепочечной структуры, или при содержании высоких концентраций щелочных металлов, эта взаимосвязь имеет несколько иные значения, чем для стеклообразных веществ с трехмерной сетчатой структурой. И во многих работах это отличие объясняется повышением концентрации вакансий, или мольного объема в стекле, с увеличением концевых связей в пространственной структуре или образованием двухмерной структуры.

Низкими значениями термического расширения отличаются стекла с трехмерной пространственной структурой и при уменьшении связности структурных элементов и увеличении концевых связей при введении катионов-модификаторов, или при замене аниона, координирующего центральный катион полиэдра, происходит уменьшение связности каркаса и увеличение ТКЛР стекла.

Весьма высокое значение стеклообразного борного ангидрида ($\approx 150 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$), по сравнению с известными типичными стеклообразователями, как SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 и BeF_2 , обладающих более низкими значениями ТКЛР, связано с цепочечной структурой боратного стекла. Следует отметить, что значение ТКЛР стеклообразного B_2O_3 выше даже для некоторых типичных халкогенидных стекол: GeS_2 , GeS_3 , Ge_2Se_3 и других.

На рисунках 4.4 и 4.5 представлены зависимости ТКЛР и температуры стеклования (T_g) стекол от состава по исследованным разрезам. Из рисунков видно, что, как чисто боратные фторсодержащие, так и алюмоборатные фторсодержащие стекла отличаются широким интервалом изменения термического расширения и температуры стеклования. Тепловое расширение стеклообразного борного ангидрида изучалось многими исследователями, и полученные результаты в ряде случаев резко отличаются друг от друга, что связано с количеством остаточного содержания $(\text{OH})^{-1}$ групп в составе стекла. Более надежными можно считать данные, приведенные в работе [115], поскольку они выполнены более тщательно и остаточное содержание H_2O в стекле не превышало ~ 0.001 масс.%, где $\alpha \text{ B}_2\text{O}_3$ изменяется в пределах $150 \pm 3 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$.

На рис. 4.4 кр. 1, приведена кривая изменения ТКЛР стекол бинарной системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiF}$. Прежде всего, обращает на себя внимание четко выраженный минимум при содержании ~ 30 мол % LiF . Введение фторида лития в стеклообразный борный ангидрид уменьшает ТКЛР на ~ 70 единиц (в зависимости от температурного интервала изменения). Этот эффект, естественно, связан с координационными изменениями бора по схеме $(\text{BO}_3) + \text{LiF} \rightarrow [\text{BO}_3\text{F}]\text{Li}$ и увеличением координационного числа бора. Как было отмечено выше, этот переход сопровождается увеличением плотности, мольного объема стекол, и, как видно из рисунка, резким изменением теплового расширения. Второй особенностью приведенной кривой является резкое увеличение концентрационной зависимости ТКЛР стекол при увеличении содержания фторида более 30 мол%.

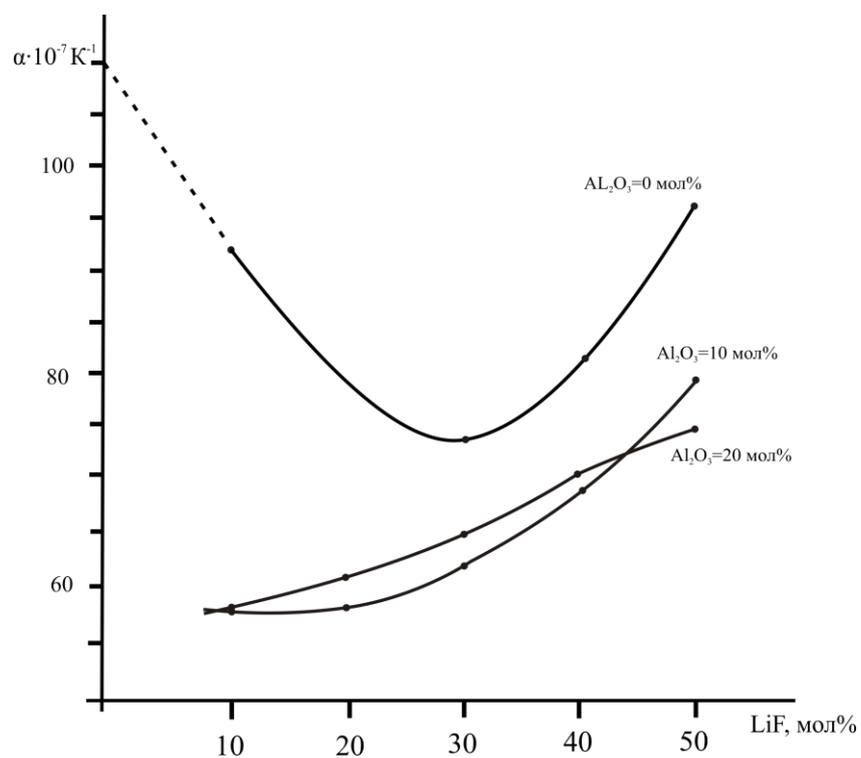


Рис. 4.4 Зависимости ТКЛР стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ по разрезам $Al_2O_3=0, 10, 20$ мол %

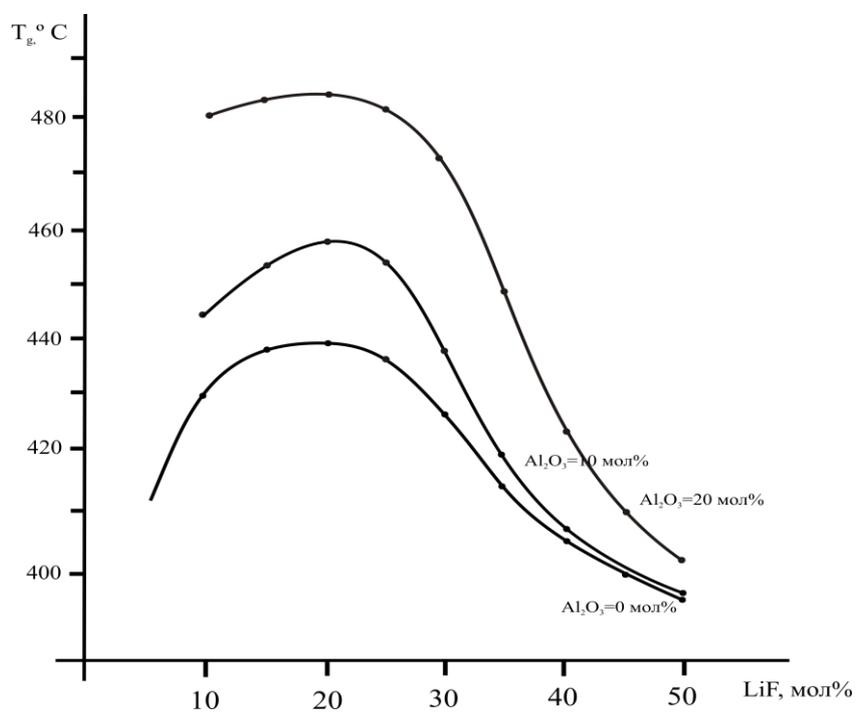


Рис. 4.5 Зависимости T_g стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ по разрезам $Al_2O_3=0, 10, 20$ мол % от состава

Такое явление мы объясняем обратным переходом части бора в трехкоординированное состояние и разрывом пространственной структуры с образованием концевых связей: кислорода или фтора.

Как было уже отмечено, термическое расширение связано с упругими силами стеклообразной сетки и отвечает за уменьшение степени связности каркаса. Как было доказано, при введении модификаторов, когда в системе существуют два стеклообразователя, способных менять координационное число, происходит одновременный переход, как бора, так и алюминия в четверную координацию. Данное явление проявляется на кривой изменения ТКЛР стекол слабо выраженным минимумом в области содержания до 15 мол% LiF . Обычно это наблюдается в тех системах, когда добавки модификаторов приводят к повышению координационного числа стеклообразователя. Далее по мере нарастания концентрации модификатора наблюдается монотонное увеличение коэффициента расширения. Следовательно, помимо координационных переходов при увеличении концентрации фторида происходит также разрыв пространственной сетки стекла с образованием немостиковых атомов кислорода или фтора на группировках BO_3 , $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$, $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$, и, по-видимому, эти особенности являются причиной S-образного изменения кривой α в зависимости от состава. Высокими значениями ТКЛР и низкими значениями T_g отличаются стекла системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-LiF}$, что связано с образованием $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$, $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$ и $\text{Li}(\text{O},\text{F})_6$ групп в структуре стекла с немостиковыми атомами фтора, характеризующимися низкими значениями энергии единичных связей. Появление Al_2O_3 в системе, образующего структурные группировки $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$, способных к трехмерному сочленению с боратными оксифторидными группировками, существенно компенсирует деполимеризацию структуры стекла, возникающую при введении и увеличении в системе фторида лития. Структурное положение оксифторидных групп модификатора также существенно влияет на изменение значений α и T_g стекол. Вхождение $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$ группы в структуру стекла, как сеткообразующего элемента, значительно задерживает скорость увеличения ТКЛР и

снижения T_g . При вхождении лития в структуру стекла в виде $\text{Li}(\text{O},\text{F})_6$ групп резко снижаются упругие свойства структуры, что приводит к дополнительному увеличению ТКЛР.

Учитывая эти эффекты, связанные как с координационными изменениями, так и со структурной ролью литийоксифторидных группировок в сетке стекла, можно управлять синтезом стекла и получить стекла с широким интервалом изменения ТКЛР и T_g при малом изменении концентрации исходных компонентов в стекле.

Интересными особенностями характеризуются изменения характеристических температур ликвирующих стекол исследованной боралюминатной системы при термической обработке в области интервала стеклования. На рис. представлено изменение температуры начала деформации стекла, содержащего 20 мол% LiF в зависимости от температуры термообработки. Стекло расположено выше области метастабильной ликвации системы, отличающегося проявлением минимума на зависимостях свойств, связанных с борной аномалией. Видно, что с увеличением температуры термообработки (время термообработки -1 час), температура деформации увеличивается на 50°C , что нами связывается с образованием зародышей кристаллизации размерами кристаллов до 50 нм, учитывая отсутствие явления опалесценции в стекле. Далее, при более высоких температурах, температура деформации снижается до исходных величин, что указывает на растворение образующихся нанокристаллов в вязкотекучем расплаве стекла.

4.3 ВЯЗКОСТЬ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$

При синтезе силикатов или тугоплавких неметаллических материалов принципиально важным свойством является вязкость и связанная с ней подвижность ионов. В интервале трансформации стекла вязкое течение, не осложненное упругой деформацией, принимает величины $\eta \leq 10^5$ Па·с. Многие процессы в расплавах, такие

как химические реакции, процесс кристаллизации, находятся в прямой зависимости от вязкости, и чем больше вязкость расплава, тем меньше скорость диффузионных процессов. Высокие значения вязкости препятствуют гомогенизации и осветлению расплавов. Снижение вязкости жидкой фазы позволяет увеличить скорость охлаждения расплава и тем самым расширить область образования стекла за счет резкого замораживания структурных пространственных групп.

В литературе приводятся разные точки зрения относительно размеров структурных групп, участвующих в процессе вязкого течения. Для боросиликатных и алюмоборосиликатных стекол выдвинуто предположение, что в процессе активации только небольшая часть структурных групп BO_3 , BO_4 , SiO_4 , AlO_4 участвует в вязком течении, а в других работах утверждается, что структурные элементы стекла при вязком течении движутся как единое целое. В целом, расплавы стекол в области высоких температур действуют как ньютоновские жидкости, а в области стеклования наблюдается слабовыраженное структурирование [54]. При производстве стекла вязкость расплава определяет способ выработки расплава, режим механической и термической обработки расплава на всех стадиях технологии. Зависимость вязкости от температуры описывается экспоненциальным уравнением Френкеля [80], и в общем случае повышение температуры сопровождается увеличением свободного объема необходимого для перемещения частиц, и снижением значения вязкости расплава. Зависимость вязкости расплава от состава в большинстве случаев мало предсказуема, однако с увеличением в составе тугоплавких оксидов - вязкость расплава увеличивается. Как показали наши исследования, пространственная структура боралюминатных стекол строится из направленных ковалентных связей В-О-Al, и увеличение содержания лития и фтора, приводящих к разрушению структуры расплава и ослаблению мостиковых связей, как правило, уменьшают вязкость расплава.

Изучение вязкости и энергетических параметров вязкого течения исследованных стекол проведены по бинарному разрезу B_2O_3 -LiF системы B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF и по разрезу 10 и 20 мол% Al_2O_3 . Результаты изучения вязкости в

интервале температур размягчения (10^8 - 10^{12} Па·с) и энергетических параметров вязкого течения представлены на рисунках 4.6, 4.7, 4.8. Политермы вязкости всех исследованных стекол представляют из себя прямые линии в координатах $\lg\eta$ - $1/T$ и при изменении температуры на каждые 10 градусов вязкость стекол изменялась в среднем на один порядок, что указывает на их “короткость”.

Из рис.4.6 видно, что в системе B_2O_3 -LiF введение LiF в боратную основу до определенной концентрации приводит к увеличению вязкости и энергетических параметров вязкого течения. Плавное увеличение вязкости, энергии активации (E_η) вязкого течения свидетельствует о постепенном увеличении прочности сочленения структурных групп. Как уже было доказано изучением спектров ИК пропускания стекол, введение LiF приводит к увеличению координационного числа бора с трех до четырех. Следовательно, стеклообразный каркас скрепляется более прочно, что приводит к увеличению тугоплавкости стекол. Однако, это происходит до определенной концентрации вводимого LiF, т.к., при соотношении $LiF/B_2O_3=1/2$ резко замедляется образование BO_4 групп. И в связи с этим, уменьшается также пространственная увязанность боратных групп и уменьшается их прочность. При более высоком содержании LiF в бинарной системе происходит деполимеризация длинных боратных группировок с образованием концевых связей B-F и B-O-Li. Следовательно, связь структурных единиц становится значительно слабее, что отражается на уменьшении свободной энергии активации вязкого течения и на уменьшении температур соответствующей вязкости 10^{12} Па·с.

Существует корреляция между энтропией активации вязкого течения (S_η) и количеством мостиковых ковалентных связей центрального атома структурного полиэдра [80]. Стекла, образованные трехмерными увязанными структурными единицами, имеют малые значения энтропии активации 40-170 КДж/(моль·К), стекла, в которых число мостиковых связей основных структурных единиц равно трем, имеют существенно большие значения энтропии активации 300-600 КДж/(моль·К), Как видно из приведенных зависимостей, введение LiF до определенной концентрации уменьшает значение энтропии активации вязкого течения,

практически не меняя значение E_{η} . Следовательно, увеличение концентрации $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ групп в структуре стекла способствует пространственной связности структурных мотивов. Если учесть, что при вязком течении боратных стекол участвуют крупные полимерные молекулы структуры, то практическая неизменность энергии активации указывает на одновременное образование короткоцепных мотивов с группами BO_3 , $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ и $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$, образующих более структурированные участки, связанные между собой более слабыми связями.

У стекол, обогащенных LiF, значение энергии активации уменьшается до 180 КДж/моль, а уменьшение энтропии с 200 КДж/(моль·К) до 160 КДж/(моль·К) свидетельствует об изменении характера сочленения структурных групп, т.е., об увеличении числа ковалентных связей центрального атома структурного элемента каркаса. (такими являются группировки $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ и $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$). Симбатный ход изменения свободной активации энергии активации и энтропии активации вязкого течения в области от 30-50 мол% LiF и их относительно низкие значения указывают о преобладании структурных группировок, содержащих слабо поляризуемые концевые ионы (F^- , Li^+), с одновременным увеличением пространственной связности этих группировок.

