

© Киприанов А. А., Карпухина Н. Г.

## ОКСИГАЛОГЕНИДНЫЕ СИЛИКАТНЫЕ СТЕКЛА

*Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,  
Россия, 198504, Санкт-Петербург, Петродворец, Университетский пр., 26*

Представлен обзор литературных данных, относящихся к свойствам и строению силикатных стекол, содержащих галогениды. Собраны результаты измерений термических, электрических, химических характеристик, иллюстрирующие эффекты внедрения галогенов (фтора и хлора) в матрицу силикатных стекол. Приведены различные взгляды на механизм усвоения галогенов и обсуждена их структурная роль в стеклах. Рассмотрены причины улетучивания галогенов при синтезе и особенности их растворения в силикатных расплавах.

**Введение.** В последние годы особый интерес вызывают оксидные стеклообразующие системы, включающие добавки галогенсодержащих компонентов, причем это относится как к силикатным, так и к фосфатным и боратным системам. Повышенное внимание связано с обнаруженными уникальными механическим, оптическими и электрическими свойствами материалов на их основе. Между тем вопрос о целесообразности введения галогенов в силикатные стекла обсуждается с переменной интенсивностью на протяжении более полутора веков. Развернутая историческая справка начального этапа этих работ дана в известной монографии М.А. Безбородова [1]. Впервые целенаправленное использование фторидных и хлоридных добавок к стеклообразующим расплавам было связано с решением сугубо практических задач. Эмпирически установлены положительные эффекты понижения температуры и ускорения процедуры синтеза при добавлении в исходное сырье небольших количеств фторсодержащих компонентов и осветления стекломассы при добавлении хлоридов. Именно эти свойства позволили отнести фториды (по условной сокращенной терминологии «фтор») к группе плавней, а хлориды («хлор») – осветлителей [2]. Широкое использование при производстве опаловых и молочных стекол получила склонность фторсодержащих соединений к кристаллизации при охлаждении силикатных расплавов (глушение стекла).

Вместе с тем на сегодняшний день структурная роль фтора и тем более хлора в силикатных системах остается невыясненной, а интерпретация их роли в работах разных авторов весьма спорна и зачастую противоречива. В ходе проведенного нами систематического исследования свойств галогенсодержащих щелочно-силикатных стекол (синтезированы и изучены стекла более 80 составов) собран обширный материал по оксигалогенидным стеклообразным системам, который и положен в основу данного обзора. При этом в число задач мы включили сопоставление свойств и структуры галогенсодержащих щелочно-силикатных стекол с другими галогенидными стеклами.

### **Области применения оксигалогенидных силикатных стеклообразующих систем**

До последнего времени галогенсодержащие компоненты рассматривались исключительно как малые добавки к стеклообразующим силикатным расплавам, понижающие их вязкость и тем самым облегчающие процедуру синтеза [3–6]. Этот прием стал обыденным в практике стекловарения, и многие составы промышленных стекол включают небольшие количества галогенов (обычно фтора) (смотри, например, [7]).

Свойства фтора как активного минерализатора используют при производстве опаловых стекол и эмалей обычно в комбинации с другими глушителями [8, 9]. Эти же свойства легли в основу широкого спектра стеклокерамических материалов и изделий из них, таких как

- технологичная, пригодная для механической обработки стеклокерамика (MACOR<sup>®</sup>) [10, 11];
- жаростойкие стеклокерамические покрытия и кухонная посуда (Corelle<sup>®</sup>) [12];
- биоимплантанты на основе щелочно-алюмосиликатных систем BIOVERIT<sup>®</sup> II [13], Bioglasses<sup>™</sup> [14] и биостекла [15, 16];
- так называемые «иономерные стекла» (Ionomer glasses) [17], используемые в качестве основных компонентов материалов для зубного протезирования [18–20].

В [21–24] исследованы электродные свойства оксигалогенидных щелочно-силикатных стекол и показаны их преимущества при изготовлении высокоселективных потенциометрических датчиков.

В последнее десятилетие распространение получили небольшие добавки фторидов к стекловидному оксиду кремния. Фтор является одним из двух компонентов (второй – бор), способных уменьшать показатель преломления плавленого кварца. Это свойство находит широкое применение при производстве оптических волноводов [25–27]. Кроме того, фтор заметно понижает значение диэлектрической постоянной чистого кремнезема, от

4.2 до 3.2 ед. Именно поэтому такие модифицированные материалы активно используют при изготовлении микропроцессорных и логических устройств [28]. В [29] показана еще одна область практического применения допированного фтором стеклообразного кварца – в производстве полупроводниковых электронных устройств методами фотолитографии нового поколения («157 nm technology»).

Важную роль стеклообразующим оксифторидным силикатным системам отводят при описании и моделировании процессов, происходящих в земных недрах [30]. Установлено определяющее влияние летучих фторидов на свойства магматических образований и особенно на вулканическую активность.

Хлорсодержащие силикатные стекла не получили широкого практического применения, видимо, в связи с невыраженностью свойств вследствие малых количеств хлора, остающегося по окончании синтеза. Вместе с тем сравнительно недавно в [31] предложено оригинальное решение использования свойств кальциевоалюмосиликатного расплава для связывания хлоридов, образующихся при сжигании бытовых отходов.

