УДК 54-161.6

СТЕКЛА СИСТЕМЫ Bi_2O_3-B_2O_3: СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ, РЕЛАКСАЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Семерич Т.А., Бабицкий Н.А.,
научный руководитель д-р. хим. наук Жереб В.П.
Сибирский федеральный университет

В течении нескольких последних лет внимание физиков, химиков и материаловедов привлекла система боратов висмута, что во многом связано с обнаружением нелинейных оптических свойств трибората висмута BiB_3O_6. Кроме того интересны и стекла, образующиеся в этой системе. Они обладают высокими коэффициентом преломления и оптической прочностью, по этим параметрам они сравнимы со сверхтяжелыми кронами, но значительно проще в производстве. Известны диаграммы состояния системы Bi_2O_3 – B_2O_3 в стабильном и метастабильном состояниях. Данные об области стеклообразования также публиковались. Однако, найти в литературе систематическое описание термической устойчивости стекол боратов висмута затруднительно. в настоящей работе мы попытаемся внести некоторую ясность и дополнить имеющийся экспериментальный материал.

Область стеклообразования, как известно, зависит от метода получения стекла. Увеличение скорости охлаждения расплава, перегрева и времени проваривания приводит к росту стеклообразующей способности. Мы сравнивали области стеклообразования при медленном (2 К/мин) охлаждении расплава в тигле, при закалке капли расплава на медной подложке (10 - 10^2 К/мин) и раздавливанием между медными пластинами (10^2 - 10^3 К/мин). Также для получения объемных образцов расплав выливали в отверстие в металлической пластине. Такой подход позволил получить стекла в форме цилиндра диаметром около 6 мм и высотой 10 – 15 мм. Температура варки расплава для большинства составов составляла 1000 °С. При охлаждении расплава в тигле стекла образуются в интервале концентраций 35 – 45 мол% Bi_2O_3, закалка на металлической пластине позволяет получать стекла в области 30 – 55 мол% Bi_2O_3, а сдавливание расплава между двумя холодными медными пластинами - в области 35 – 70 мол% Bi_2O_3. Получение однородных стекол богатых оксидом бора затруднено из-за ликвации расплава. Стабильная ликвация в области до примерно 20 мол.% Bi_2O_3 и метастабильная ликвация до 40 мол.% Bi_2O_3 не позволяют получать однородные стекла. Однако, значительный перегрев расплава (выше 1100 °С) позволяет избежать ликвации при быстром охлаждении расплавов за счет чего интервал получения однородных стекол незначительно увеличивается (до 25 мол.% Bi_2O_3).

Для оценки термической устойчивости стекол были проведены измерения температур стеклования и кристаллизации стекол (рисунок 1). Важной характеристикой, определяющей устойчивость стекла к кристаллизации считается разность температур кристаллизации и стеклования. На рисунке 1 также представлены эти данные.

Оценка кажущейся энергии активации неизотермической кристаллизации стекла проводилась по методу Такхора (Takhor). Суть метода заключается в построении зависимости температуры кристаллизации от скорости нагревания в аррениусовских координатах. В качестве примера на рисунке 2 представлены термограммы нагревания стекла состава $Bi_4B_2O_9$ с различной скоростью. А на рисунке 3 представлена концентрационная зависимость энергии активации кристаллизации.