Исследование вязкости и энергетических параметров вязкого течения по разрезам 10, 20 моль% Al_2O_3 (рис 4.7, 4.8) показывает, что характер изменения кривых аналогичен, что дает основание предположить наличие одинаковых механизмов вязкого течения в этих стеклах при увеличении концентрации LiF.

Влияние оксида алюминия на изменение вязкости и энергетических параметров вязкого течения в целом объясняется вхождением в структуру стекол алюмоокислородными тетраэдрами, упрочняющими стеклообразный пространственный каркас. Сравнительный анализ изокот стекол по разрезам 10, 20 моль% Al_2O_3 позволяет предположить, что процесс вязкого течения происходит аналогичным образом, т.е., при вязком течении происходит переключение связей, как в боратных, так и алюминатных группах. Как видно из рисунков, введение LiF до 30 мол% по разрезу 10 мол% приводит к увеличению тугоплавкости стекол и

увеличению вязкости, о чем свидетельствует также высокие значения E_η (>180 КДж/моль) вязкого течения.

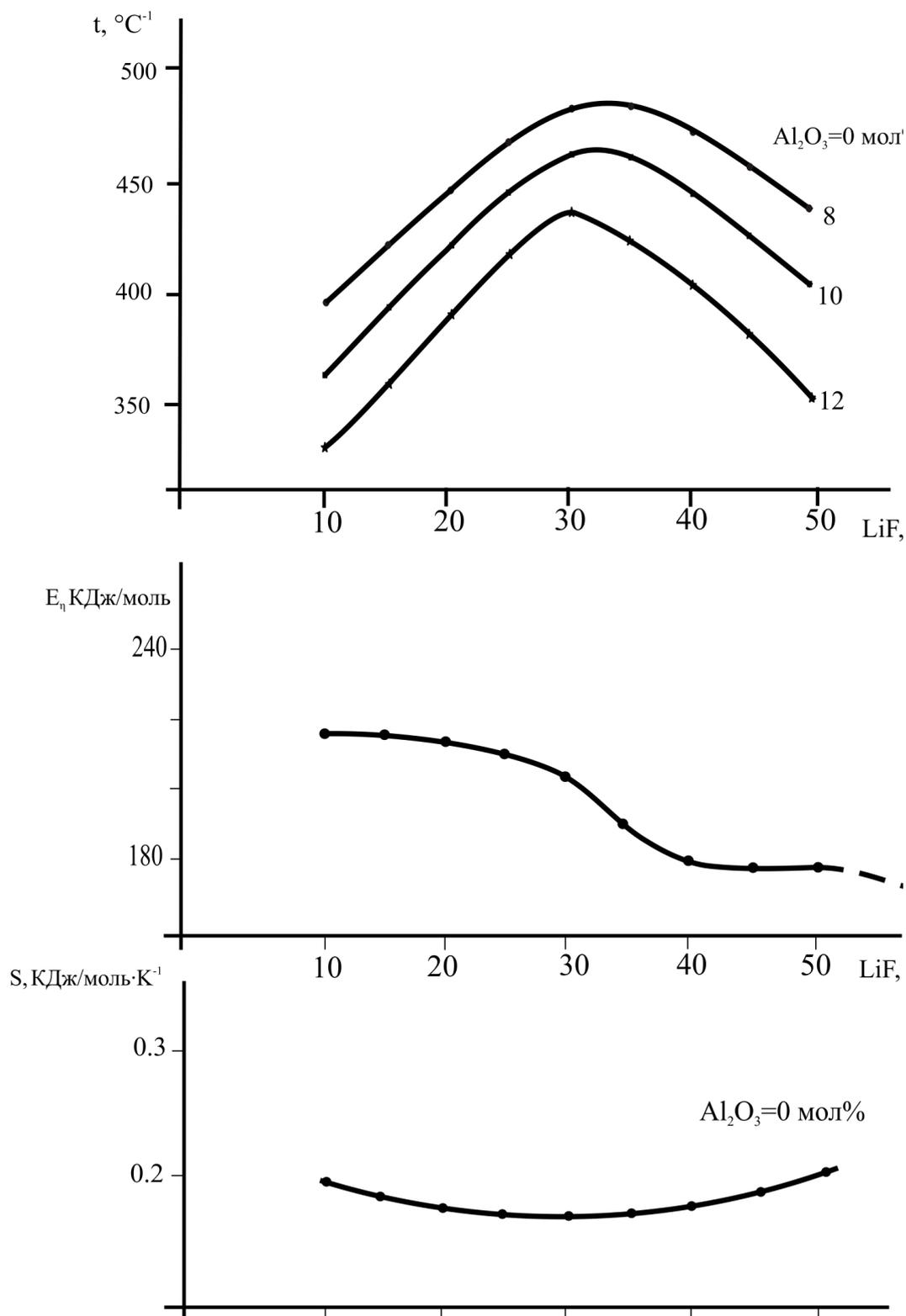


Рис 4.6 Изокомы $\lg \eta = 12, 10, 8$; E_η и S_η в области размягчения стекол бинарной системы B_2O_3 -LiF

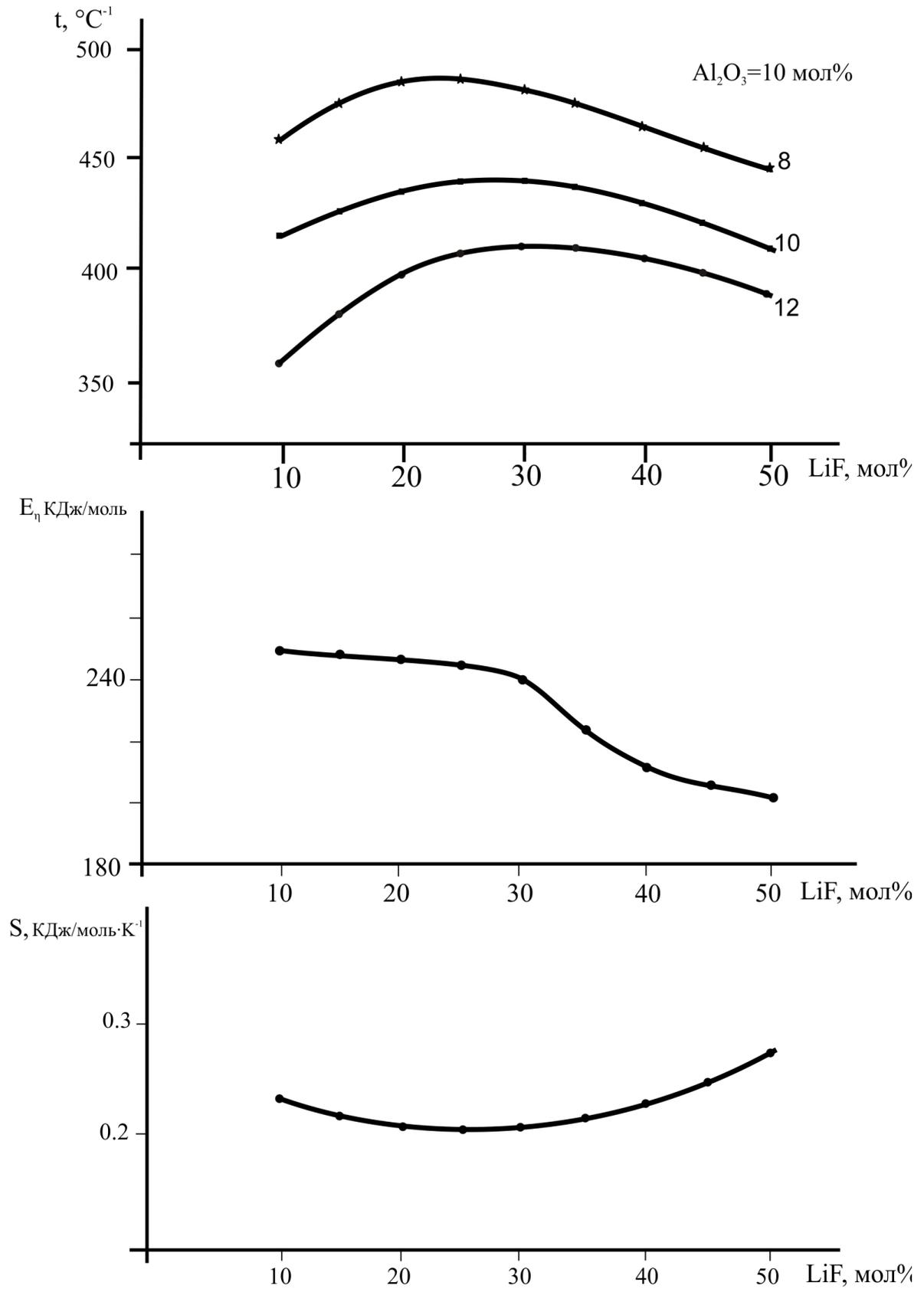


Рис 4.7 Изокомы $\lg\eta=12,10,8$; E_η и S_η в области размягчения стекол системы B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3=10$ мол%

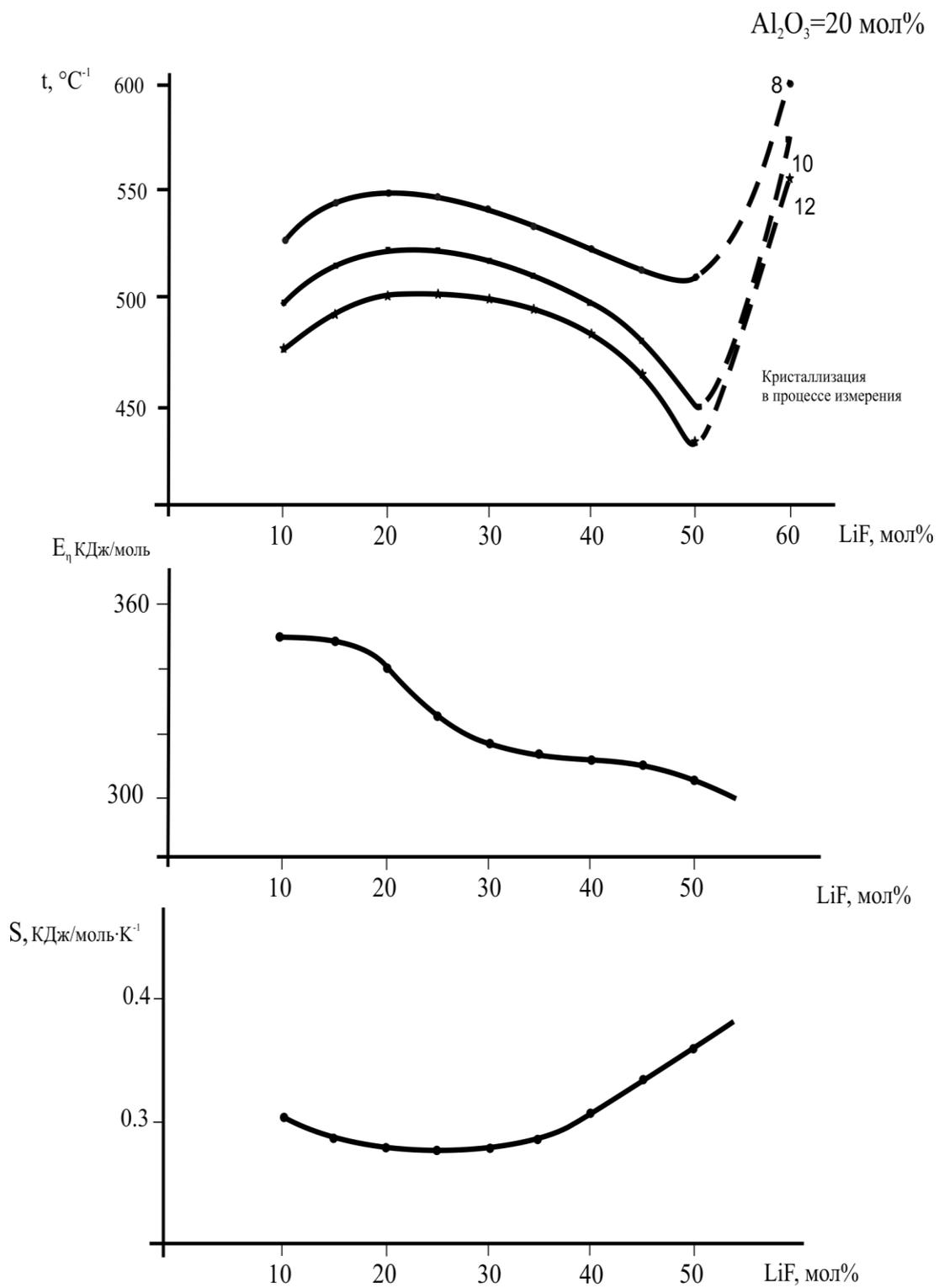


Рис 4.8 Изокомы $\lg \eta = 12, 10, 8$; E_η и S_η в области размягчения стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3 = 20 \text{ мол}\%$

Постоянство E_{η} указывает на упрочнение структуры, и, по-видимому, сказанное связано с образованием мостиковых связей В-О-Аl, а снижение S_{η} до 210 КДж/(моль·К) свидетельствует о наличии в структуре стекол высокого числа четырех мостиковых связей между центральными атомами полиэдров. При увеличении концентрации LiF более 30 мол% происходит резкое уменьшение вязкости и E_{η} (до 210КДж/моль) стекол, указывающих на уменьшение компактности упаковки структурных единиц и увеличением концентрации концевых связей F⁻, Li⁺. Более высокие значения S_{η} (220 КДж/(моль·К) указывают на то, что каркас стекол более ионизирован и центральный атом структуры образует в среднем три ковалентных связи. Однако, сравнительно высокие значения E_{η} (более 220 КДж/моль) указывают на то, что помимо мостиковых связей В^{III}-О-В^{IV}, В^{IV}-О-Аl^{IV}, В^{IV}-О-Li^{IV}, Аl^{IV}-О-Li^{IV}, структурные полиэдры связаны между собой прочными связями немостикового характера[116].

Стекла с высоким содержанием алюминия (рис.4.8) отличаются высокими значениями энергии активации (300 КДж/моль и более), что указывает на присутствие направленных межмолекулярных связей в структуре стекол, для которых характерны узкий интервал температуры размягчения и тугоплавкость. Как и в стеклах по разрезу Al₂O₃= 10 мол%, вязкость стекол, содержащих 20 моль% Al₂O₃, при первых добавках LiF увеличивается, что, вероятнее всего, связано как с координационными переходами бора VO₃ →VO₄, так и вхождением Al(O,F)₄ групп в единый стеклообразный каркас. Введение более высокой концентрации LiF приводит к уменьшению вязкости стекол и энергии активации вязкого течения. Любопытен тот факт, что при высоком содержании LiF (более 50мол%), из-за высокой кристаллизационной способности стекол при измерении вязкости протекал процесс кристаллизации стекол. Величины температур, характерных для определенных вязкостей стекол этой области, и их изменения на графике показаны пунктирными линиями. Высокие значения S_{η} (300 КДж/(моль·К и более) указывают на образование в стеклах цепочечных структур с ослабленными концевыми связями, хотя в целом центральный атом структурных единиц (В(O,F)₄, Al(O,F)₄) образует не менее трех

ковалентных связей с соседними полиэдрами. Резкое уменьшение энергии активации вязкого течения до 290 КДж/моль, при содержании $\text{LiF} \geq 50$ моль%, связано с интенсивной деполимеризацией структуры. По-видимому, в пространственной структуре, помимо боратных и алюминатных групп, участвуют $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$, $\text{Li}(\text{O},\text{F})_6$ группы с ненаправленным характером межмолекулярных взаимодействий. Снижение прочности сочленения структурных элементов приводит к резкому уменьшению вязкости и энергии активации вязкого течения.