Области применения оксифторидных несиликатных стекол не менее разнообразны. Они имеют перспективы использования в качестве твердых электролитов, компонентов биоактивных композиционных материалов; особый интерес представляют их оптические свойства.

Таким образом, можно заключить, что диапазон практических приложений оксигалогенидных силикатных стеклообразующих систем чрезвычайно широк, а их структура и свойства нуждаются во всестороннем исследовании.

### Галогенидные стекла

Обращаясь к свойствам оксигалогенидных стекол, нельзя не упомянуть другие известные галогенсодержащие стеклообразующие системы. Особый интерес, несомненно, представляют структурные группы, определяющие их физико-химические свойства.

Фторобериллатные стекла стали первыми известны в ряду галогенидных стекол: в 20-х годах прошлого века В. Гольдшмидтом обнаружено существование фторида бериллия в стеклообразном состоянии. Эти стекла обладают высокой устойчивостью к действию жестких излучений и агрессивным средам фтора и фтороводорода. Структурной единицей фторобериллатных стекол считается тетраэдр  $[\text{BeF}_4]^{2-}$ , подобный тетраэдру  $[\text{SiO}_4/2]$  в кварцевом стекле. Из-за высокой гигроскопичности стеклообразного фторида бериллия его содержание в стеклах ограничено 30–40 мол. %. Главной отличительной

особенностью данного класса стеклообразных систем является их анионная проводимость: в качестве подвижной частицы выступает фторид-анион ( $F^-$ ) [32].

Стекла на основе галогенидов металлов, появившиеся около 30 лет назад, представляют собой мощный класс стеклообразных материалов с широкими возможностями применения [33]. Экспериментально наиболее изучены фторогафнатные и фтороцирконатные стекла; причем фториды  $ZrF_4$  и  $HfF_4$  при нормальных условиях не переводятся в стеклообразное состояние, но в стеклах сложного состава выполняют функции стеклообразователей [34]. Сеткообразователями в галогенидных стеклах являются также фториды алюминия, галлия, индия; в составы подобных композиций обычно вводят добавки  $YF_3$  и фториды щелочноземельных элементов. Исследованы системы на основе  $PbF_2$  или  $BaF_2$  с добавками солей переходных металлов  $PbF_2-M'F_2-M''F_3$  ( $M' = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ ;  $M'' = Fe, V, Cr$ ). К настоящему моменту установлено, что фториды практически всех элементов могут быть введены в составы стекол [35–37].

Особенностью фторидных систем, во многом затрудняющей теоретические описания их строения, является существование в стекле нескольких различающихся структурных группировок в пределах одного сеткообразователя [38]. По результатам спектроскопических исследований во фторцирконатных стеклах установлены группировки общей формулы  $[ZrF_n]^{z-}$ , где  $z$  – заряд аниона,  $n = 5, 6, 7, 8$ ; во фторалюминатных и фторгаллатных стеклах присутствуют группы  $[RF_4]^-$  и  $[RF_6]^{3-}$ , а в стеклах с фторидом индия появляется еще семикоординированная группировка  $[InF_7]^{4-}$ .

В [35] выполнены квантовохимические расчеты электронного строения и энергетической стабильности изолированных ионов и радикалов, существование которых можно предполагать в большинстве известных фторидных стекол. На основании полученных результатов разработан единый квантовохимический подход к критериям стеклообразования фторидных стекол. Отмечено, что в основе формирования непрерывной неупорядоченной сетки стекла лежит образование высококоординированных заряженных фторидных комплексов. Локализованная на лигандах избыточная электронная плотность обуславливает их неустойчивость к диссоциации. Стабилизация системы – уменьшение электронной плотности – происходит при объединении полиэдров мостиковыми связями. В результате расчетов показано, что высокая степень ионности связи металл–фтор обуславливает возможность формирования одновалентным фтором прочных фторидных мостиков, а заметная доля ковалентности связи обеспечивает сохранение в структурной сетке определенных координационных полиэдров.

В количественном виде в [35] предложен критерий возможности стеклообразования во фторидных системах: полимерные стеклообразующие сетки могут быть сформированы простыми фторидами, образующими в расплаве высококоординированные комплексные анионы с соотношением заряда аниона к его координационному числу, находящимся в пределах  $Z/n = 0.37 \div 0.66$ . Данный критерий выполняется и для фторобериллатных стекол. В рамках использованного подхода автором проведены расчеты параметров кремнефторкислородных группировок кварцевого стекла, допированного фтором. Установлено, что сеткообразующими являются группировки на основе заряженного комплекса  $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ , тогда как комплексы типа  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  или  $[\text{SiF}_2\text{O}_2]^{2-}$  не участвуют в построении каркаса.

На примере фторониобатных стекол в [35] показано, что введение кислорода во фторидное стекло может способствовать процессу стеклообразования. Замещение части атомов фтора атомами кислорода в сеткообразующей группировке приводит к повышению ее заряда. В результате энергетически более выгодной становится стабилизация системы за счет образования мостиковых связей. Таким образом, в оксигалогенидных стеклах происходит дополнительное упрочнение сетки вследствие образования двух типов мостиковых связей – фторидных и кислородных.