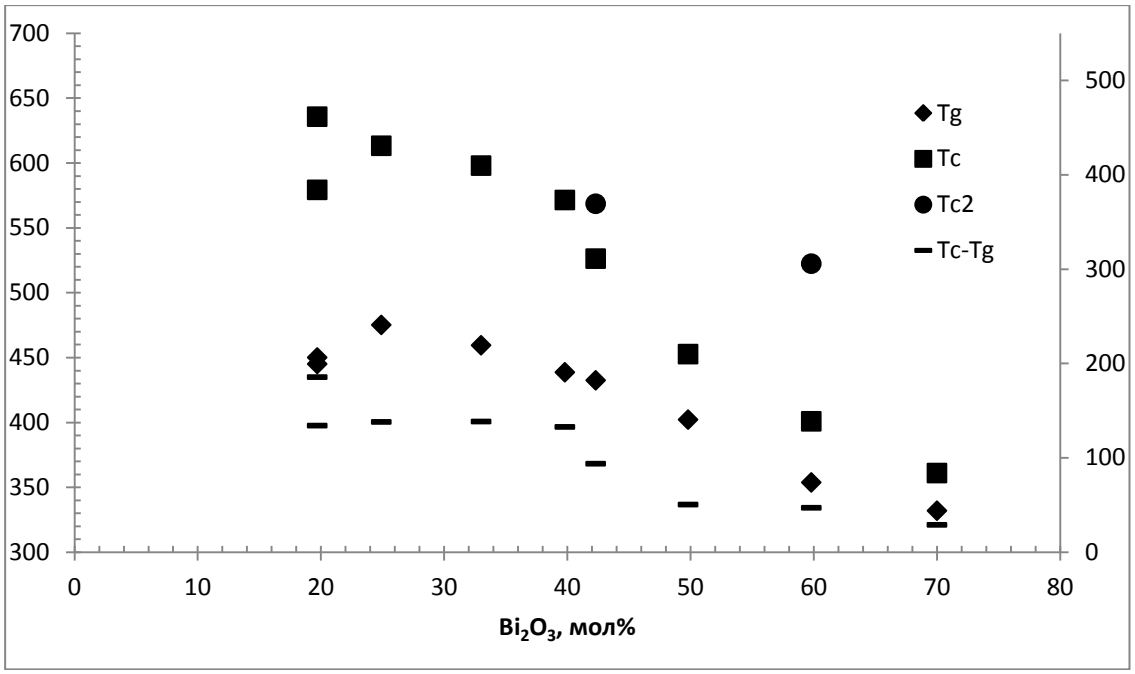

Рисунок 1 – Температуры стеклования и кристаллизации стекол системы Bi_2O_3 – B_2O_3 и разность температур стеклования и кристаллизации (T_c-T_g)