При рассмотрении хода изменений E_η стекол всех исследованных разрезов видно, что изменения с введением лития фтора носят ступенчатый характер, что указывает на микроликвационную структуру исследованных стекол (по исследованиям электронной микроскопии метастабильная область ликвации расположена в области содержания LiF от 30 до 50 мол%). Таким образом, введение LiF приводит в целом к уменьшению вязкости и энергии активации вязкого течения, а образование на кривых S_η слабовыраженного минимума в области 30 мол% LiF говорит о происходящих координационных переходах боратных и алюминатных групп и об изменении степени связанности этих групп. Как показали наши структурные исследования (ИК-спектроскопия, РФА закристаллизованных стекол), в структуре алюмоборатных фторсодержащих стекол образуются, как чисто кислородные, так и оксифторидные группировки (BO_3 , BO_4 , BO_4F , $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$, и т.д.), которые увеличивают склонность расплавов к стеклообразованию.

4.4 МИКРОТВЕРДОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$

Микротвердость оценивается, как работа по перемещению единицы объема вещества. При разрушении стекол происходит деформация, которая состоит из упругой и замедленно упругой частей, а пластичная деформация, которая является обратимым процессом, отсутствует. Твердость или микротвердость стекол зависит от прочности химических связей в структуре стекла и чем слабее химические связи, тем

ниже значения микротвердости. “Пластичность” стекол при высоких давлениях обуславливается главным образом, присутствием микропустот, как межтраэдрических, так и в объеме стекла, которые возникают и исчезают за счет тепловой флуктуации в расплаве, и которые фиксируются и замораживаются в структуре стекла при температуре стеклования.

Щелочесодержащие боратные стекла отличаются низкими значениями микротвердости, а механизм разрушения стекол отличается от хрупкого разрушения, и предел тягучести стекол достигается раньше предела прочности. Согласно флуктуационной теории Марша, прочность бездефектных стекол при вдавливании снижается за счет появления остаточных деформаций, которые инициируют появление микротрещин, их рост и увеличение, и разрушение стекла [75].

На рисунке 4.9 представлены зависимости микротвердости стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ по разрезам $Al_2O_3=0, 10,20$ мол%, и ситаллизированных стекол по разрезу $Al_2O_3 =20$ мол%. Видно, что кривые микротвердости, в зависимости от состава, проходят через максимум в области 35-45 мол% вводимого LiF, что объясняется снижением количества образующихся $B(O,F)_4$ групп, а также увеличением количества кислородных и фторидных концевых групп. Как видно из рисунка, большинство исследованных стекол имеют микротвердость выше $2000\text{MN}/\text{m}^2$ и, следовательно, предел тягучести стекол достигается раньше предела прочности [117].

Считается, что пластическая деформация стекла, которая возникает от вдавливания, исчезает при нагревании стекла, и в области температур стеклования, практически, полностью исчезает. Следовательно, микротвердость, как и другие физические свойства стекол, во многом определяются пространственной структурой стекла, которая фиксируется при охлаждении расплава в области трансформации стекла. Бартеневым Г.М предложена взаимосвязь микротвердости стекол с температурой стеклования и объемом микропустот.

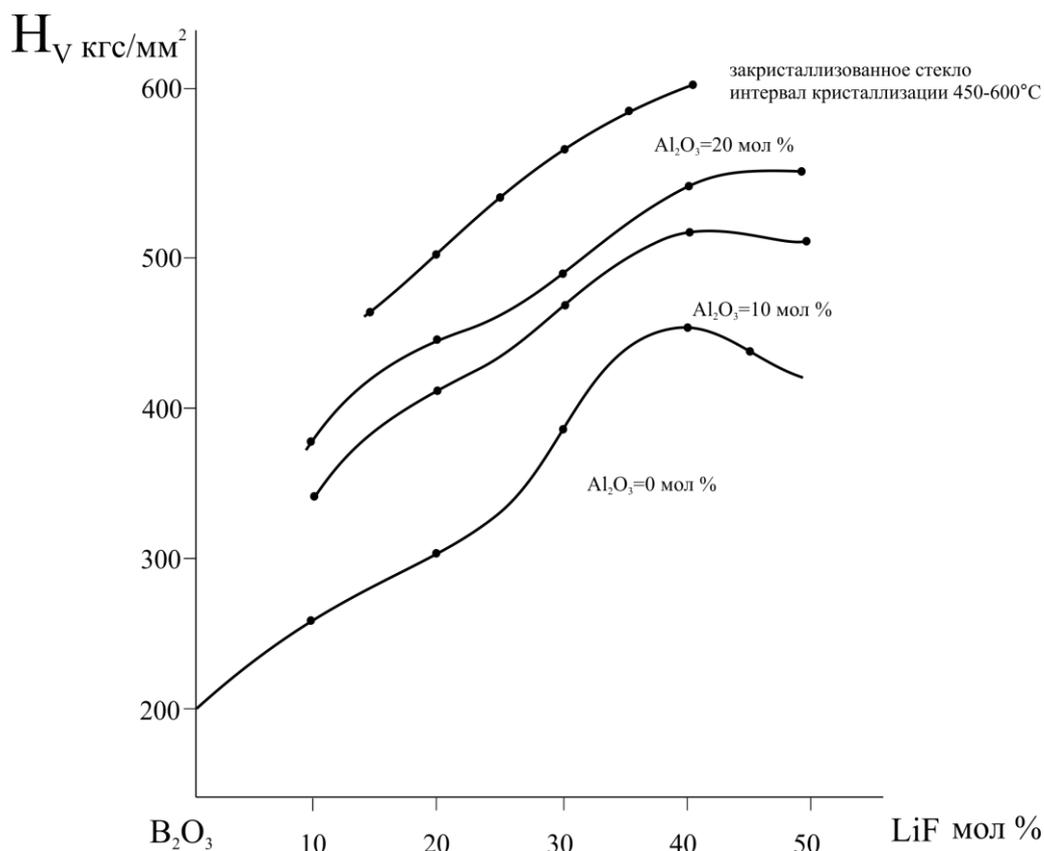


Рис 4.9 Зависимость микротвердости стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ по разрезам $Al_2O_3=0, 10, 20$ мол%, и ситаллизированных стекол по разрезу $Al_2O_3=20$ мол%.

При этом учитывается, что энергия образования микропустот пропорциональна температуре стеклования ($E_0=3KT_g$)

$$H=3K/V_0 \cdot T_g; \text{ где}$$

K -постоянная Больцмана; T_g -температура стеклования;

V_0 -объем микропустот

Величина микропустот для стекол одной системы с основным стеклообразователем, SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 и т.д., меняется в узком интервале. Например, для силикатных стекол значение $3K/V=0.8$ кгс/мм²град [118].

Рассчитанный по данной формуле объем микропустот для стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ измеряется в интервале $8.5-10A^3$. Следовательно, стекла отличаются

высокой степенью деполимеризации пространственной структуры, по сравнению с силикатными стеклами. Однако, как видно из кривых Hv –от состава, увеличение количества модифицирующего катиона лития и ионов фтора в стекле до определенной концентрации (до ~ 35 - 40 мол%) приводит к увеличению пространственной увязанности каркаса, то есть, к увеличению межмолекулярных связей, и в следствии этого- микротвердости стекол. В области высокого содержания фторида наблюдается снижение значений микротвердости стекол, что свидетельствует об образовании ослабленных концевых связей В-О-Li, В-F в стекле.

4.5 ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СТЕКОЛ СИСТЕМЫ V_2O_5 - Al_2O_3 -LiF АКТИВИРОВАННЫХ ГАЛОГЕНИДАМИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Стекла, способные изменять спектральные свойства при воздействии излучений оптического диапазона, являются фотохромными, которые получили широкое распространение и интенсивно изучаются в настоящее время в качестве светофильтров с переменным светопропусканием, в качестве регистрирующих материалов и т.д. Особенностью фотохромных стекол является их обратимое изменение светопропускания при циклическом воздействии активного излучения. При воздействии активного излучения определенной длины волны стекла темнеют, и резко увеличивается их оптическая плотность. После прекращения действия активного излучения стекла самопроизвольно возвращаются в исходное состояние. В отличие от обычных окрашенных стекол, фотохромные характеризуются метастабильными центрами окрашивания. Эффект фотохромизма в стеклах можно получить: а) возбуждением УФ-излучения на стекло отличающегося дефектом структурной сетки, особенно количеством вакансии немостикового атома кислорода, б) введением активаторов. Эти стекла могут быть характеризованы, как собственно фотохромные или гомогенные стекла. При воздействии УФ-излучения

возбужденные электроны захватываются дефектами структурной сетки и образуют центры окраски, способные поглощать излучения видимой области спектра (≈ 575 - 580 нм). Положение максимумов полосы наведенного поглощения зависит от состава стекла (в особенности от количества элементов переменной валентности), а релаксационные процессы происходят с высокой скоростью.

Наиболее перспективны фотохромные стекла, где фотохромный эффект образуется за счет фотолиза галогенидов тяжелых металлов, типа AgCl, CuCl, AgBr, CdBr, CdCl и т.д. Указанные светочувствительные соединения образуют при варке стекол дисперсную фазу, равномерно распределенную по всему объему стекла. Характерно, что многократное повторение циклов потемнение-релаксация не приводит к эффекту усталости [119].

Фотохромные стекла, активированные галогенидами серебра, меди и кадмия, являются наиболее фотохимически чувствительными материалами, способными изменять спектральные свойства при воздействии излучений оптического диапазона. Практическое значение имеют фотохромные стекла, отличающиеся высокой разрешающей способностью: модуляторы света, светозащитные пластинки и стекла для оптической записи информации. Активированные стекла представляют собой двухфазную систему, состоящую из светочувствительных микрокристаллов – “носителей фотохромизма” и матричного стекла. От размера мелкодисперсной светочувствительной кристаллической фазы зависит прозрачность или интенсивность рассеяния света ввиду опалесценции или “глушения” стекла. Оптические и релаксационные свойства этих стекол зависят от их состава и светочувствительной фазы, размера частиц, условий дополнительной термообработки и т.д. [120-123]. В настоящее время подробно исследованы свойства и процессы фазового разделения оксидных, силикатных, боросиликатных и алюмоборосиликатных фотохромных стекол, однако влияние микроструктуры матричных стекол на спектральные характеристики и фоточувствительность фотохромных стекол изучено недостаточно. Выявление общих закономерностей взаимосвязи состава и структуры исходного

стекла с его фотохромными свойствами даст возможность синтезировать стекла и стеклокристаллические материалы с заданными свойствами.

Фотоситаллы получают из светочувствительных стекол, содержащих такие ингредиенты, которые в результате облучения и термической обработки образуют стеклокристаллические материалы. Для получения прозрачных ситаллов кристаллы должны быть размером не более 200 нм. Характерно то, что прозрачные ситаллы могут иметь весьма низкие значения ТКЛР и быть слабо чувствительными к тепловым ударам.

Для получения стеклообразной матрицы для прозрачных фотоситаллов следует синтезировать стекла, в которых светочувствительные материалы и сенсбилаторы распределены равномерно. Что касается структуры матричного стекла, как было рассмотрено выше, следует выбирать стекла с микроликвационной структурой, способствующей в результате облучения образованию структурных дефектов и метастабильного состояния фотоэлектрона, который устойчив и сохраняет свою структуру при обычных температурах.

Для процесса метастабильной ликвации характерны все закономерности фазового разделения. С целью получения стеклокристаллических материалов на основе фторсодержащего стекла следует при низкотемпературной обработке обеспечить количество зародышей в единице объема стекла и регулировать скорость роста кристаллов. На рисунке.3.2 приведены электронномикроскопические снимки, показывающие изменение структуры стекла при термической обработке. Видно, что исходное стекло имеет микроликвационную структуру, приобретенную в процессе охлаждения расплава. Размеры каплеобразных областей в матричном стекле достаточно велики (0,5...1,5 мкм), на аморфную природу которых указывает отсутствие дифракционных пиков на рентгенограмме исходного стекла. Термообработка при 650° С приводит к увеличению диспергированных областей, а при длительной термообработке начинается выделение кристаллов. Обнаружено, что для возбуждения кристаллизации в области трансформации стекла и получения дисперсной структуры материала перспективны стекла, содержащие не более

20-25 мол.% LiF. При более высоких концентрациях фторида процессы фазового разделения идут с излишне высокими скоростями и трудно поддаются контролю. Степень кристаллизации в термообработанном стекле оценивалась количеством теплового эффекта на кривых ДТА в области трансформации стекла, по которым было определено также изменение T_g остаточного стекла, связанное с фазовым разделением и образованием гетерогенной стеклокристаллической структуры.

На рис. 4.10 представлены зависимости относительного удлинения закристаллизованного стекла состава B_2O_4 -40мол%, Al_2O_3 -30мол%, LiF-30 мол% в разных режимах термообработки. Как видно из приведенных кривых, ход изменения значений $\Delta l/l$ практически одинаков, с увеличением времени термообработки значения относительных удлинений стеклокристаллов уменьшаются.

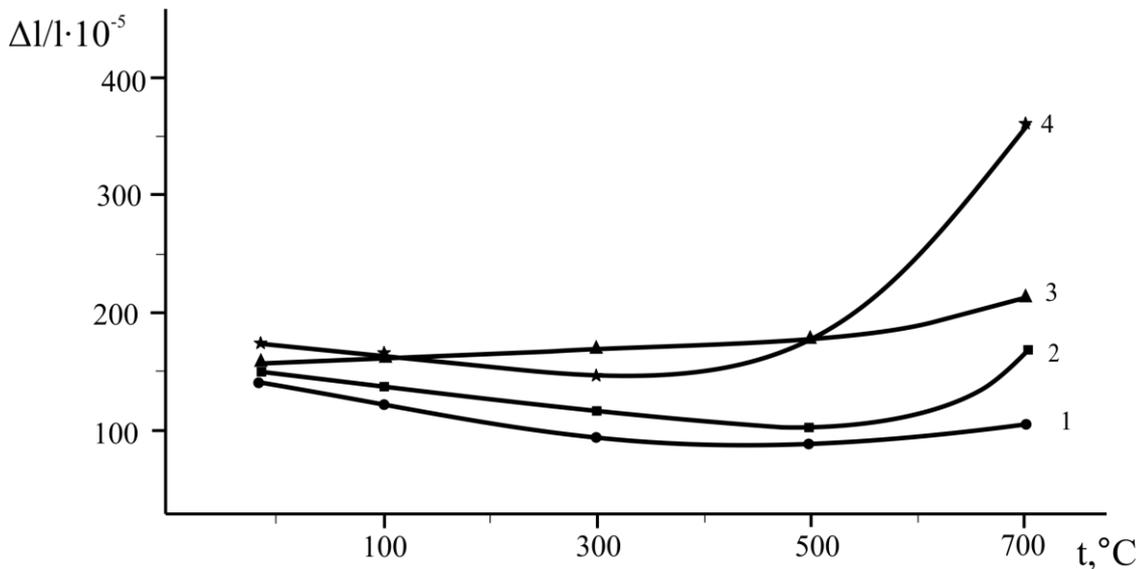


Рис. 4.10. Относительные удлинения закристаллизованных стекол:

1- 650°C, 2ч; 2- 650°C, 4ч; 3- 700°C, 2ч ; 4- 700°C, 6ч

Однако при длительной термообработке (700°C, выдержка 6 час, кр.4) значения $\Delta l/l$ закристаллизованного образца резко увеличиваются, что связано с увеличением количества стеклофазы в стеклокристалле при высоких температурах термообработки. Выявлено, что первичной кристаллической фазой является фторалюмоборат лития $LiAl_2B_2O_6F$, в структуре которого определяющими являются

цепочки из BO_3 , $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ и $\text{Al}(\text{O},\text{F})_4$, а при дальнейшей термообработке выделяется боралюминат $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$. Следовательно, на первой стадии термической обработки стекла, расположенного в поле кристаллизации фторалюмобората, происходит насыщение ионами лития и фтора фазы, богатой бором, далее кристаллизуется алюмоборат. Выделившиеся алюмобораты отличаются значительной асимметрией строения кристаллической решетки, а образование в частично закристаллизованном стекле частиц новой, более неупорядоченной фазы приводит к увеличению температуры деформации и снижению ТКЛР ситаллов [124].