В отличие от стекол на основе фторидов металлов хлоридные стекла изучены значительно меньше отчасти в связи с их малой химической устойчивостью; известна роль  $\text{ZnCl}_2$  и  $\text{PbCl}_2$  как стеклообразователей [39–42].

### **Галогенидные стекла с оксидными стеклообразователями**

Среди щелочесодержащих галогенидных несиликатных стекол с оксидными стеклообразователями следует выделить как наиболее изученные галоген-боратные и галоген-фосфатные системы.

Щелочно-галогенборатные стекла являются основой для создания твердых электролитов из-за исключительно высокой щелочной проводимости при температурах  $200 \div 300 \text{ }^\circ\text{C}$ :  $\sigma \approx 1 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$ . Сравнительное исследование свойств стекол  $x\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $x\text{Li}_2\text{O}-y\text{LiHal}-\text{B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ ), проведенное несколькими авторскими коллективами [43–45], показало, что при переходе к тройной системе увеличивается проводимость, уменьшаются плотность и температура стеклования. Для объяснения подобных изменений свойств стекол при введении в них галогенида была выдвинута гипотеза о внедрении галогена в каркас щелочно-боратных стекол с образованием групп типа  $[\text{BO}_{3/2}\text{Hal}]^-$ . На рис. 1 приведены некоторые результаты, полученные в [46]. Видно, что проводимость

фторсодержащих боратных стекол при одинаковой суммарной концентрации носителей ([Na]) на 1.5 порядка выше, чем у стекол базового состава  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ . Авторы предполагают, что структурная единица  $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^-$  представляет собой искаженный тетраэдр: избыточный отрицательный заряд сосредоточен на фторе; щелочной катион зафиксирован со стороны фтора; длина связи  $\text{B}-\text{F}$  меньше, чем  $\text{B}-\text{O}$  и имеет более ионный характер. Полагают, что энергия диссоциации группировок  $\text{Me}^+[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^-$  меньше, чем у исходных  $\text{Me}^+[\text{BO}_{4/2}]^-$ . Именно поэтому образование смешанных борофторкислородных ионогенных групп находит отражение в увеличении проводимости стекол.

Значительное увеличение проводимости щелочно-хлорборатных стекол [47–50] также связывают с образованием новых ионогенных групп смешанного анионного состава типа  $[\text{BO}_{3/2}\text{Cl}]^- \text{M}^+$ , энергия диссоциации которых меньше, чем у исходных  $[\text{BO}_{4/2}]^- \text{M}^+$ . По результатам исследования ИК спектров хлорсодержащих боратных стекол установлено сохранение основных особенностей структурных мотивов сетки. На основании полученных данных высказано предположение об образовании хлором мостиковых связей между атомами четырехкоординированного бора. Согласно [47], можно заключить, что если фтор в стекле играет роль деполимеризатора, то хлор может выполнять и стеклообразующую функцию.

Попытки зафиксировать проявление смешанных борофторкислородных группировок в ЯМР и КР спектрах предпринимались неоднократно [51–53], но оказались в основном несостоятельными. По-видимому, проблема заключается в существовании двух координационных состояний основного стеклообразователя – бора – в сетке стекла. В общем случае образование связи  $\text{B}-\text{F}$  может происходить при замещении кислорода либо в тройных группах бора, либо в тетраэдрах, либо фтор способствует переходу бора из тройной координации в четверную. Последний вариант наиболее пригоден для обнаружения оптическими методами исследования, хотя и неоднократно оспаривался в литературе (например [50]).

Соотношение количеств 3- и 4-координированного бора зависит от отношения  $[\text{O}]/[\text{B}]$ ; выявить изменения на спектрах возможно лишь при закреплении данного отношения. Выбор отношения  $[\text{O}]/[\text{B}]$  или выбор исходного состава щелочно-боратного стекла должен быть таким, чтобы в стекле присутствовало сопоставимое число тройных и четверных групп бора, идентифицируемых на спектрах. Именно при соблюдении этих условий в [54] было обнаружено изменение вида КР спектров при увеличении содержания фторида лития в системе  $(20 - y)\text{Li}_2\text{O}-y\text{LiF}-80\text{B}_2\text{O}_3$ . При полной замене оксида фторидом ( $y = 20$  мол. %) на спектре КР полностью исчезает пик, соответствующий симметричным

бороксольным кольцам, т.е. тройной координации бора, что подтверждает гипотезу о формировании тетраэдрических групп  $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^-$  при переводе бора из тройной координации. Следует отметить, что величина интенсивности пика, соответствующего тетраэдрической координации бора практически не изменяется при увеличении его содержания в четверной координации. Это не противоречит гипотезе об участии фтора в формировании сетки стекла, а лишь указывает на невозможность обнаружения более тонких эффектов оптическими методами анализа. По этой же причине в стеклах системы  $(40 - y)\text{Li}_2\text{O} - y\text{LiF} - 60\text{B}_2\text{O}_3$  введение фторида лития вплоть до 40 мол. % не вызывает изменений КР спектров.

