

Физика

УДК 539.213.541.5

С. А. АКОПЯН, А. А. ВАРДАНЯН, ДЖ. Х. ГРИГОРЯН,
А. Е. РУСТАМЯН, Ю. С. ЧИЛИНГАРЯН

**ОБ УДЛИНЕНИИ ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ ПРИ
СТЕКЛООБРАЗОВАНИИ**

На основании сопоставлений измерений энтальпии размягчения стекол одинаковых составов и коэффициента термического расширения подтверждается изменение связей в структурных единицах при стеклообразовании.

Вопрос о состоянии исходных структурных единиц в оксидных стеклах является принципиальным и обсуждается давно и интенсивно. К настоящему времени многие исследователи считают, что этот вопрос решен более и менее точно [1]. Например, в монокристалле кварца структурной единицей является правильный тетраэдр SiO_4^{4-} , который сохраняется и в силикатных стеклах [2, 3]. В подтверждение подобных выводов приводятся следующие факты. Из рентгеноструктурных измерений следует, что длина связей $\text{Si}-\text{O}$ в кварцевых и силикатных стеклах имеет порядок 1,54—1,62 Å. Это, по мнению авторов [4], хорошо совпадает с длиной тех же связей в кристаллических кварцах (1,6 Å). По данным авторов [5], длина связи $\text{Si}-\text{O}$ в различных силикатных стеклах меняется в пределах 1,6—1,8 Å. Все сказанное свидетельствует о том, что параметры тетраэдра SiO_4^{4-} довольно лабильны в условиях получения силикатных стекол различных составов.

В работах [6—8] развиты взгляды на стеклогенность и структурные единицы при стеклообразовании, из которых следует, что параметры структурных единиц меняются не только от изменения состава, но и режима получения стекла. При этом структурные тетраэдры деформируются произвольно, т. е. если шихта составляется из поликристаллического (или кристаллического) диоксида кремния, содержащего правильные тетраэдры SiO_4^{4-} , то в процессе варки они деформируются в неправильные тетраэдры и замораживаются в этих состояниях. Для экспериментального подтверждения соответствующих выводов нами синтезированы натрий-кальций-силикатные стекла одинаковых составов при различных температурах с различными скоростями охлаждения. Затем измерялись энтальпии размягчения и температурный коэффициент линейного расширения, результаты которых приведены в табл. 1.

Синтез стекол осуществляли высокочастотным нагревом на установке ВЧИ-63 со стартером «графит в кварцевой трубке». Объем холодильного контейнера 2 л.

Коэффициенты линейного расширения измерялись дилатометрически на дериватографе Paulic Q-1500. Суть метода состоит в следующем

Содержание в весовых процентах		$T_{\text{д.б.}}$ °C	Скорость охлаждения град/час	$\alpha = 10^7$, K ⁻¹	ΔH , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$T_{\text{г}}$, °C
Na ₂ O	CaO					
7,5*	22	1600	800	69	104,3	650
7,5	22	1600	400	83	127,4	640
11,6	22	1600	800	76	82,6	615
11,6*	22	1600	400	98	101,4	610
22,0	22	1600	800	104	73,5	600
22,0*	22	1600	400	125	96,8	590
7,5	22	1800	800	61	96,1	640
7,5	22	1800	400	72	118,2	630
11,6	22	1800	800	69	78,4	610
11,6	22	1800	400	87	94,6	600
22,0	22	1800	800	92	69,7	690
22,0	22	1800	400	110	85,2	580

* Кривые ДТА этих составов приведены на рис. 1.

(см. рис. 2). Приготовленный в виде правильного параллелепипеда образец 1 (4 см в длину и площадью торца 1 см²) через кварцевый стержень 2 давит на коромысло весов 7. Образец сверху ограничен таким образом, что расширение в этом направлении не происходит. Изменение длины образца регистрируется на светочувствительной бумаге.

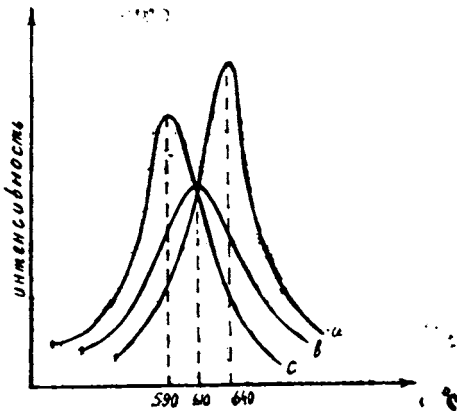


Рис. 1. Измерение энтальпии стекол методом ДТА: а) $\Delta H = 127,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, б) $\Delta H = 101,4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$, с) $\Delta H = 96,8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$.