Управляя процессами кристаллизации стекла на стадии выделения $\text{LiAl}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{F}$ и $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$, получены стеклокристаллические материалы с ТКЛР $(25-30)10^{-7}\text{K}^{-1}$. Это гетерогенные материалы, и их термическое расширение складывается из суммы расширений составляющих фаз. Из кривых рис. 4.10 видно, что чем больше количество двойного алюмобората, тем ниже значения относительного удлинения стеклокристаллического материала, полученного из монолитного стекла, закристаллизованного при разных температурах и экспозиции.

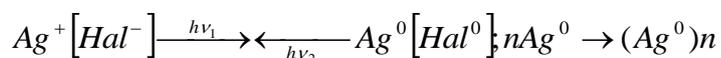
Наличие большой области метастабильной ликвации в литиевоалюмоборатной системе предопределило исследование возможности получения фотохромных материалов на основе неоднородных стекол.

Фотохромные свойства стекол, характеризующиеся обратимым изменением светопропускания при воздействии излучения, обусловлены не только количеством светочувствительных и сенсibiliзирующих компонентов, но и микроструктурой стекла. С целью выявления зависимости между склонностью структуры к микроликвации и фотохромными свойствами были исследованы стекла, расположенные практически на коноде, соответствующие соотношению $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiF}=1/3$, характеризующиеся наибольшей смешиваемостью. Следовательно, сохраняя соотношения в стекле Li^+/Al^3 , изменялось соотношение боратных и алюминатных групп, ответственных за образование микроликвационной структуры. Наиболее высокие показатели свойств получены для фотохромных стекол на основе галогенидов серебра. Спектральная чувствительность соединений $\text{Ag}(\text{Cl},\text{Br},\text{I})$ лежит в

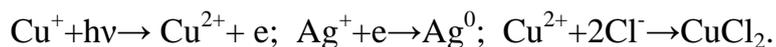
области от 300 до 600 нм [95]. Предельная растворимость AgCl в исследованных стеклах определялась визуально по появлению опалесценции. В некоторых случаях использовался рентгенофазовый анализ. В наших исследованиях в качестве светочувствительного компонента было введено в стекло 0,15 мас.% AgCl, а в качестве сенсibilизатора - 0,02 мас.% Cu₂O и их соотношение в стекле оставалось постоянным для всех составов. Стекла варились в электрической печи в корундовых тиглях и после выработки получены прозрачные стекла, обладающие устойчивыми, но слабо выраженными фотохромными свойствами.

Известно, что ультрафиолетовое (УФ) облучение стекол, содержащих галогениды тяжелых металлов, приводит к протеканию в них фотохимических реакций, изменению структуры и свойств. Обратимая реакция протекает только при условии, если продукты реакции не реагируют с окружающей средой (матрицей стекла) и не образуют стабильных соединений с компонентами стекла.

Фотолиз светочувствительных соединений и образование центров окраски, равномерно распределенных по объему стекла осуществляется по схеме .



В присутствии меди, способной выступать в роли сенсibilизатора протекает следующая реакция:



После удаления активного излучения идет процесс самопроизвольного распада центра окраски типа (Ag⁰)_n образованием Ag⁺[Hal⁻]. Оптимальные размеры кристаллов галогенида серебра (10-50нм) можно регулировать температурой и временем тепловой обработки. В исследованных стеклах эффект фотохромизма достигается при дополнительной термообработке стекол вблизи температуры начала деформации, что, по-видимому, связано было с выделением светочувствительной фазы [125].

Как видно из рисунка, увеличение концентрации В₂О₃ в стекле приводит к возрастанию скорости фотохромного процесса и способствует получению

фотохромных стекол с замедленной скоростью релаксации (восходящая ветвь кривых характеризует процесс потемнения, а нисходящая - обесцвечивание). Следовательно, увеличение концентрации в стекле Li^+ , отличающегося высокой силой поля, способствует замедлению скорости релаксации, что, по-видимому, связано с увеличением растворимости AgCl в стекле, учитывая увеличение мольного объема стекла за счет вхождения $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$, $\text{Li}(\text{O},\text{F})_6$ в пространственную структуру стекла.

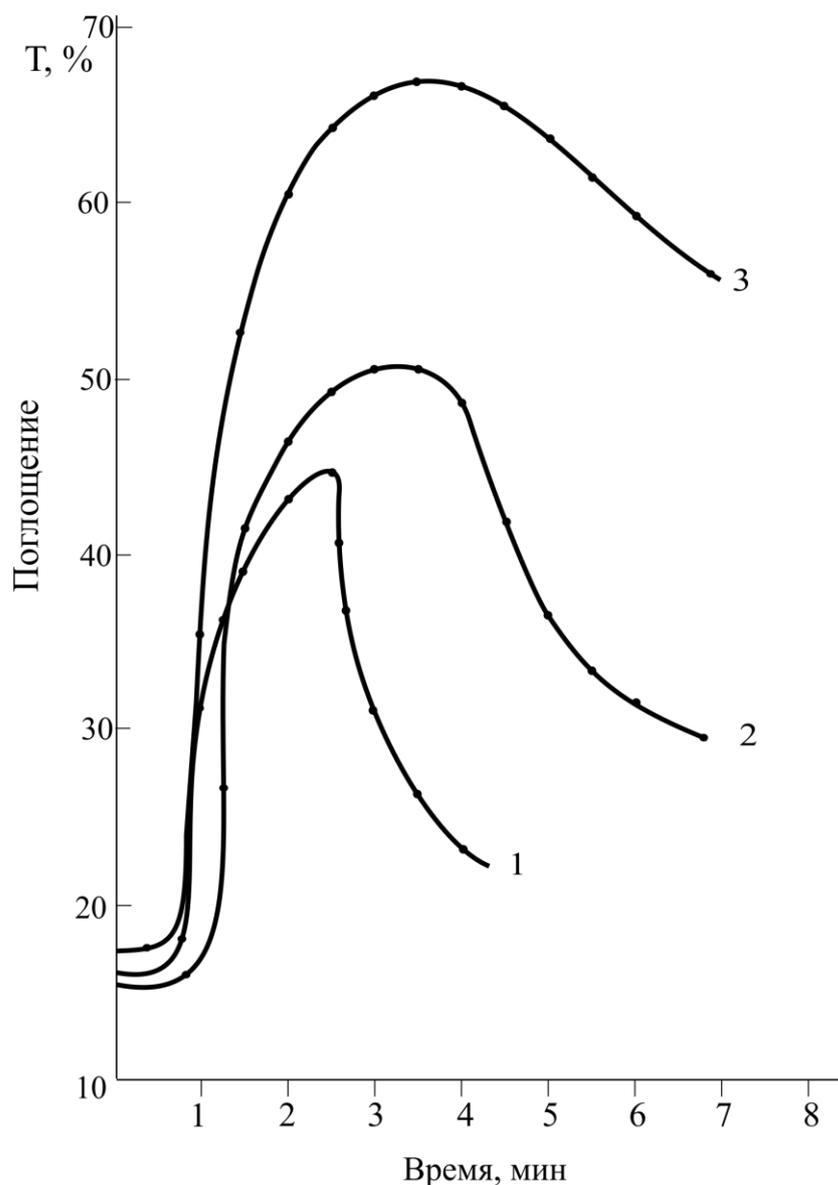


Рис. 4.11 Изменения светопропускания фотохромных стекол в зависимости от содержания V_2O_3 в стекле. мол%, 1-55; 2-50; 3-45

Согласно данным рентгенофазового анализа, фотохромный эффект достигается за счет образования микрокристаллов, равномерно распределенных по всему объему стекла. На рисунке 4.12 приведены рентгенограммы исходного и термообработанного стекла состава B_2O_3 -30 мол%, Al_2O_3 -30 мол%, LiF-40 мол%. Видно, что исходное стекло рентгено-аморфно несмотря на его микроликвационную структуру. При низкотемпературной обработке заметны дифракционные максимумы образовавшихся кристаллов. Отметим, что помимо основной кристаллической фазы, выделившейся во время кристаллизации стекла, проявляются также максимумы, характерные для хлорида серебра. При более длительной термообработке наблюдается усиление этих максимумов, что связано с ростом кристаллов и их стабилизацией. Следовательно, микроликвация, как направленная кристаллизация, однозначно способствует выделению микрокристаллов AgCl за счет образования новых поверхностей раздела фаз. Следует отметить, что если микрораслаивание в структуре стекла не обеспечивает необходимую пространственную структуру, то фотохромный эффект может отсутствовать [65]. На рисунке 4.13 представлен электросмикрокопический снимок стекла, обладающего фотохромными свойствами, где не выявляется каплевидная фаза. Одновременно видны образованные кристаллы, которые нами идентифицированы как алюмоборат лития $LiAl_2B_2O_6F$ и AgCl. Стекло прозрачно, а величина кристаллических фаз не более 20-30 нм.

Установлено, что интенсивность фотохромного эффекта при постоянной концентрации AgCl и Cu_2O зависит от содержания Al_2O_3 (рис. 4.11), т.е. от микроструктуры стекла, учитывая возможность алюминатных групп изоморфно замещать боратные группировки в структуре исследованных стекол.

Спектры поглощения стекол охватывают видимую область спектра и имеют широкую полосу поглощения в области 580...630 нм, обусловленную присутствием коллоидных частиц Ag и Cu в кристаллах их галогенидов, т.е. в микроструктуре стекол образуются равномерно распределенные центры типа AgO/AgCl и CuO/CuCl. Окрашивание стекол происходит за счет рассеяния света на частицах из-за разности показателей преломления стеклообразной и дисперсной фаз.

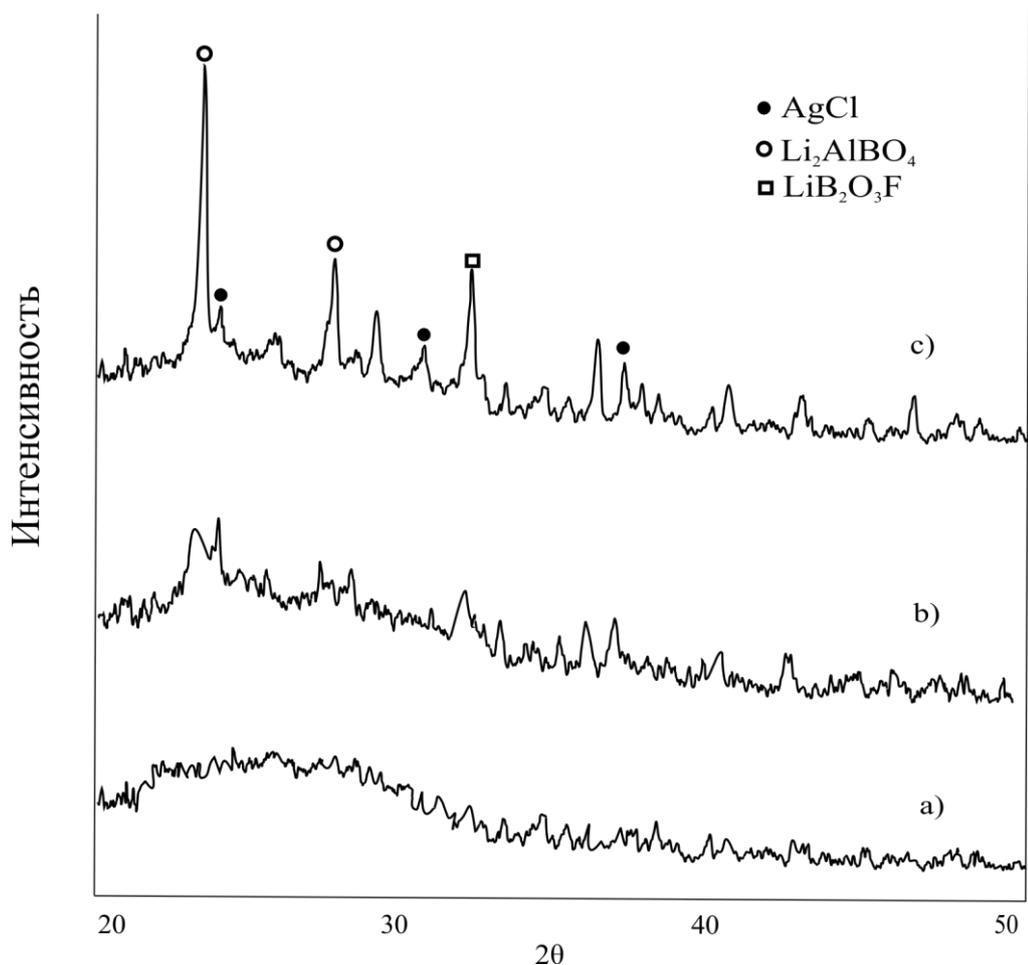


Рис. 4.12 Изменения интенсивности дифракционных пиков термообработанных стекол системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$: а) исходное стекло, содержащее 70% B_2O_3 . термообработанное стекло при б) 580°C в) 620°C (выдержка 2 часа).

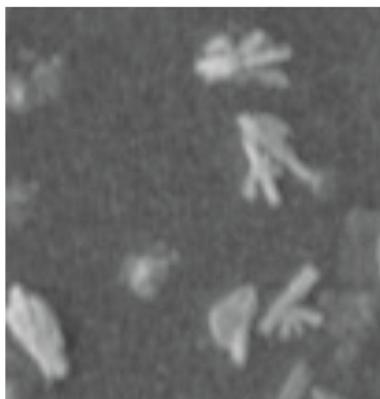


Рис.4.13 Электронмикроскопический снимок термообработанного стекла состава $\text{B}_2\text{O}_3\text{-30 мол\%, Al}_2\text{O}_3\text{-30 мол\%, LiF-40 мол\%}$

При рассмотрении спектров наведенного поглощения видно, что с увеличением концентрации Al_2O_3 интенсивность поглощения уменьшается, что свидетельствует об уменьшении размеров коллоидных частиц. Цвет синтезированных стекол в отраженном свете зеленовато-желтый, что соответствует размерам частиц от 30 до 50 нм, а при увеличении времени тепловой обработки получены глухие стекла, указывающие на наличие в стекле более крупных частиц светочувствительной фазы. Технология синтеза фотохромных стекол должна учитывать потери легколетучих компонентов стеклообразующего расплава (при синтезе стеклов улетучивается до 30% галоидов и серебра) [10], в связи с чем температура и время варки стекол были выбраны с учетом значений температуры ликвидуса системы в области исходных составов стекол.