В [48] исследованы мессбауэровские и ЭПР спектры стекол системы  $x\text{K}_2\text{O} - (93 - x)\text{B}_2\text{O}_3 - 7\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.63$  мол. % Cl ( $x = 10 \div 40$  мол. %). Установлено, что в малощелочной области ( $x \leq 15$  мол. %) хлор находится в междоузлиях, тогда как в многощелочной – при  $x \geq 15$  мол. % – галоген участвует в формировании сетки стекла, образуя немостиковые связи со стеклообразователями в группах типа  $[\text{FeO}_{3/2}]\text{Cl}$  или  $[\text{BO}_{3/2}]\text{Cl}$ .

Щелочно-фторфосфатные стекла. Наряду с щелочно-галогенборатными галогенфосфатные стекла обладают высокой ионной проводимостью того же порядка [55–58]. Исследования структуры стекол системы MF–MPO<sub>3</sub>, где M = Li, Na по ЯМР спектрам подтвердили деполимеризующую роль фтора [55]. Показано, что степень деполимеризации каркаса фосфатного стекла зависит от концентрации вводимого фторида. При низких концентрациях (до 5 мол. % MF) в основном образуются 2,6-дифторгексафосфат-анионы  $[\text{P}_2\text{O}_6\text{F}_2]^{3-}$ . Увеличение содержания MF приводит к росту концентрации монофторфосфатных анионов  $[\text{PO}_3\text{F}]^{2-}$ . Отмечено, что заметная доля фтора в стекле присутствует в виде аниона  $\text{F}^-$ , образующего ассоциаты  $\text{Me}^+\text{F}^-$ . Распределение галогена по структурным позициям зависит от отношения концентраций  $[\text{M}]/[\text{P}]$  и типа щелочного катиона: в натриевых стеклах  $\text{NaPO}_3 - \text{NaF}$  доля фтора в виде  $\text{F}^-$  составляет 3÷14 ат. %, а в аналогичных литиевых – до 60 ат. %, т. е. в последних количество фтора, удерживаемого каркасом, значительно меньше.

Результаты исследований фторсодержащих систем на алюмофосфатной основе, изложенные в [59–61], также подтверждают данное заключение. Исходная структура алюмофосфатного стекла представлена цепями  $[\text{P}_4\text{O}_{12}]^{4-}$  и октаэдрическими алюмоокислородными группами. Установлено, что введение фторида щелочного металла приводит к образованию укороченных групп  $[\text{PO}_{3/2}\text{F}]^-$  и способствует переходу алюминия в тетраэдрическую координацию. Наиболее четко изменения координационного числа алюминия (схематично  $\text{AlO}_6 \Rightarrow \text{AlO}_x\text{F}_y \Rightarrow \text{AlF}_6(\text{AlF}_4)$ ) выявлены при изучении полищелочного эффекта

в литиевом алюмофосфатном стекле при постепенной замене фторида лития фторидом натрия по данным ЭСХА и ИК спектроскопии [61].

На рис. 2 приведены изменения проводимости, характеризующие переходы от фторофосфатного литиевого (кривая 1) и натриевого стекол (кривая 3) к калиевому [60].

Данные сопоставлены с величинами проводимости для силикатных систем с приблизительно одинаковыми концентрациями носителей: кривая 2 – переход от литиевого, кривая 4 – от натриевого фторосиликатного стекла к калиевому. Проводимость литиевофосфатного стекла выше проводимости литиевосиликатного в 40 раз, тогда как для натриевофосфатного эта характеристики в 6 раз ниже аналогичного силикатного. При переходе к калиевым системам проводимость фосфатного стекла оказывается ниже по сравнению с силикатным примерно в 500 раз.

Максимальное падение электропроводности у полищелочных силикатных стекол, как следует из этих данных, наблюдается при  $\beta_K = 0.5$  и составляет для натриевокалиевых стекол (при 100 °С, относительно натриевого) 4 порядка, а литиевокалиевых стекол (относительно литиевого) 5 порядков. В полищелочных натриевокалиевых алюмофторфосфатных стеклах аналогичный эффект, но при  $\beta_K = 0.625$ , составляет 4 порядка (относительно натриевого стекла), а в случае литиевокалиевой системы падение электропроводности составляет приблизительно 7.5 порядков. Такое изменение электрических свойств обусловлено существенно различным положением в структуре ионов натрия и калия, с одной стороны, и лития – с другой. Литий, введенный в алюмофосфат в виде фторида, взаимодействует прежде всего с фосфатной составляющей структуры. Ионы фтора координируются вблизи катионов лития. Большая часть алюминия при этом сохраняет октаэдрическую координацию по кислороду  $[AlO_{6/2}]$ . Структурно-химический состав можно представить набором группировок  $Li^+[F^-PO_{3/2}]$ ,  $Li_3^+[AlO_xF_y]^{3-}$ ,  $[AlO_{6/2}]$ . Натрий и калий, добавленные в виде фторидов, взаимодействуют с алюминием, причем в первую очередь образуются криолитоподобные структуры  $M_3^+[AlF_6]^{3-}$ ,  $M = Na, K$ . Вследствие этого часть подвижных катионов сразу же исключаются из процессов электропереноса. Структурно-химический состав можно изобразить в следующем виде:  $Na_3[AlF_6]^{3-}$ ,  $Na_3^+[AlO_{6/2}]^{3-}$ ,  $Na^+[AlO_{4/2}]^-$ ,  $Na^+[O^-POO_{2/2}]$ ,  $[POO_{3/2}]$ . Существование таких структурных единиц как  $Na_3[AlF_6]^{3-}$  и особенно  $K_3^+[AlF_6]^{3-}$  создает дополнительные стерические затруднения перемещению диссоциированных ионов и обуславливает более низкие значения проводимости по сравнению с бинарными стеклами при тех же концентрациях носителей.