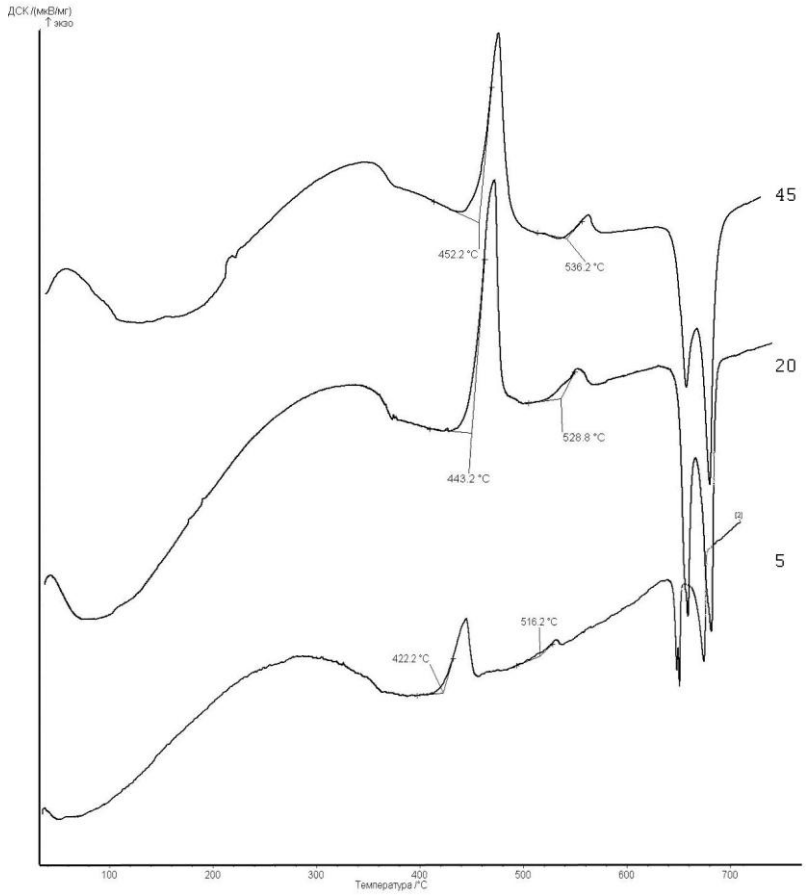

Рисунок 2 – термограммы нагревания стекла состава $Bi_4B_2O_9$

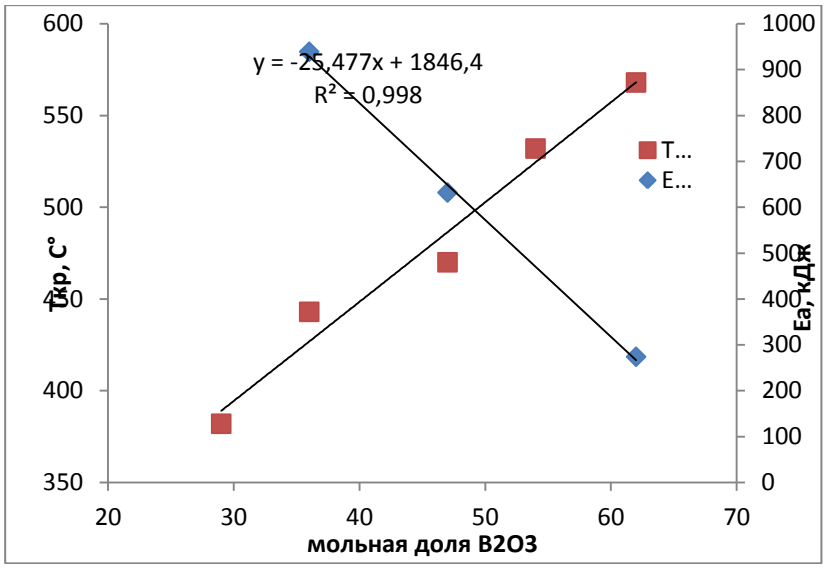

Рисунок 3 – Концентрационная зависимость кажущейся энергии активации кристаллизации стекол системы Bi_2O_3 – B_2O_3 и температуры начала кристаллизации.

Исходя из представленных данных можно говорить об увеличении устойчивости боратных стекол с ростом доли оксида бора. Эти данные совместно с результатами ИК-Фурье спектроскопии (рисунок 4) позволяют говорить о прямой связи структуры стекол с их термической устойчивостью. При увеличении доли оксида бора происходит ряд изменений: аморфная сетка из двухмерной становится трехмерной, усложняется и происходит увеличение доли четырехкоординированного бора, что также увеличивает стабильность стекла. Снижение энергии активации указывает на существенное влияние диффузионных ограничений при кристаллизации богатых бором стекол, что в целом можно было ожидать исходя из роста вязкости расплавов.