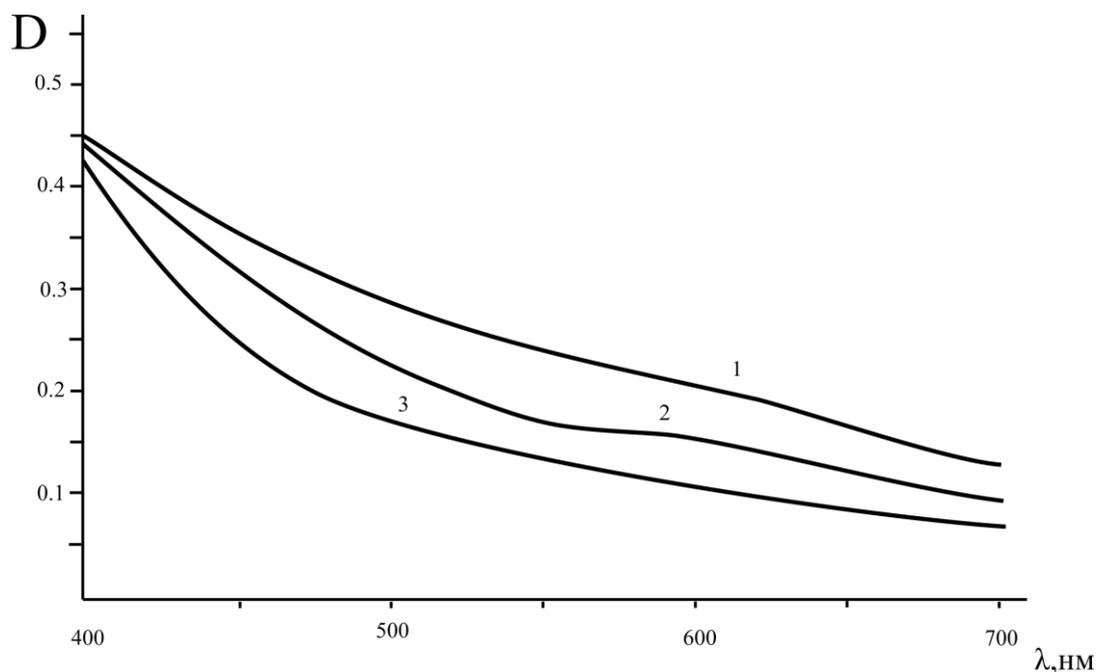


Рис. 4.14. Спектры поглощения стекол. Содержание Al_2O_3 (мол%): 1- 20; 2- 15; 3- 10, толщина стекол – 2 мм, УФ активация -10 мин

Анализ результатов влияния концентрации светочувствительных соединений и времени термообработки на величину фотохромного эффекта и размеры кристаллов позволил разработать матричное стекло, как основу для получения ситалла и

прозрачного ситалла с ТКЛР от 25 до $42 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$ с высокой прозрачностью в УФ и видимой областях спектра [126].

Таким образом, можно сделать заключение, что алюмообратная матрица в структурном отношении является благоприятной для введения светочувствительных кристаллов AgCl, и регулированием в структуре стекла отношениями алюминатных и боратных групп можно управлять и контролировать как количеством, так и размерами образующихся микрокристаллов. Т.е., получать прозрачные фотохромные стекла с необходимыми свойствами.

ГЛАВА 5.

**РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ И
СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Развитие светотехники, оптического приборостроения привели к созданию новых стеклообразных материалов, отличающихся высокой чувствительностью к действию излучения, используемых как чувствительные элементы в разных областях техники. В технике широкое применение нашли лазерные стекло, световоды, стекла, устойчивые к излучению гамма-рентгеновских лучей и нейтронов, фото и полихромные стекла и т.д.

Среди большого количества стекол повышенной светочувствительностью отличаются фотохромные стекла, способные изменять спектральные характеристики при воздействии излучения оптического диапазона. В некоторых вышеуказанных стеклах изменение оптических характеристик объясняется как образованием красящих центров, так и захватом электронов дефектами структуры, ионными вакансиями, и т.д. Отличительной особенностью фотохромных стекол является их обратное изменение их светопропускания при удалении активного излучения.

Среди большого числа стекол, которые были исследованы как матрицы для фотохромных стекол, широкое применение получили силикатные и боросиликатные стекла. Фотохромный эффект был получен при введении в состав стекол хлорида серебра. В этом отношении весьма перспективны и фторборатные, и, особенно, алюмоборатные стекла в виду особенностей их структуры (нахождением бора и алюминия в двух координационных состояниях) в структуре стекла, а также из-за их особенностей электронного строения. Как показали исследования стекол системы $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, фторсодержащие алюмоборатные стекла отличаются легкоплавкостью, узким температурным интервалом выработки, микроликвационной структурой, и, самое главное, при введении в их состав в качестве активных добавок AgCl и Cu_2O , приобретают фотохромные свойства, которые зависят от состава стекла и температуры предварительной термообработки.

Ввиду высокой летучести галогенидов при синтезе фотохромных стекол следует учесть как температурные условия варки, так и изменение химического состава при высокотемпературной варке. В технологии специальных стекол, какими являются фотохромные стекла, улетучивание расплава не только влияет на качество стекла, но и на воспроизводимость характеристик [127].

Для составления шихты используются химически чистые материалы, а варку производят в высокоглиноземистых или платиновых тиглях.

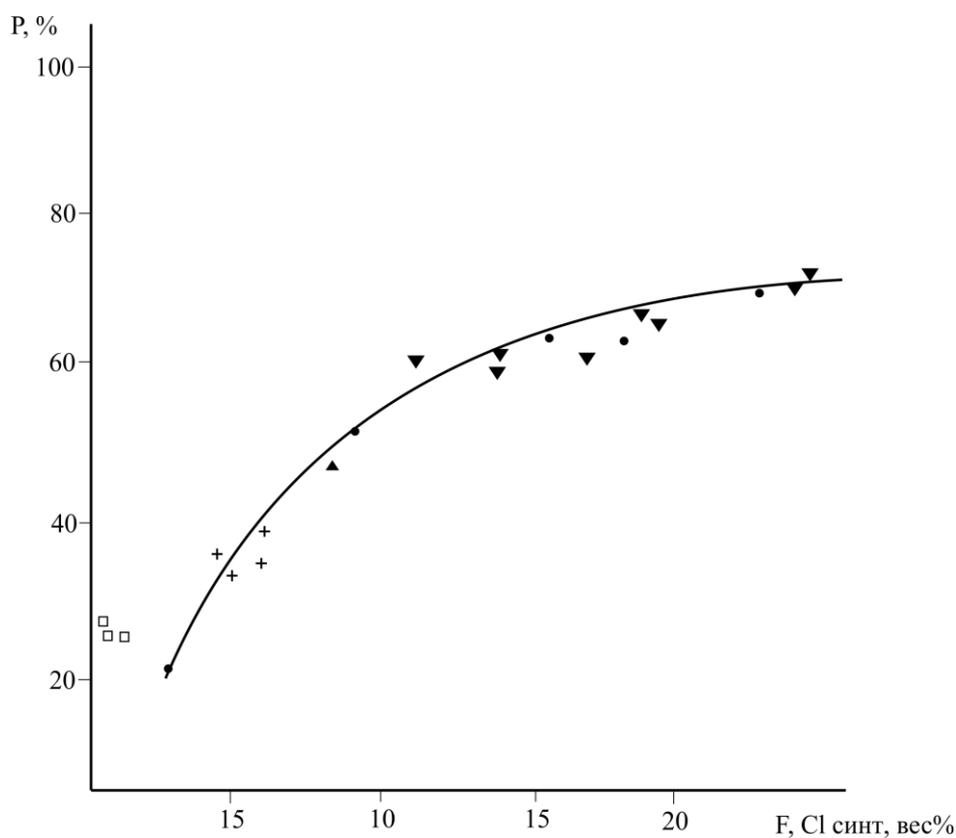


Рис 5.1. Зависимость потерь фтора и хлора при синтезе стекол систем
 ●-NaF, B₂O₃ [119], ▼R(Li, Na, K)F-B₂O₃ [120], + Свинцовоборатные стекла [121,122],
 □ -Исследуемые AgCl содержащие стекла [123]

На рис 5.1. приведена зависимость потерь фтора и хлора при синтезе стекол боратных и алюмоборатных систем.

Как видно из рисунка, при синтезе потери с увеличением концентрации галогенов в стекле увеличиваются. Приведены также литературные данные по улетучиванию фтора при синтезе фторсодержащих боратных и алюмоборатных стекол. Так как в изотерических условиях процесс улетучивания подчиняется закону давления пара, их концентрация в поверхностном слое снижается и не успевает восстанавливаться за счет диффузии из глубинных слоев. На процесс улетучивания сильно влияет также содержание борного ангидрида. Выявлено, что повышение температуры от 1200-1300°C приводит к увеличению летучести боратных стекол от 3.5-4 раза.

Большое влияние на летучесть галоген содержащих стекол имеет химический состав стекла и решающая роль в этом принадлежит оксиду алюминия. Выявлено, что в присутствии алюминия в стеклообразующем расплаве образуются относительно устойчивые алюминатные оксигалогенидные группы. При увеличении концентрации алюминия в стекле потери галогенидов значительно уменьшаются как при изотермической выдержке расплава, так и при повышении температуры [25].

Во многих работах отмечается, что фотохромные стекла можно синтезировать на основе любой стеклообразующей системы. Однако, как показали последние исследования [72], большей степенью склонны к образованию фотохромных стекол системы, содержащие оксид бора. Известно, что борсодержащие системы предрасположены к микроликвации, и, следовательно, было высказано мнение о необходимости ликвационных процессов для выделения светочувствительной фазы. Основное внимание, которое было обращено ликвационным процессам в матричном стекле, это выяснение возможностей получения локальных концентраций компонентов светочувствительной фазы, т.к., образование раздела фаз в аморфной структуре повышает вероятность выделения кристаллов светочувствительной фазы и ее локализации в межфазовой границе. Основная задача при изучении фазового разделения стекол для получения фотохромного эффекта- это выяснение возможностей описания процесса в начальной стадии при выделении галогенсодержащей фазы. На рисунке 5.2 приведена область фотохромизма в

системе $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$. Как видно из рисунка, фотохромные стекла получают в области метастабильного расслаивания системы, и, следовательно, можно предположить, что выделение светочувствительной фазы происходит на границе раздела фаз.

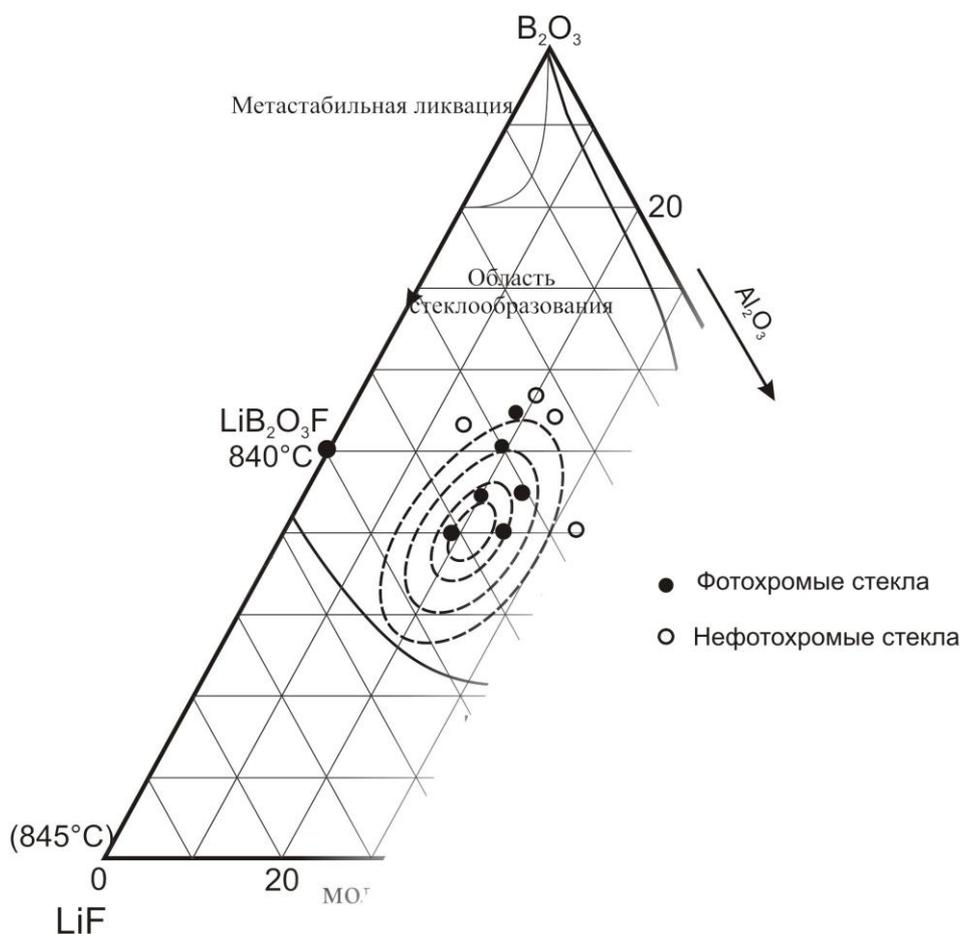


Рис 5.2 Область фотохромизма в системе $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$

Одновременно видно, что область фотохромизма несколько уже, чем область метастабильной ликвации. Выявлено, что стекла, синтезированные на основе разреза 20% Al_2O_3 , имеют приблизительно одинаковые фотохромные свойства. Вместе с тем, можно констатировать, что помимо метастабильного расслаивания большое значение имеет соотношение Al_2O/LiF , что, по-видимому, связано с возможностью

реализации ионом алюминия и бора своего координационного окружения, т.е. изменением размеров межтетраэдрических пустот в структурном каркасе, способствующих окисно-восстановительным процессам, происходящим между активатором и сенсбилизатором [128].

Известно, что одним из наиболее важных свойств стекол является их кристаллизационная способность, которая определяет весь технологический процесс синтеза. Направленной кристаллизацией стекол можно получать стеклокристаллические материалы с регулируемой прозрачностью и склонность к кристаллизации определяется составом стекол, а следовательно, расположением состава на диаграмме стеклообразования [53]. Результаты исследования интервала кристаллизации и теплоты кристаллизации стекол по разрезу 20% Al_2O_3 приведены на рисунке 5.3.