При изучении свойств фторсодержащих алюмофосфатных стекол  $NaF-MF_2(MF_3)-Al(PO_3)_3$ , ( $M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd (Al, Ga, In, Ln, Y)$ ) в [62] установле-

но, что с увеличением радиуса катиона (степени поляризуемости) возрастает подвижность фтора в стекле и значительно уменьшается доля монофторфосфатных анионов.

В [63] приведены результаты исследований фторалюмофосфатных стекол с малым содержанием фосфата. Показана определяющая структурная роль трифторида алюминия в процессе сеткообразования. Анализ КР спектров привел к заключению, что увеличение содержания  $\text{NaPO}_3$  сопровождается структурной перестройкой, выражающейся в замене тетраэдров  $[\text{AlF}_4]$  на октаэдры  $[\text{AlF}_6]$ .

Авторами [58] проведено оригинальное исследование, направленное на сравнение строения и свойств двух однотипных серий оксифторидных литиевофосфатных стекол  $x\text{F}_2 \cdot (1-x)\text{LiPO}_3$  и  $x\text{LiF} \cdot (1-x)\text{LiPO}_3$ , полученных либо фторированием  $\text{LiPO}_3$ , либо введением  $\text{LiF}$  в  $\text{LiPO}_3$  при высокотемпературном синтезе. Показано, что атомы фтора взаимодействуют как с катионной, так и с анионной составляющей, образуя связи  $\text{Li}-\text{F}$  и  $\text{P}-\text{F}$ . Количество связей  $\text{Li}-\text{F}$  увеличивается с увеличением содержания фтора (доли  $\text{LiF}$ ); следствием этого является увеличение проводимости и уменьшение энергии активации проводимости. С другой стороны, увеличение содержания фтора во фторированных стеклах не приводит к изменениям их проводимости. Авторами сделан вывод о двойной роли фторида лития в фосфатном стекле:  $\text{LiF}$  может выступать как в роли допирующей добавки, так и модификатора сетки стекла.

### Бесщелочные оксигалогенидные стекла

Свинецсодержащие фосфатные, боратные, силикатные стекла вместе с кальциевосиликатными наиболее изучены в ряду бесщелочных галогенсодержащих стеклообразующих систем.

Свинцовые силикатные стекла в отношении обсуждаемых проблем интересны тем, что для них проведены сравнительные исследования эффектов фторидных и хлоридных добавок. В частности, в [64] по данным электропроводности показано, что фтор и хлор в различной степени участвуют в построении структурной сетки стекла. На рис. 3 приведены концентрационные зависимости чисел переноса ионов фтора и хлора в системах  $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{PbHal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ ).

Первые добавки хлорида свинца практически не вовлекают ионы хлора в процесс электропереноса, что авторы объясняют их преимущественно «связывающей» ролью. Однако при более высоких концентрациях  $\text{PbCl}_2$  появляются структурные единицы, диссоциирующие с образованием свободных анионов  $\text{Cl}^-$ , участвующих в процессе переноса.

При этом уже первые добавки фторида свинца приводят к участию ионов фтора в процессах проводимости и к росту их числа переноса.

При большем содержании фторида относительно оксида свинца в системе  $\text{PbO-SiO}_2\text{-PbF}_2$  вероятно формирование тетраэдрических групп типа  $\text{Pb}^{2+}[\text{PbO}_{3/2}\text{F}]^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}[\text{PbO}_{2/2}\text{F}_2]^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}[\text{PbO}_{1/2}\text{F}_3]^{2-}$ ,  $\text{Pb}^{2+}[\text{PbF}_4]^{2-}$  с мостиковым атомом фтора [64]. Следует отметить, что связывающая роль фтора выявлена и в бесщелочных алюмофосфатных системах. Так, в [65] показано, что в стекле состава  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-BaF}_2$  происходит стабилизация цепочечных структур, в которых фтор и барий являются связующими элементами.

В [66] с помощью данных ЯМР рассмотрена возможность соединения фтора с силикатными группировками в свинцовосиликатных системах. Показано, что цепочечные структуры в стеклах системы  $\text{PbO-SiO}_2\text{-PbF}_2$  при содержании фторида не менее 40 мол. % допускают образование групп  $[\text{SiO}_{3/2}\text{F}]^{n-}$ . В то же время в фосфатных стеклах  $\text{BaO-P}_2\text{O}_5\text{-PbF}_2$ , отличающихся наибольшей рыхлостью структурных элементов и значительным количеством немостиковых кислородов, образование  $[\text{PO}_{3/2}\text{F}]^{n-}$  происходит уже при содержании 25 мол. %  $\text{PbF}_2$ . Авторы утверждают, что присутствие в стекле оксидных стеклообразователей ухудшает транспорт фторид-ионов вследствие образования групп типа  $[\text{RO}_{3/2}\text{F}]^{n-}$  (где  $\text{R} = \text{Si}, \text{P}, \text{Ge}$ ).