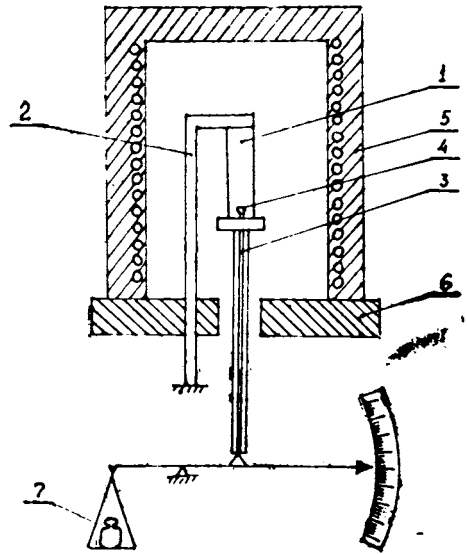


Рис. 2. Схема dilatометрического измерения коэффициента термического расширения.

Дериватографическим методом были измерены энтальпии размягчения указанных образцов.

Для количественной оценки ΔH снимается дериватограмма по ме-

тому дифференциального термического анализа (ДТА) вещества (в данном случае КВг) с известной энтальпией плавления (24.8 кДж моль).

Исходя из работ [6—8], для одинаковых составов стекол, полученных при различных режимах, предполагаем следующее. Если T_1^b —максимальная температура варки, v_1 —скорость охлаждения расплава при стеклообразовании, E_1^j —внутренняя энергия стекла, то для данного определенного состава получаем следующую картину (табл. 2).

Таблица 2

Скорость охлаждения расплава Внутренняя энергия стекла (E_1^j)	Температура варки T_1^b	$T_2^b > T_1^b$
	$v_1 < v_2 < v_3$	$v_1 < v_2 < v_3$
	$E_1^j < E_2^j < E_3^j$	$E_1^j < E_2^j < E_3^j$

$$E_1^j > E_1^j, \quad E_2^j > E_1^j \text{ и } E_3^j > E_1^j$$

Аналогичные соотношения должны наблюдаться и для других составов, режимов варки и охлаждения. Согласно [6—8] в образцах стекол одинаковых составов и температур синтеза будут заморожены более высокие возбуждения, если скорость их охлаждения будет увеличена. Следовательно, энтальпии размягчения и температуры текучести (T_f) стекол будут меньшими, чем для стекол того же состава, полученных при более медленном охлаждении.

Стекла одного и того же состава, охлажденные с одинаковыми скоростями от более высоких температур расплава, имеют большую замороженную внутреннюю энергию, чем стекла, охлажденные от низких температур и, как следствие [6—8], меньшую величину ΔH . Все это отражено в табл. 1.

Таким образом, общие закономерности изменения коэффициента термического расширения и энтальпии размягчения данного состава при различных режимах получения стекол подтверждают общие принципы, выдвинутые в [6—8].

Кафедра оптики

Поступила 18.09.1986

ЛИТЕРАТУРА

1. Варшал Б. Г., Мазурин О. В. О роли комплексов в окисных стеклообразующих расплавах.—Физ. и химия стекла, 1975, т. 1, с. 80.
2. Долин С. П., Кондратьев Ю. Н., Шеголев Б. Ф. Электронное строение SiO_4^{4-} и $Si(OH)_4$.—Физ. и химия стекла, 1975, т. 1, № 1, с. 11.
3. Бобович Я. С. Гребенщикова Н. И., Щенер М. Я. Спектры комбинационного рассеяния и состояние сульфида мышьяка в сложных силикатных стеклах.—Физ. и химия стекла, 1986, т. 12, № 1, с. 69.
4. Керн Э. М., Чепнявский И. Я., Зытькова Л. Р., Ватолин И. А. Рентгенографическое исследование структуры магневосиликатного расплава.—Физ. и химия стекла, 1986, т. 12, № 1, с. 14.
5. Воронков М. Г. О межатомных расстояниях и природе связей в силикатах.—ДАН СССР, 1961, т. 138, № 1, с. 106—108.
6. Акопян С. А., Чилингарян Ю. С. Новый феноменологический подход к статистическому описанию стеклообразного состояния.—Уч. зап. ЕГУ, 1984, № 2, с. 71.
7. Акопян С. А., Чилингарян Ю. С. Стеклогенность индивидуальных веществ и систем и феноменологическое статистическое описание стеклообразного состояния.—Сб. статей, посвященных 20-летию со дня образования физфака ЕГУ, 1985, № 5, с. 114.
8. Акопян С. А., Рустамян А. Е., Чилингарян Ю. С. О понятии структурных единиц

Ա մ փ ո փ ու մ

Նույն բաղադրությամբ տարբեր պայմաններում սինթեզված ապակիների փափկացման էնտալպիայի և ջերմային ընդարձակման գործակցի չափման միջոցով ցույց է տրված ապակեգոյացման ժամանակ կառուցվածքային միավորներում քիմիական կապերի երկարության փոփոխությունը:

SUMMARY

The variation of chemical bonds lengths in structural units during glass formation is corroborated by measuring of softening enthalpy and thermal expansion coefficient in glasses synthesized in different conditions but of identical composition.