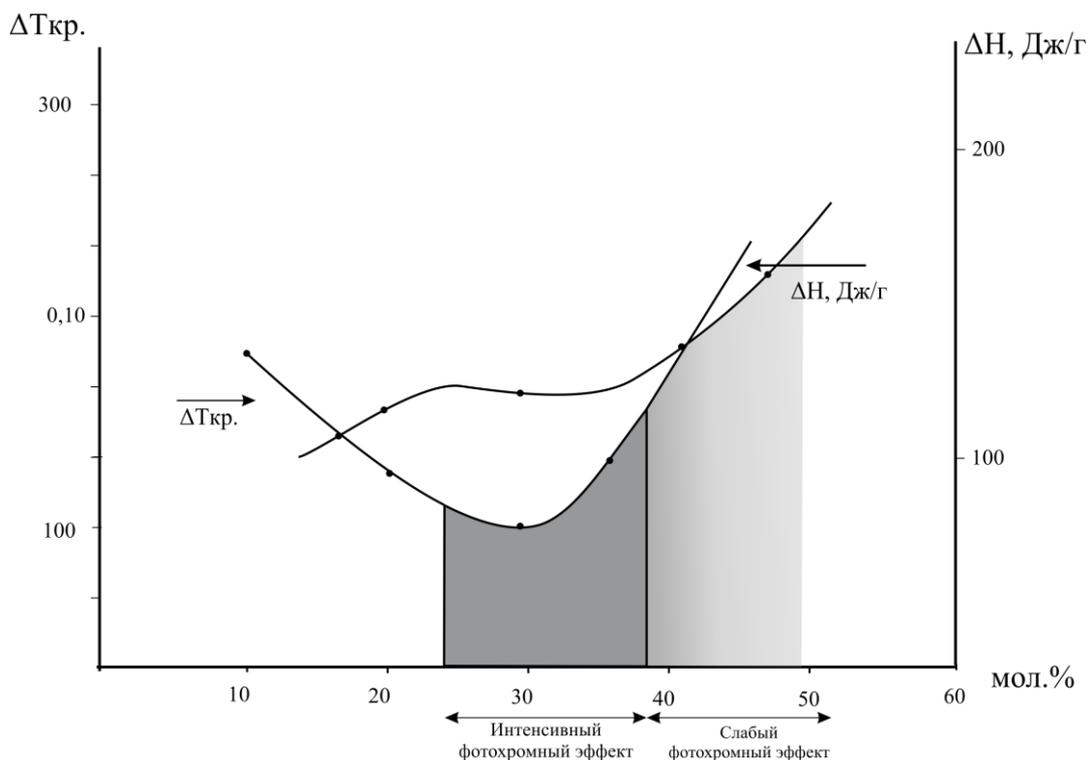


Рис. 5.3 Зависимости температурного интервала ($\Delta T_{кр}$) и теплоты кристаллизации (ΔH) системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ по разрезу $\text{Al}_2\text{O}_3=20$ мол.%

Фотохромные стекла отличаются от обычных стекол тем, что содержат незначительные добавки светочувствительных металлов и сенсibilизаторов. При правильном подборе этих добавок можно усилить эффект светочувствительности и снизить спонтанную кристаллизацию стекол. Стекла не должны содержать компоненты, поглощающие коротковолновое излучение без отдачи электронов. Стекла не должны содержать также элементы, которые принимают электроны и уменьшают выход металлических атомов светочувствительной фазы. Во многих работах также указывается положительное влияние Al_2O_3 - изменяющего равновесие между Ag^+ и Ag , Cu^+ и Cu , т.е., тем самым увеличивая стабилизацию иона серебра.

Общеизвестно, что растворимость $AgCl$ в стеклах очень низка, и понижение температуры при охлаждении расплава, или же повышение температуры термообработки активированных стекол, приводит к появлению явления опалесценции. Исследовано влияние содержания светочувствительной фазы на светопропускание алюмоборатных стекол, учитывая то, что в борокислородной сетке стекла Ag образует координационную сферу из анионов хлора ввиду высокой энергии связи В-О. Сказанное способствует выделению $AgCl$ в зависимости от его концентрации в стекле как в процессе выработки, так и дополнительной термообработки.

Для выявления оптимального количества вводимой светочувствительной фазы было исследовано исходное стекло, содержащее разное количество светочувствительной фазы при сохранении соотношения $AgCl/Cu_2O$.

На рисунке 5.4, приведены спектры пропускания стекол на основе состава B_2O_3 -45 мол%, Al_2O_3 -20 мол%, LiF -35 мол%, содержащего разное количество светочувствительных компонентов. Как видно из рисунка, в случае введения $AgCl$ -0.3, Cu_2O -0.04 стекла опалесцируют без термообработки, что указывает на предельную растворимость этих компонентов. Следовательно, количество галогенида серебра должно быть достаточным, чтобы не происходило спонтанное выделение кристаллов $AgCl$ в процессе охлаждения расплава, а с другой стороны-

контролируемым при дополнительной термообработке стекла. Одновременно из кривых видно, что при содержании AgCl -0.15 и Cu_2O -0.02 стекла получаются прозрачными и обладают фотохромными свойствами.

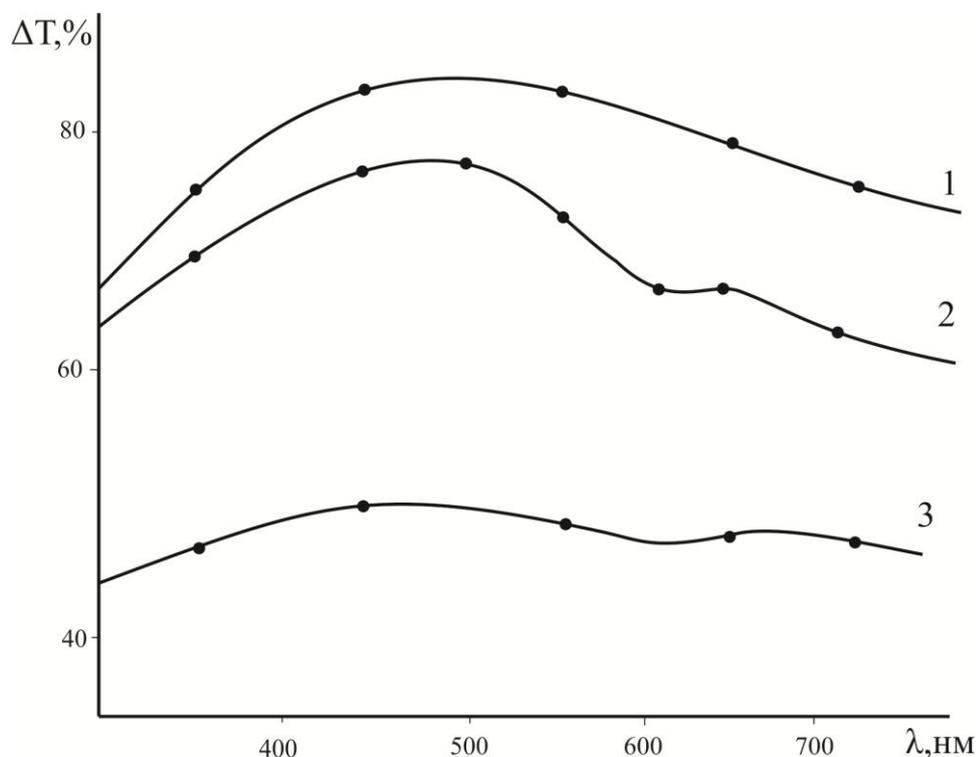


Рис 5.4. Спектральное пропускание стекол состава B_2O_3 -45 мол%, Al_2O_3 -20 мол%, LiF -35 мол% 1. Исходное стекло, не содержащее светочувствительных компонентов.
 2. Исходное стекло с добавкой AgCl -0.15 Cu_2O -0.02 (сверх 100)
 3. Исходное стекло с добавкой AgCl -0.3, Cu_2O -0.04, (сверх 100), опалесцирует без термообработки.

Процесс варки фотохромных стекол аналогичен варке бесцветных стекол одинакового состава, от которых фотохромные стекла отличаются только содержанием активатора и сенсibilизатора (AgCl , Cu_2O). Учитывая, что Ag и Cu могут находиться в структуре стекла в двух степенях окисления, варку производят практически в нейтральных условиях. Фотохромные свойства зависят от окислительно-восстановительных условий варки стекол, т.е. от правильного выбора

печной атмосферы, а также от температуры варки и времени выдержки стеклообразующего расплава [129].

Исследованные стекла содержат высокую концентрацию фтора и освещаются быстрее, чем обычные стекла. Причиной этого являются ослабленные фторные связи в структуре расплава, и, следовательно, низкая вязкость и поверхностное натяжение расплава.

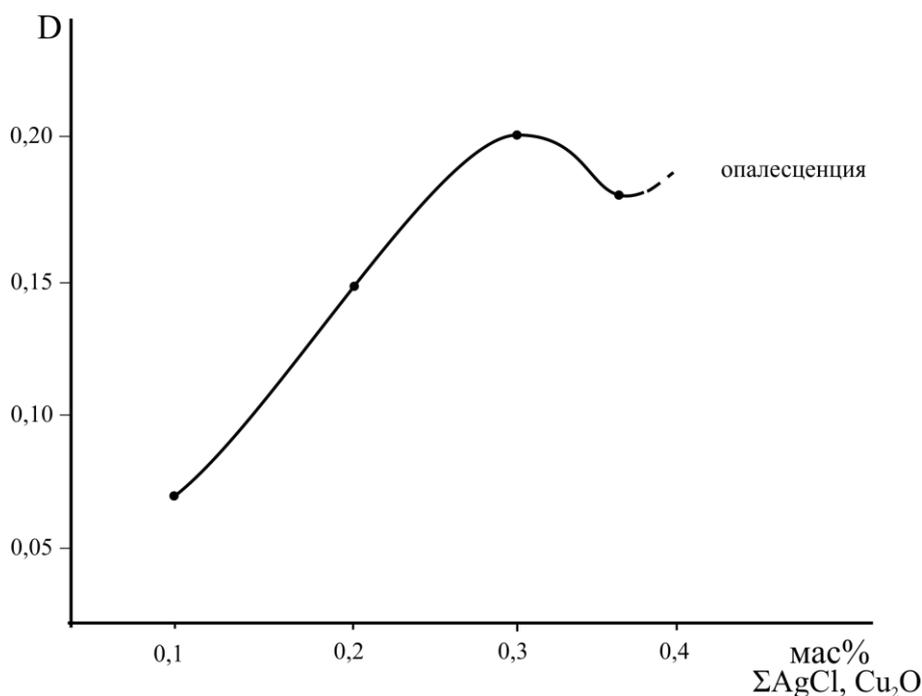


Рис 5. 5 Зависимость степени потемнения от концентрации в стекле светочувствительных компонентов.

Стекла варились на 200-250°C выше температуры ликвидуса в течение 60 минут. Схема печи приведена на рисунке 2.1. Различные назначения и характер эксплуатации фотохромных стекол, и, особенно, содержание в них легколетучих компонентов выдвигают дополнительные требования к варке и термообработке. Особенно это относится к прозрачным фотоситаллам, в технологии которых, присутствуют дополнительные термообработки для проведения как

предкристаллизационных процессов, так и образования светочувствительных центров. На рисунке 5.6 представлен режим варки стекол системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$.

Варка в печи с электрическими нагревателями способствует получению нейтральной атмосферы и быстрой регулировки подъема и снижения температуры стеклообразующего расплава. Для уменьшения летучести шихта засыпалась боем стекла того же состава, что способствовало также увеличению скорости развара шихты. Как видно из графика, подъем температуры, дополнительная засыпка шихты, боя, а также осветление составляют около 140 мин. Далее, после отливки расплава стекла проходили двухступенчатую термообработку для получения определенной величины выделившихся кристаллов стекла и микрокристаллических частиц галогенида серебра (рис.5.7).

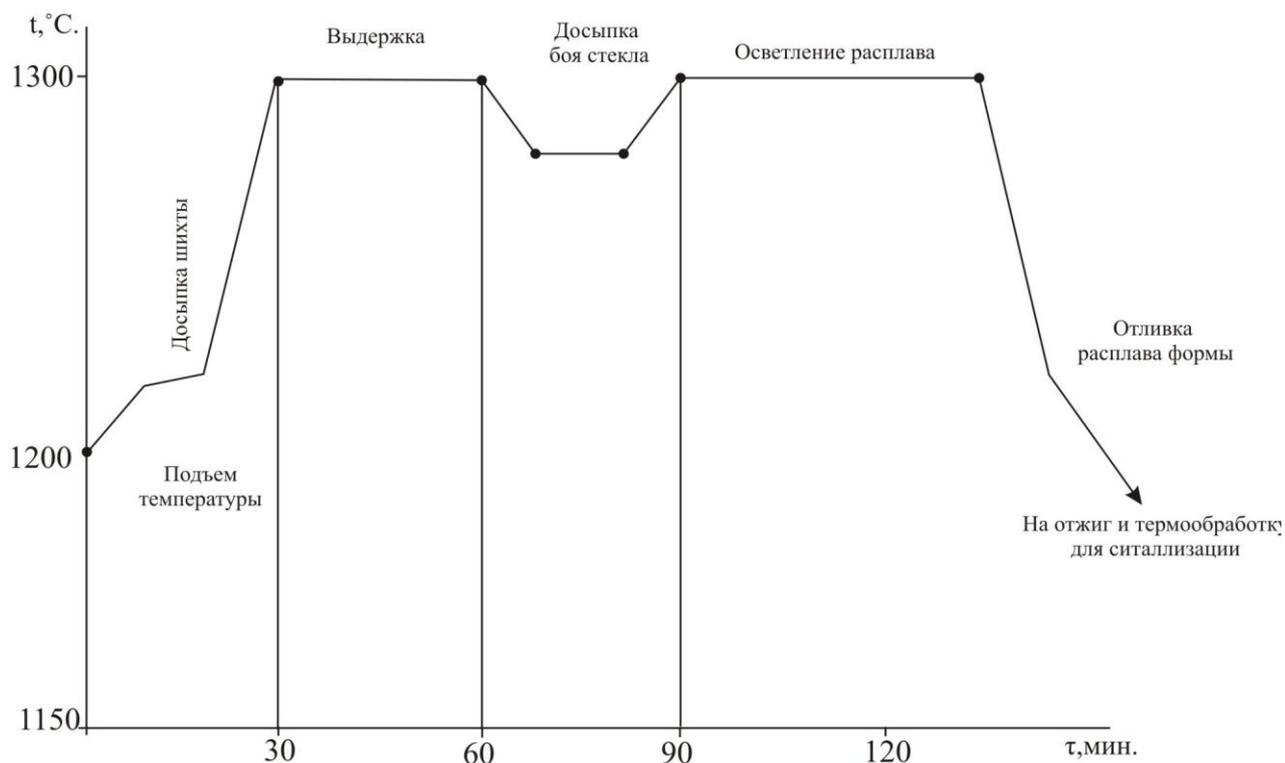


Рис. 5.6 Режим варки фотохромных стекол на основе системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$

Вторая стадия термообработки дает возможность регулировать фотохромные свойства, а именно спектральную чувствительность стекол к излучению и скорость процесса релаксации.