При введении фтора в виде  $\text{AlF}_3$  в алюмосиликатную систему  $\text{PbO-SiO}_2\text{-AlF}_3$  по данным [66], монофторсиликатные группы не образуются. Однако присутствие алюминия в виде оксида второго стеклообразователя в стеклах системы  $\text{PbO-SiO}_2\text{-PbF}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  способствует внедрению фтора в сетку уже при содержании 20 мол. %  $\text{PbF}_2$ , а не 40 мол. %, как в системе  $\text{PbO-SiO}_2\text{-PbF}_2$ . В случае боратных стекол системы  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-PbF}_2$  внедрения фтора в каркас не происходит, видимо, вследствие повышенной прочности связей в борксольных кольцах. При введении фторида алюминия в систему  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-AlF}_3$  доля 4-координированных группировок бора, по данным ЯМР, уменьшается; авторами идентифицирована группа  $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^{n-}$ , охарактеризованная как комплексный анион.

Силикатные стекла с оксидами и галогенидами щелочноземельных металлов известны более двух столетий и привлекают внимание, в первую очередь, как основа керамических материалов [67]. Введение в базовое бинарное или алюмосиликатное стекло галогенидных добавок обычно в форме  $\text{MHal}_2$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}; \text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ ) сопровождается заметными изменениями свойств стекол и увеличивает их кристаллизационную способность.

В [31, 68–70] представлены данные, характеризующие зависимость температуры стеклования кальциевоалюмосиликатных стекол от содержания галогена. Изменения, наблюдаемые для фторидных систем, соответствуют общим представлениям о действии фтора – значения  $T_g$  уменьшаются, причем весьма значительно (рис. 4). Действие хлоридных добавок на аналогичные стекла не столь однозначно [31]. Если для малоалюминатных стекол значения температуры стеклования уменьшаются, то при введении хлорида кальция вместо оксида в многоалюминатные системы значения  $T_g$  практически не изменяются (рис. 5).

Работа [31] примечательна, в первую очередь, тем, что содержит большой экспериментальный материал о свойствах хлорсодержащих кальциевоалюмосиликатных стекол. Кроме значений характеристической температуры авторами исследовано влияние хлора на коэффициент термического расширения и плотность стекол. Показано, что замена CaO на CaCl<sub>2</sub> приводит к повышению величины КЛТР для малоалюминатных и ее понижению для многоалюминатных стекол. Изменения плотности для малоалюминатных стекол более значительны, но во всех исследованных случаях ее величина уменьшается по мере увеличения содержания хлора в стекле. Для 9 серий стекол авторами экспериментально определены предельные концентрации галогенида, вводимого в состав шихты – от 5 до 16 мол. %; большие количества CaCl<sub>2</sub> вызывают кристаллизацию соли на поверхности стекла. Вместе с тем идентификация состава этой соли как кристаллогидрата CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O требует более критического осмысления представленных результатов: известно, что присутствие воды оказывает определяющее влияние на встраивание галогена и соответственно изменения свойств стекла. В литературе неоднократно отмечалось подобие их действия. Установлено, что присутствие воды (пара), вызывает улетучивание из расплава оксидов В<sub>2</sub>О<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> [70]. Полагают, что во фторсодержащих расплавах присутствие молекул воды не приводит к образованию гидроксид-аниона (ОН<sup>-</sup>), который имеет изоэлектронную оболочку с F<sup>-</sup> и изоморфно его замещает во многих минералах. Наоборот, добавление фтора в шихту силикатного стекла обычно способствует обезвоживанию расплава (в [71] описаны вероятные механизмы этого процесса).

### **Оксигалогенидные щелочно-силикатные стекла**

Особенности синтеза. *Улетучивание галогенов из расплава.* Потери компонентов в процессе синтеза – первая проблема, с которой сталкиваются при изучении свойств галогенидных стекол. В наибольшей степени это относится к силикатным высокотемпера-

турным расплавам, однако весьма существенно и для других стеклообразователей в тех редких случаях, когда синтез проводят в открытом объеме.

Высокое давление пара галогенидов стеклообразующих катионов при температурах синтеза является важным их отличием от оксидов тех же элементов. Для сравнения, в таблице приведены значения давления паров некоторых исходных компонентов стекол.

В литературе отсутствует единство мнений относительно количеств и форм галогеносодержащих компонентов, покидающих стекломассу при синтезе. В значительной степени это связано с различными условиями варок и способами введения галогенов в стекло. При обычных процедурах синтеза (в открытых тиглях из шихты, составленной из карбонатов, оксидов и галогенидов) потери максимальны [1, 76, 77]. Именно на этом основан прием разжижения и обезгаживания стеклообразующего расплава без заметного изменения его состава путем небольших добавок хлорида натрия [1]. Если же конечное оксигалогенидное стекло получают из готового базового и галогенидной добавки, проводя синтез в изолированном объеме, потери могут быть сведены к минимуму, практически к нулю [30, 31]. Кроме того, существенное влияние на усвоение галогенов оказывает присутствие воды.