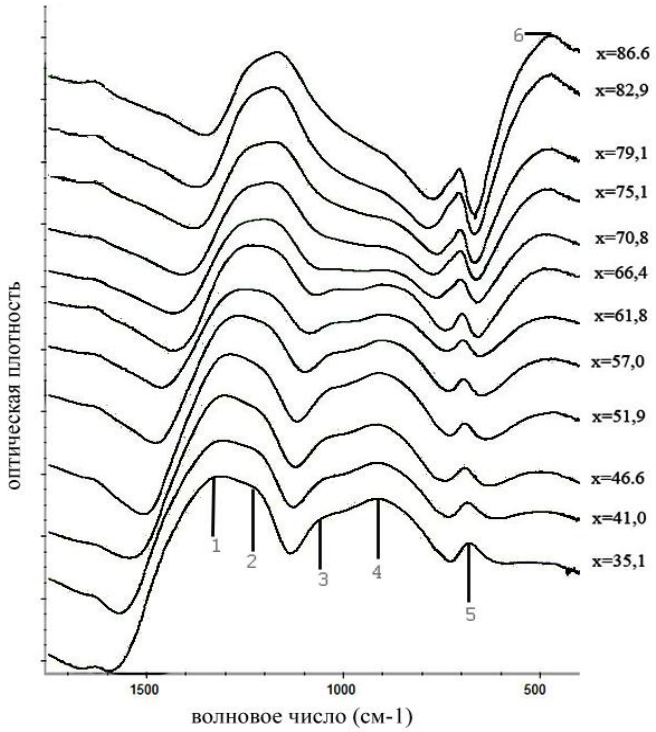

Рисунок 4 – ИК-Фурье спектры стекол системы xBi_2O_3 - $(100-x)B_2O_3$

Интересные данные были получены также на основе измерения плотности и термического расширения стекол. На рисунке 5 представлена концентрационная зависимость плотности стекол боратов висмута и их мольные объемы. При дилатометрическом анализе было установлено, что закаленные стекла перед скачком температурного коэффициента расширения, связанном с температурой стеклования T_g испытывают некоторую усадку. На кривых повторного нагрева такого эффекта мы не наблюдали. Таким образом можно заключить, что при релаксационном отжиге наблюдается уплотнение стекла. По данным измерения плотности после отжига можно заключить, что изменение в мольном объеме, сопровождающее релаксацию стекла находится на уровне 0,5 – 1,5 %.

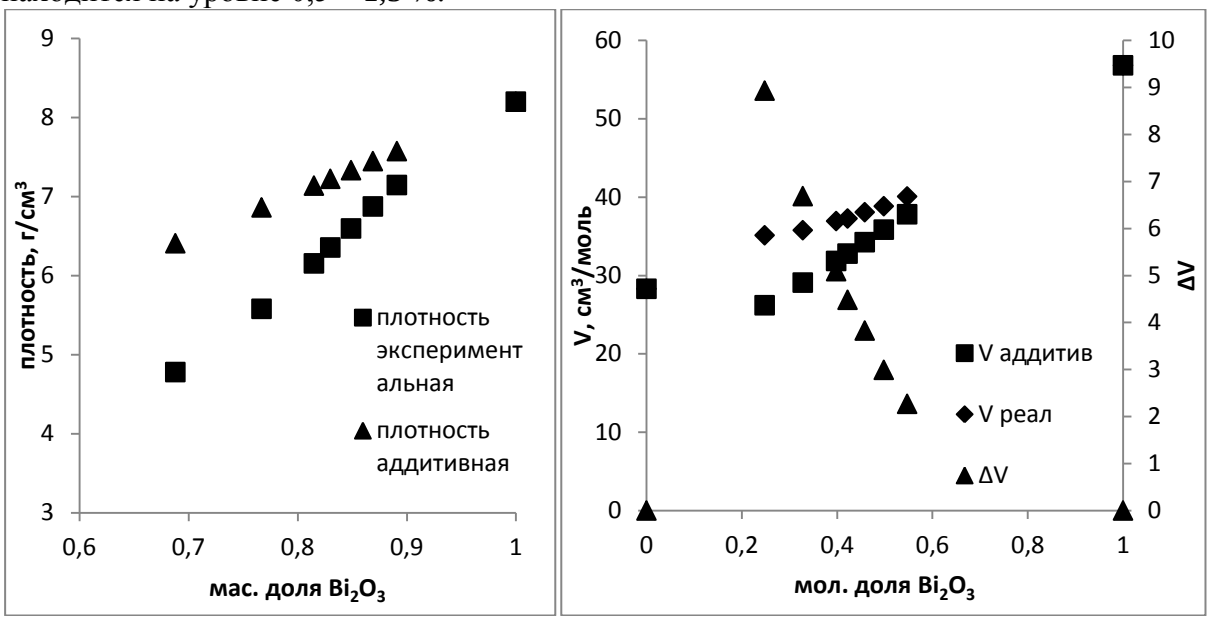

Рисунок 5 – Концентрационная зависимость плотности (слева) и мольного объема (справа) стекол боратов висмута.

Таким образом, нами установлена связь между структурой стекол и их кристаллизационной способностью, отмечены особенности термической релаксации стекол.