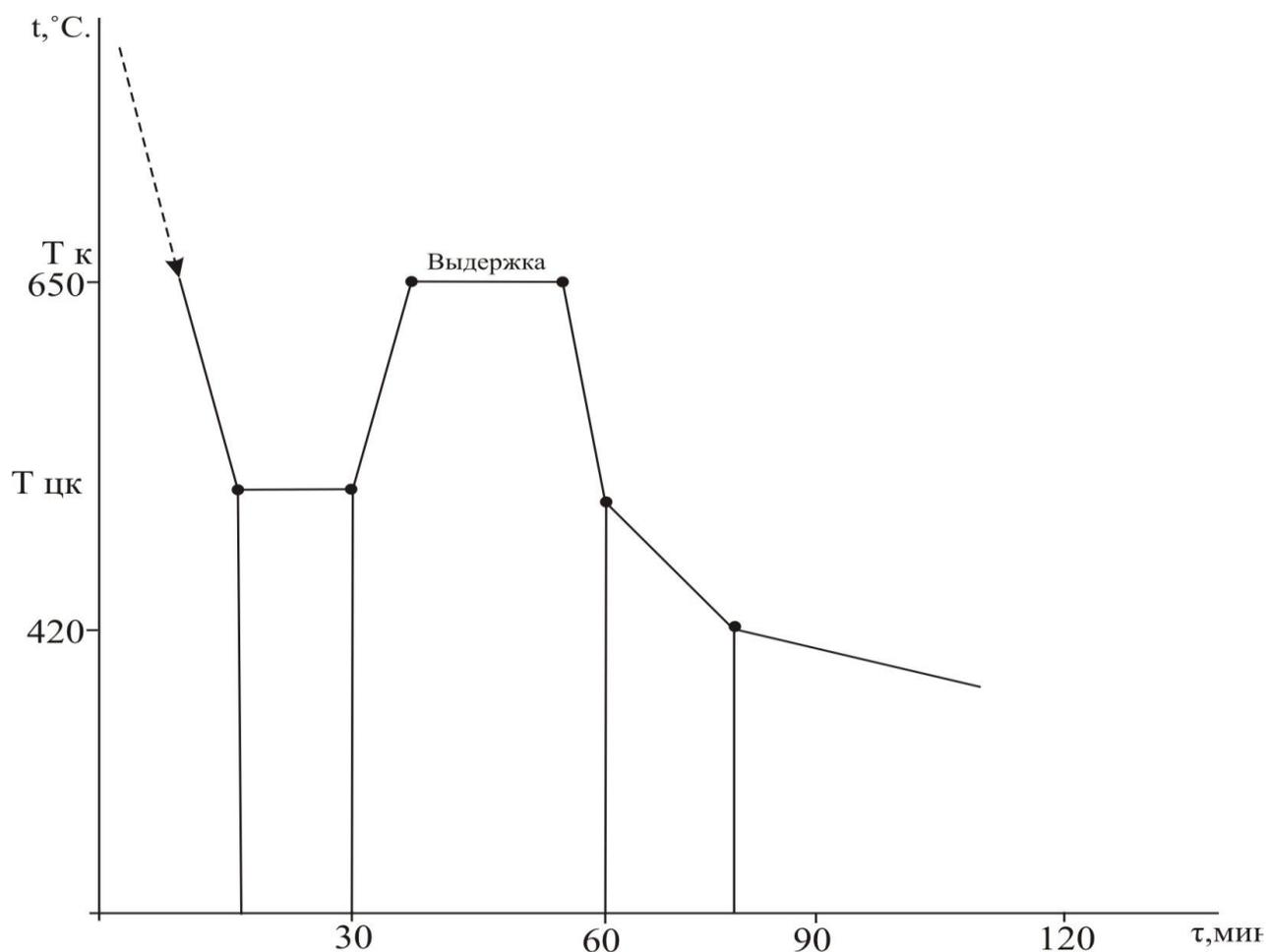


Рис. 5.7. Режим отжига и термообработки фотохромных стекол на основе системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$

Для образования центров кристаллизации с дальнейшим получением фотоситаллов процесс низкотемпературной тепловой обработки стекол осуществлялся в интервале трансформации (между температурой отжига, -10^{12} Па.с, и дилатометрической температурой начала деформации стекла- 10^5 Па.с). Известно, что при правильном определении температуры первой стадии термообработки можно уменьшить выдержку при этой температуре и обеспечить необходимый размер

светочувствительной фазы. Т.е., скорость направленной кристаллизации находится в прямой зависимости от температуры термообработки и вязкости стекла [130].

На основе выполненных исследований разработано стекло, на основе которого направленной двухступенчатой термообработкой получены фотохромные ситаллы. В таблицах 5.1 и 5.2 приведены разработанные составы и свойства стекол и стеклокристаллического материала [131].

Таблица 5.1

Составы разработанных стекол

Стекло	Состав стекол, масс%								
	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	LiF	Li ₂ O	SiO ₂	CaO	K ₂ O	AgCl	Cu ₂ O
1.	40.5	47.0	7.5	1.5	1.5	1.4	0.6	-	-
2.	55.0	28.0	10.8	2.4	3.2	0.5	0.1	0.15	0.02
3.	41.7	32.2	17.5	5.4	1.8	1.0	0.4	0.3	0.04

В таблице 5.2 приведены характеристики разработанных стекол и стеклокристаллического материала.

Разработанные стекла варились в течение 60 минут в электрической печи при температуре 1300-1350 °С. Обработка расплава производилась при температуре 950-1050 °С с дальнейшим отжигом образцов. Для регулирования скорости образования кристаллов, а также для их равномерного распределения в состав стекла был введен 17,50 масс% LiF. При большем количестве фторида фазовые преобразования происходят с большой скоростью, что резко отображается на физико-химических характеристиках стекла. В виде первичных фаз выделяются фторалюмоборат лития (LiAl₂B₂O₅F) и фторборат лития (LiB₂O₃F). Начальная кристаллизация регулируется в

области температур размягчения и стеклования - 450 -475 °С (0.5-1 час). Вторичная термообработка производится при температуре 580-600 °С в течение часа.

Таблице 5.2

Характеристики разработанных стекол и стеклокристаллических материалов

Наименование характеристики	Стекло		
	1.	2.	3.
Температура варки, °С	1350	1350	1300
ТКЛР, 10^{-7} K^{-1}	61.5	64.0	67.0
Стекло			
Сигалл	40.0	42.0	45.0
Температура стеклования, °С	440	420	410
Температура первой ступени термообработки, °С	470	450	450
Температура второй ступени термообработки, °С	600	580	580
Микротвердость, МПа	150	120	140
Пропускание (d= 1мм)			
300нм	68.0	65.0	65.0
500нм	81.0	82.0	82.0

Предлагаемые стекла и стеклокристаллические материалы имеют двухступенчатую температуру термообработки, что обеспечивает высокую механическую твердость и термоустойчивость, низкие значения ТКЛР, высокую прозрачность в видимой и УФ области спектра. Использование относительно низкой температуры варки, а также двухступенчатой термообработки уменьшает разъедание варочного сосуда, увеличивая их срок действия. Уменьшаются тепловые и энергетические расходы, следовательно, снижается себестоимость разработанных стекол и стеклокристаллических веществ.

Стеклокристаллические материалы синтезируются без использования дополнительных катализаторов.

С помощью регулирования процесса образования центров кристаллизации разработаны прозрачные наностеклокристаллические материалы с размером кристаллов 10-100нм, которые можно использовать в качестве оптически прозрачных высокочувствительных фотохромных ситаллов [132].

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Впервые была исследована область стеклообразования системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ и диаграмма состояния в этой области, и выявлены области метастабильной ликвации.
2. Теоретически обосновано, и практически установлено получение новых прозрачных стеклокристаллических материалов с фотохромными свойствами на основе системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ в микроликвационной области.
3. Выявлено, что введение фторида в исследованную систему расширяет область стеклообразования, что связано с увеличением количества оксифторидных группировок и их оптимальной упаковкой.
4. В трехкомпонентной системе выявлено образование инконгруэнтно плавящегося соединения $\text{LiAl}_2\text{O}_3\text{V}_2\text{O}_6\text{F}$, что свидетельствует о расположении иона фтора в каркас образующих VO_3F и AlO_3F группах.
5. Показано, что ввод LiF до 30 мол % приводит к координационным изменениям $\text{VO}_3 \leftrightarrow \text{VO}_3\text{F}$, $\text{AlO}_6 \leftrightarrow \text{AlO}_3\text{F}$, частичному образованию $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$ групп и их внедрению в анионный каркас стекла.
6. Показано, что имеющиеся на кривых свойства-состав перегибы и экстремумы связаны с алюмоборной аномалией в структуре стекла (координационными изменениями) с приоритетным образованием AlO_3F .
7. Показано, что наличие микроликвации, которая способствует образованию фотохромного эффекта при наличии активатора, не является основным необходимым условием. Фотохромный эффект зависит также от оптимального распределения металлических ионов-активаторов в межтетраэдрическом объеме структуры стеклообразного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен А.А. Химия стекла, Изд-во "Химия". Ленинградское отделение.-1970.-350С.
2. Болутенко А.И. Теория стеклообразного состояния и строение стекла// Свободная публикация, 2012.
3. Райт А., Синклер Р., Гримли Д., и др., Боратные стекла, надструктурные группы и теория беспорядочной сетки / Райт А., Синклер Р., Гримли Д. и др. // Физика и химия стекла. 1996. - Т. 22, N 4. - С. 364 - 382
4. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectr of boron oxide and alkali borate glasses//Phys. Chem. Glasses. 1965, v.6, N2, p. 46-54.
5. Warren В.Е., Krutter Н., Morningstar О. Fouirier Nlyssis of X-ray patterns of vitreous SiO₂ and В₂О₃ // J. Amer. Ceram. Soc. 1936, v.19, N7
6. Князян Н.Б. Боратные фторсодержащие стекла, строение, свойства и применение// Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Ереван 2011
7. Голубков В.В., Титов А.П., Василевская Т.Н., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стеклообразного В₂О₃ // Физ и хим стекла, -1977, Т.3. N3. –С 312-314.
8. Голубков В.В. О структурной неоднородности стеклообразного В₂О₃ // Физика и химия стекла. -1996. –Т.22. N3. -С.238-247.
9. Князян Н.Б., Костанян К.А. Боратные и алюмоборатные фторсодержащие стекла // Химическая наука Армении на пороге XXI век, сборник тезисов. Ереван. -2000. –С.29.
10. Голубков В.В. Особенности структуры щелочноборатных стекол и ее релаксации // Физика и химия стекла.- 1996. –Т.22. N3. –С.248-260.
11. Тарасов В.В. Проблемы физики стекла .М., Стройиздат, 1979, с.256.
12. Schubert D.M., Smith R.A. Visi M.Z. Studies of crystalline nonmetal borates //Glass thechnol., 2003, v.44, N2, p.63-70
13. Годе Г.К. Синтез боратов. Рига: ч.1-2,1972, -428с.

14. Полищук С. А, Игнатъева Л.Н., Марченко Ю.В., Бузник В.М. Оксифторидные стекла (обзор) // Физика и химия стекла. 2011. - Т. 37, № 1. - С. 3-27
15. Брей Ф. Дж., Харис И.А., Бухольц Ф., Гайсбергер А.Е. Стеклообразное состояние. Л., Наука, 1983, с.55
16. Grscom D.L. Borate glass structure // Washington. 1976. –P.149.
17. Masao Kodama, Akihito Ono. Borate anomaly and anharmonicity in sodium borate glasses// The 5th International conference on borate glasses, crystals and melts. Book of abstracts. Italy.-2005.-P. 51.
18. Feller S.A., Dell W.J., Bray P.J. ¹⁰B NMR studies of lithium borate glasses // J. Non-Crystalline Solids, 1982, v. 51, № 1, p. 21-30.
19. Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А. Стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмоборатов // Хим. ж. Армении.-2007. -Т. 60, No 4- С.648-663
20. Леонюк Н.И., “Кристаллические бораты – оптические материалы нового поколения”, Природа №12, 2007
21. Мазурин О.В. Стеклование. –Л.: Наука, 1986, -158с.
22. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы, пер. с англ., М., 1970
23. М.М. Lezhnina, Н.КаËtker, У.Н.Купаст, Физика твердого тела. 2005, стр 47
24. Wright A.C., Leadbetter A.J. //J.Phys.and Chem. Glasses, 1976, v.17, №5, p.122.
25. Dunlevey F.M., Cooper A.R. // Bull.Amer.Ceram.Sos., 1972, v. 51, №4, p.374.
26. Нарай-Сабо И. Неорганическая кристаллохимия. Будапешт, Изд. АНВ. 1969, с.504.
27. А.К. Warshneya. Fundamentals of Inorganic Glasses, Soc. Glass Technol., GB, Sheffield, 2006.
28. Журавлев Г.И. Химия и технология термостойких неорганических покрытий. - Л.:Химия, 1975. -200 с.
29. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокомпозиты на их основе // Успехи химии. 2006. - Т. 75, № 12.-С. 1193-1210.

30. Федоров П.П. Кристаллохимические аспекты образования фторидных стекол // Кристаллография. 1997. - Т. 42, № 6. - С. 1141-1152
31. Wright A.C., Vedisheva N.M., Shakhmatkin B.A. What can crystallography tell us about the intermediate range order in borate glasses // Advances in X-ray analysis. - 1997. -V.39. -P.535-552.
32. Князян Н.Б., Арутюнян Н.М., Манукян Г.Г., Тороян В.Г., Костанян К.А. Алюмооборатные фторсодержащие стекла и стеклокристаллические материалы // Тез. Докл. Конф. По химической технологии. -2007. -М.: -С.127.
33. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов.- М. Изд. МГУ, 1983. -176 с
34. Кочарян Г.Л., Григорян Т.В., Матевосян А.Б., Гаспарян Л.А., Князян Н.Б. Стеклообразные материалы функционального назначения на основе оксифторидных боратных систем // Материалы XV Международной научно-практической конференции “Химия и химическая технология в XXI веке”, Томск, РФ, 26-29 мая, 2014-С.60-61.
35. Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмооборатных стекол //Арм. Хим. Журнал. -2001.N1-2. -Т,54. -С.36-46.
36. B¹⁰ NMR studies of the structure of borate glasses/ P.J. Bray, S.A. Feller, G.E. Feller, G.E. Jellison, Y.H. Yun// Proceeding of the 12-th International Congress of Glass Albuguegue, N.M , July 6-11, 1980, Part 1// J. Non-Chryst. Solids.- 1980.-V.38.-Part 1.—P.93-98.
37. Филипович В.Н., Калинина А.М., Фокин В.М. Проблемы связи структуры стекла с его способностью к объемной кристаллизации. В кн. «Стеклообразное состояние». Л: Наука, 1983. - С.124-131
38. Скрипов А.В., Скрипов В.П., Спинодальный распад, УФН 128, вып. 2, 1979, с. 193
39. L.R. Pinckley, G.H. Beall Nanocrystalline non-alkali glassceramics // J. of Non-Crystalline Solids, 1997, p-219-227.