В общем случае потери галогенов в зависимости от условий синтеза и химического состава стекол могут составлять от 10 до 95 % . В связи с этим возникает проблема записи составов оксигалогенидных стекол. Согласно классическим определениям [2], способ выражения состава стекла в оксидах наиболее удобен и информативен. Именно его зачастую используют для краткой записи, включая галогенид, вводимый при синтезе например  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2 - x)\text{CaO} \cdot x\text{CaF}_2$  [68]. Иногда специалисты по минералогии представляют составы галогеносодержащих оксидных стекол в виде химических соединений, хорошо известных в кристаллическом состоянии, или в относительных атомных (ионных) фракциях, приведенных к числу атомов фтора, принимаемому за единицу, например  $\text{Jd}-\text{NaF}$  и  $\text{Jd}-\text{Cry}$  ( $\text{Jd}$  – жадеит,  $\text{Cry}$  – криолит) или  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{F}$  и  $\text{Na}_{3,67}\text{Al}_{3,33}\text{Si}_{6,33}\text{O}_{19}\text{F}$ . В некоторых статьях встречается запись составов в простых атомах:  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_{8-x}\text{F}_{2x}$  и  $\text{NaAlSi}_7\text{O}_{16-x}\text{F}_{2x}$  [30]. Такие классические способы обычно удобны для представления результатов исследований простых серий стекол (по синтезу), однако оказываются неприемлемыми для отображения составов тех же стекол по результатам химического анализа. Вместе с тем высокая летучесть компонентов оксигалогенидных стекол, неопределенность фазового состава конечного стеклообразного материала и многообразие соединений, в которые галоген может быть введен в шихту, вызвали необходимость создания особой формы их обозначения. Составы представляют по следующей схеме: оксиды стеклообразователей и модификато-

ров – в массовых или молярных процентах, галоген – в массовых процентах. Например: состав стекла, содержащего 26 мол. %  $\text{Li}_2(\text{O}, \text{F}_2)$ , 10 мол. %  $\text{CaO}$ , 64 мол. %  $\text{SiO}_2$  и 4 мас. % F (вводимого в виде  $\text{LiF}$ ) записывают как  $26\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 64\text{SiO}_2 + 4 \text{ мас. \% F}$  или  $\text{LiCa-2610} + 4 \text{ мас. \% F}$  [76]. Такой способ отображения содержания галогена в стекле оказывается наиболее удобным – приведенная запись облегчает сравнение его содержания как наиболее летучего компонента и по синтезу, и по анализу [78]. К тому же пересчет составов стекла на атомные проценты показал довольно близкие численные значения массовых и атомных процентов для фтора, что определило дополнительную информативность именно этого способа записи.

Согласно [2], при варке щелочно-силикатного стекла примерно одна треть введенного в шихту фтора улетучивается в форме фторидов,  $\text{HF}$  и возможно  $\text{F}_2$ , а количество хлора, растворяющегося в силикатных стеклообразующих расплавах, не превышает 0.35–0.75 мас. %. В [79] на основании анализа более 80 составов оксигалогенидных щелочно-силикатных стекол установлено, что потери фтора при синтезе меняются в чрезвычайно широких пределах – от 18 % (для стекла  $\text{LiLa-2610}$ ) до 63 % ( $\text{Li-20}$ ); для хлора эти пределы еще шире – от 18 до 91 %. Заметное улетучивание галогенов характерно и для несиликатных расплавов: в [80] потери фтора при синтезе литиевоалюмофосфатных стекол достигали половины от введенного количества.

Синтез серии кальциевоалюмосиликатных стекол системы  $\text{CaO-CaCl}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , проведенный авторами [31] в восстановительной атмосфере в открытом объеме, привел к уникальному результату – потери хлора не превышали 10 %, а в большинстве случаев приближались к нулевым значениям (рис. 6). Следует, однако, отметить, что исследованные стекла принадлежат к классу инвертных [2].

На рис. 7 нами собраны типичные зависимости, характеризующие степень усвоения галогенов щелочно-силикатными стеклами при различных процедурах синтеза. Видно, что количество фтора, способного удерживаться в стекле, заметно превышает количество хлора. При этом для стекол со вторым оксидом модификатором (кривые 1, 2, 3) потери галогена линейно возрастают с увеличением его содержания в шихте, а по достижении некоторого предельного значения происходит насыщение стекла галогеном. Введение в состав шихты оксида второго стеклообразователя резко увеличивает количество фтора, усваиваемого стеклом – насыщения стекла галогеном не наблюдается.

Важно отметить, что серия стекол, характеризующаяся минимальными потерями (кривая 5), получена повторным плавлением базового стекла с фторидом натрия.

Аналогичный результат получен в [83] для серий щелочно-силикатных стекол как бинарных, так и с оксидами вторым стеклообразователем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и модификатором ( $\text{CaO}$ ), в которых щелочной оксид последовательно заменяли соответствующим галогенидом (рис. 8).