40. Levin, E. M. The system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ / E. M. Levin, C. L. McDaniel // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. -V. 45. -№ 8. –P. 355 – 360
41. Саркисов П.Д. Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Труды Межд. науч-прак. конф. -М., 2003. -Т.1. -С.54-71.
42. Berul S.I., Nikonova I.N. System $\text{Li}_2\text{F}_2\text{-LiF.B}_2\text{O}_3$. Two liquids not observed despite horizontal portion of liquidus // J. Inorg. Chem. -1966. -V.4, N11. -P.490-493
43. Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Петрова О.Б. Стеклование и кристаллизация стекол на основе боратов редкоземельных элементов // Физика и химия стекла 2004.-том30, N1.-С.3,-8
44. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов.- М. Изд. МГУ, 1983. –176 с
45. Donoso J.P., De Lima R.P., Tambelli C.E. Glass structure and ion dynamics in $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-LiF}$ glasses. // XXIst International Congress on Glass. Abstracts, Strasbourg, 2007, n.4, p.181.
46. Князян Н.Б. Канд. дисс. Л. ЛТИ им. Ленсовета, 1979
47. S. B. Ray, “Preparation and characterization of aluminum borate,” J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, pp.2605-2609, 1992.
48. Y. Cheng, H. Xiao, C. Shuguang, and B. Tang, “Structure and crystallization of $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass” Phys. B 404, 2009. p.1230-1234
49. J. X. Li, T. Narita, J. Ogawa, and M. Wadasako, “In situ synthesis of porous ceramics with a framework structure of aluminium borate whisker,” J. Mater. Sci., vol. 33, pp. 2601-2605, 1998
50. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела //М.,1986, 558с.
51. Жуковец Ж.Т Влияние фтора на свойства стекол систем на основе $\text{SiO}_2\text{,B}_2\text{O}_3\text{, Al}_2\text{O}_3$ и K_2O . Ж.Физика и химия стекла, 1975, т.1., №3, с.285-287
52. M. Kaur, M. S. Saini, D.Singh, G.S. Mudahar. Synthesis and Characterization of Lithium Borate Glasses Containing Bismuth//International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS). Vol.1., Issue 8, 2014

53. Саркисов П.Д. Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов. М., Изд.РХТУ им.Менделеева, 1997, с.218
54. Володин В.Д., Егорышева А.В., Скориков В.М. Синтез нанокompозитов на основе ликвирующих стекол // Сб. тез. докладов VIII Межд. конф. 26 «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», г. Ки- словодск, 2008. С.23-25
55. Матевосян А., Арутюнян Н., Князян Н. Структурные преобразования в литийсодержащих боралюминатных стеклах при термической обработке // Сборн. матер. ГИУА .-Ереван, 2006.-С.82-85.
56. Benerjee B.K. Indian Assosi for the cultivationof Science. Proc. Inst. Sci. India, 1959, №3, p151-161
57. Knyazyan N.B., Kostanyan K.A., Gevorkyan M.M. Investigation of the alkaline borate glasses containing fluorine // Collect. Book of XVIII Inter. Cong. on Glass, San-Fracisco, 1998, p.318.
58. Воронько Ю. К., Галактионов С. С., Дмитрук Л. Н., Петрова О. Б., Попов А. В., Ушаков С. Н., Шукшин В. Е. Спектроскопические исследования стекол на основе боратов редкоземельных элементов // Физика и химия стекла -2006.-Т. 32, №1,-С. 1-12
59. Князян Н.Б. Фторсодержащие стекла и стеклокристаллические материалы на основе боралюминатных систем //Хим. журн. Армении.-2011. -Т.64, N2. -С.258-266
60. Матевосян А.Б., Арутюнян Н.М., Князян Н.Б. Фазовое разделение и фотохромные свойства фторсодержащих щелочеборатных стекол// Вестник ГИУА, Выпуск 15, N1, 2012.-С.68-76
61. Sooksaen P. Structure and Crystallization of Borate-Based Glasses for Machinable Material Applications// International Journal of Applied Physics and Mathematics, Vol. 2, No. 2, March 2012, -p. 89-98
62. Кочарян Г.Л. Канд. дисс. Ереван, НПУА, 2015

63. Куприянов А.А., Карпухина Н.Г. «Оксигалогенидные силикатные стёкла». // Журнал «Физика и химия стекла» Том 32, № 1, 2006 год.
64. Kamistos E.I., Karakassides M .A. and Chryssikos G.D., Vibrational spectra of magnesium-sodium borate glasses, Raman and mid infrared investigation of the network structural, The J .Physical Chem., 91, 1987.
65. Hovhannisyanyan R.M. Binary alkaline earth borates: phase diagram correction and low thermal expansion of crystallised stoichiometric glass compositions. // European Journal of Glass Science and Technology Part B. 2001, v.42, n.3, p.164-172.
66. Кумкумаджян Е.В. Влияние фторидов щелочноземельных металлов на свойства и строение магниевоборатных стекол // Дисс. канд. тех. наук: Ереван. 1997, - 158с.
67. Affatigato M., Teller S., Khaw E.J., Fiel D., Teoh B., Mathews O. The glass transition temperature of lithium and lithium-sodium borate glasses. -1990. –V.31. N1.-P.19-24
68. Shakhmatkin B.A., Vedishcheva N.M.Shiltz M.M., Wright A.C.. The thermodynamic properties of oxide glasses and glass-forming liquids and their chemical structure //J.Non-crystalline solids. -1994. –V. 177. –P.249-256
69. US 4526873, C03C 10/00 1985 Transparent, mullite glassceramics containing ZnO and method:
70. Варгин В. В., Засолоцкая М. В., Кинд Н. Е. и др. Катализируемая регулируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы, ч.1, Ленинград 1984, с. 252
71. Chryssikos G.D., Kamitsos E.I., Patsis A.P., Bitsis M.S. and Karakassides M.A. The devitrification of lithium metaborate: polymorphism and glass formation // J. Non-Crystalline Solids, 1990, v. 126, p. 42-51.
72. Ардашникова Е.И. «Неорганические фториды»//Соросовский образовательный журнал, том 6, №8, 2000, с.54-60.
73. Фёдоров В.Д., Сахаров В.В. и др. «Разработка высокочистых фторидных стёкол и световодов для приборостроения», Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. общества им.Д.И.Менделеева), 2001, т.XLV, №5-6, с.51-57.

74. Berul S.I., Nikonova I.N. System $\text{Li}_2\text{F}_2\text{-LiF}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ //Zh Neorg. Khim, 1966
75. Cozar O., Ardelean I., Bratu I., Simon S., Craciun C., David L. and Cefan C., IR and EPR studies on some lithium borate glasses with vanadium ions, J. Mol. Struc., 563, 421(2001)
76. Петровский Г.Т., Доценко А. В. Стеклообразные и стеклокристаллические оптические материалы // Оптический журнал. — 1993. — № 11. — с. 69—76
77. Валов П.М., Лейман В.И. Стадия формирования и рост зародышей фазы CuCl в стекле // Физика твердого тела, 2015, том 47, вып. 11, С.-2060-2065.
78. Леонюк Н.И., Леонюк Л.И. Кристаллохимия безводных боратов.- М. Изд. МГУ, 1983. —176 с
79. Chryssikos. G.D., Kamitsos E.I., Patsis A.P. Effect of Li_2SO_4 on the structure of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ glasses // J. Non-Crystalline Solids, 1996, v. 202, -p. 222-232.
80. Williams S.J., Elliot S.R. A continuous random network model for glassy B_2O_3 // The structure of Non-crystalline Materials 1982, Ed. P.H. Gaskell, J.M. Parker, E.A. Davis, London, Taylor and Francis, 1983, p. 407-416.
81. M. Krishna Murthy, K.S.N. Murthy, Nalluri Veeraiah, Thermoluminescence studies on $\text{NaF-B}_2\text{O}_3$ glasses doped with certain transition metal ions// Indian Journal of Pure and Applied Physics, 2000
82. D. Sreenivasu, N. Narsimlu, G. S. Sastry , V. Chandra Mouli, EPR study of Cu^{2+} in $\text{Na}_2\text{O-NaF-B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ glasses// Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1995
83. Петровский Г.Т., Доценко А. В. Стеклообразные и стеклокристаллические оптические материалы // Оптический журнал. — 1993. — № 11. — с. 69—76
84. Shelby J.E. Introduction to glass science and technology. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p.79.
85. Timofeeva V.A., Kvapil J. solubility and crystallization of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ from $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$ fluxes. Kristallografiya, 11, 289-294
86. Margaryan A. Ligands and Modifiers in Vitreous Materials: Spectroscopy of Condensed Systems, 1999, p.173

87. Вртанесян В.С. Синтез, свойства и структура фторсодержащих борфосфатных стекол, Канд. дисс., Ленинград, 1976
88. Галахова Г.С., Павлушкин Н.М., Артамонова М.В. Исследование фотохромных стекол, содержащих галогениды серебра // Силикаты: Труды МХТИ им.Д.И. Менделеева.-1989. -С. 29-32
89. Tick P, Dejneka M. Ultra -Transparent glass ceramics for fotonic // Proc. 19 Int. Congr.-Glass. Edinburg, 2001. -V. 2. -P.7-10.
90. Denker B., Galagan B., Osiko V. et al. Luminescent Properties of Bi-Doped Boro-Alumino-Phosphate Glasses // Journal of Applied Physics. 2007. - Vol. 87. -P. 135-137
91. Oprea I., Hesse H., Betler K. Optical properties of bismuth borate glasses // Opt. Mater. – 2004. – Vol. 26. – P. 235–237.
92. Шмурак С.З., Кедров В.В., Киселев А.П., Зверькова И.И., Эволюция спектральных характеристик при отжиге литий-боратных стекол, содержащих европий и алюминий // Физика твердого тела, 2013, том 55, вып. 2
93. Y.H. Zhou, J. Lin, S.B. Wang, H.J. Zhang. Optical Materials, 2002, p 13
94. М. З. Зиятдинова, Н. В. Голубев, В. Н. Сигаев, Г. Е. Малашкевич, Синтез и оптические свойства иттрий-алюмоборатных стекол, соактивированных редкими землями//Успехи в химии и химической технологии. ТОМ XXVIII. 2014. № 8, стр. 50-53
95. Dotsenko A.V., Glebov L.B., Tsekomskii V.A. Physics and chemistry of photochromic glasses. – N.W.: CRC Press, 1998. – 190 p
96. Kavei G., Ahmadi K., Khakhpour A.A. Oxide glasses doped with silver nanoparticles: properties and technologies.// International Materials Physics Journal, Vol. 1., N1, - 2013 P.-40-45.
97. Haroutyunyan N.M., Knyazyan N.B. The character of the liquation aluminium borate glass phases arrangement and obtainment of transparent glass ceramics // The 5th International conference on borate glasses, crystals and melts. Book of abstracts. Italy.- 2005 –P.7

98. Mashayekh S., Yekta B.E., Marghussian V.K., Precipitation of AgCl crystals on the surface of alumino-borosilicate glass by ion-exchange// *Ceramics-Silikaty* Vol.-54, (4), 2010, P.-357-361
99. Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Tsekhomskii V.A. Silver nanoparticles in oxide glasses: technologies and properties// www.intechopen.com
100. Химическая технология стекла и ситаллов под редакцией д-ра Н.М. Павлушкина.-М.: Стройиздат. -1983.-431 С.
101. Геворкян М.М. Синтез стеклообразных материалов на основе галогенид содержащих цинкалюмоборатных систем // Дисс. Канд. Хим. Наук:-Ер.:1999, 134с.
102. Егунов В. П. Введение в термический анализ: монография., Самара, 1996. — 270 с.
103. Демкина Л.И. Показатель преломления, средняя дисперсия и плотность борного ангидрида и боросиликатных стекол // *Физика и химия стекла*. 1993. - Т. 19, N 1. - С. 177-193
104. Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов.- Л.: Энергия, 1973.- 335 с.
105. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол Изд-во “Наука и техника”, Минск 1975
106. Славянский В.Т. О методике определения вязкости расплавленных стекол// *ЖФХ*.-1952.-Т.26.-С.1721-1726.
107. Немилов С.В. Вязкость боратных стеклообразующих расплавов: особенности тетраэдра BO_4 как кинетической единицы // *Физика и химия стекла*. -1997. –Т.23. N1. – С. 3-42
108. Chrenkova M., Danek V. System $\text{LiF-B}_2\text{O}_3$ // *Chem Pap.*, 1992
109. Свойства и разработка новых оптических стекол. / Под редак. Царевского, Л., 1977.

110. Резников В.А., Соловьев Л.Е., Холмогоров В.Е. О механизме фотохромного процесса медногалоидных фотохромных стеклах//Журнал технической физики, 1999, том69, вып. 5, С.-93-96.
111. Матевосян А.Б. Арутюнян Н.М., Князян Н.Б. Исследование процессов фазового разделения при температурной обработке литиевоалюмоборатных стекол // Сборник материалов I Международной конференции по химии и хим. технологии, Ереван, 2007. - С.17-20.
112. Shakhmatkin B.A., Vedishcheva N.M.Shiltz M.M., Wright A.C.. The thermodynamic properties of oxide glasses and glass-forming liquids and their chemical structure //J.Non-crystalline solids. -1994. –V. 177. –P.249-256
113. Дейч Л.И. О поглощении света стеклами в дальней области ИК области спектра// Письма в ЖЭТФ, том 56, вып.10.,С.-508-510.
114. Болдырев К.Н., Боровикова Е.Ю., Добрецова Е.А., Куражковская В.С., Леонюк Н.И. Инфракрасная спектроскопия редкоземельных алюминиевых боратов $RAl_3(BO_3)_4$ ($R = Y, Pr \square Yb$)// Оптика и Спекроскопия, Москва, 2014
115. S. Schuller, A. Grandjean, O. Pinet, P. Perouty, T. Blisson Phase separation and crystallization of UMo glass
116. Немилов С.В. Природа вязкого течения стекол с замороженной структурой и некоторые следствия валентно- конфигурационной теории текучести // Физ. и хим. стекла. – 1978. – Т.4, №6. – С.662-674.
117. Милюков Е.В. Державин С.Н., Иванов А.В. Зависимость микротвердости стекол от напряженности поля катиона.//Физ. и хим. Стекла. 1989, т.5, с.552-555.
118. Avramov I. Viscosity in disordered media // J. Non-Cryst. Solids. – 2005. – V.351, №40-42. – P. 3163-3173.
119. Яковлев И.А., Шустин О.А. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов//Наука. Москва, 1990
120. Paje S.E., Garcia M.A., Villegas, M.A., Lopis J. Optical properties of silver ion-exchange antimony doped glass// Journal Non-Crystal Solid, P.-28-136

121. Денисов Ю.В., Кириленко И.А., Маврин Б.Н., Подобедов В.Б., Рылев А.П. Опалесценция при низкотемпературных структурных переходах в неорганических стеклах// Письма в ЖЭТФ, том 55, вып.-2, С.-121-124.
122. Агекян В.Ф., Степанов Ю.А. Оптические и структурные свойства микрокристаллов галогенидов таллия в пористой матрице// Физика твердого тела, 2001, том 43, вып.4, С.-730-732
123. Матевосян А.Б., Князян Н.Б. Прозрачные стеклокристаллические материалы на основе системы $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии “Химия материалов, наноструктура и нанотехнологии”, Москва, 2007. –С. 27.
124. Матевосян А.Б. Свойства и структура ликвирующих стекол системы $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // Сборник материалов II Международной конференции по химии и химической технологии.-Ереван, 13-17 сентября, 2010.-С.123-125.
125. Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении термообработке // Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 9, С.-1776-1779
126. Матевосян А.Б., Князян Н.Б. Прозрачные стеклокристаллические материалы на основе системы $\text{LiF-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии “Химия материалов, наноструктура и нанотехнологии”, Москва, 2007. –С. 27.
127. Цехомский В.Л. Фотохромные оксидные стекла // Физ. и хим. стекла. -1 -Т.4, №1. -С.3
128. Киприянов А.А., Карпухина Н.Г. Оксигалогенидные силикатные стекла // Физика и химия стекла, 2006, том 32, вып. 9, С.-1776-177
129. Матевосян А.Б. Фотохромные стекла на основе оксифторидной системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ //Армянский химический журнал, Т. 69 №4, 2016. –С.446-456
130. Подсвиров О.А., Сидоров А.И., Цехомский В.А., Востоков А.В. Формирование нанокристаллов меди в фотохромных стеклах при электронном облучении термообработке // Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 9, С.-1776-1779

131. ՀՀ Արտոնագիր № 2428 А: Ապակի ապակեբյուրեղային նյութեր:
Ա. Մաթևոսյան, Ն.Մ. Հարությունյան, Ն.Բ. Կնյազյան: Գյուտերի հայտեր:
Պաշտոնական տեղեկագիր, 2010
132. Матевосян А.Б. Разработка фотохромных стекол и стеклокристаллических материалов на основе системы В2О3- А12О3-LiF // Вестник НПУА, №1, –С. 18-26