В [76, 84] приведены результаты анализа щелочно-силикатных стекол с добавками хлорида щелочного металла. Для бинарных систем (рис. 9, а) обнаружен весьма необычный ход зависимостей, свидетельствующий о резком возрастании потерь галогена по достижении его некоторой критической концентрации в стекле – кривые имеют выраженный максимум. Похожие зависимости наблюдались и для щелочно-алюмосиликатных стекол (рис. 9, б) с той лишь разницей, что составы с высоким содержанием хлорида синтезировать не удалось – в процессе их синтеза при температуре  $1480\div 1530$  °C имело место скачкообразное газообразование в стеклообразующем расплаве, приводившее к выплескиванию стекломассы из тигля.

Вместе с тем известно немало примеров синтеза оксигалогенидных стекол, проведенных с минимальными потерями компонентов шихты.

Так, в [30] при синтезе натриевоалюмосиликатных стекол составов  $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\text{F}$  и  $\text{Na}_{3.67}\text{Al}_{3.33}\text{Si}_{6.33}\text{O}_{19}\text{F}$  в замкнутом реакционном объеме при давлении 2–3.5 кбар зафиксированы потери фтора, оцененные авторами как незначительные, составляющие 5–10 % от исходного количества ( $\text{NaAl-2315} + 7.8$  мас. % F и  $\text{NaAl-1917} + 5.1$  мас. % F (авторское обозначение: (jadeite+NaF) и (jadeite+cryolite))).

В [85] исследованы серии натриево-, калиево-, кальциево-, натриеволантановосиликатных стекол с умеренным содержанием фтора ( $\text{Na-26}_8 + 1.5$  мас. % F;  $\text{Na-1.2}$  мас. % F;  $\text{K-26}_8 + 1.3$  мас. % F;  $\text{Ca-41}_1 + 4.9$  мас. % F;  $\text{NaLa-16}_5\text{O}_4 + 1.4$  мас. % F;  $\text{NaLa-23}_5\text{O}_{13} + 1.4$  мас. % F (оригинальные составы даны в мол. % элементов)). Особенность синтеза состояла в разогреве базового стекла с соответствующим фторидом ( $\text{NaF}$ ,  $\text{KF}$  или  $\text{CaF}_2$ ) в запаянной платиновой трубке. Использованный подход позволил получить конечные стекла с содержанием фтора, соответствующим планируемому. Однако в [86] те же авторы отмечают, что синтез контрольных образцов в открытых тиглях сопровождался потерями фтора до 50 % от количества, введенного в шихту.

В [69] показано, что улетучивание фтора может быть уменьшено путем добавок в шихту определенных количеств оксида алюминия и щелочного оксида модификатора; авторы утверждают, что при соотношении  $\text{Al:F}$  большем, чем 1:1, потерями фтора можно пренебречь. Более определенные результаты представлены в [79]: показано, что как фтор,

так и хлор селективно связываются с алюминатной составляющей стекла (вторым стеклообразователем), что сказывается на величине потерь и на фазовом состоянии расплава.

Наряду с количественными оценками не менее важен вопрос о качественном составе химических форм, в виде которых галогены вводят в шихту (стекло) и в виде которых он улетучивается из расплавов. Чаще всего галогены вводят в виде простых солей, заменяя оксиды (первые или вторые модификаторы). В [78] в качестве источника фтора при синтезе натриевокальциевосиликатного стекла автор использовал два альтернативных соединения ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{CaF}_2$ ) и не обнаружил различий в полученных образцах. Иногда при синтезе натриевоалюмосиликатных стекол в шихту добавляют криолит ( $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ ). В более ранних работах [87, 88] активно использовали прием введения фтора в виде весьма летучего соединения  $\text{NH}_4\text{F}$ ; тем не менее количество галогена, усвоенного стеклом, достигало обычных предельных значений (7–9 мас. %).

Результаты исследования продуктов улетучивания фтора из расплава представлены в [75, 81, 89–91]. Эксперименты, проведенные в атмосфере сухого азота, показали, что фтор выделяется в виде  $\text{SiF}_4$  из кислых расплавов и в виде  $\text{NaF}$  из многощелочных основных расплавов [89, 90]. Однако впоследствии было доказано, что выделение  $\text{SiF}_4$  происходит при любых условиях [75, 81, 91]. При повышении температуры расплава начинается более интенсивное образование  $\text{NaF}$  в газовой фазе, связанное с увеличением его парциального давления. Среди летучих продуктов фторсодержащих расплавов, по разным данным, встречаются  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{GeF}_4$ . Критический анализ результатов систематического исследования бинарного расплава  $\text{NaF}\text{--}\text{SiO}_2$  [92] дан в [91]. Утверждается, что а) образование летучего  $\text{SiF}_4$  происходит всегда, даже из сильнощелочных расплавов ( $[\text{NaF}] > 50\%$ ); б) парциальное давление водяных паров не влияет на величину потерь фтора; в) во влажной атмосфере возможно образование  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{HF}$ , при этом сумма летучих фторидов ( $\text{NaF} + \text{HF}$ ) для многосиликатных расплавов остается постоянной; г) скорость реакций образования соединений  $\text{SiF}_4$  и  $\text{NaF}$  значительно выше, чем  $\text{HF}$  (1200 °С), поэтому роль  $\text{HF}$  в многосиликатных расплавах пренебрежимо мала по сравнению с  $\text{SiF}_4$ ; д) образования  $\text{HF}$  не наблюдается в том случае, когда смесь составлена из фторида и силиката натрия. Последнее заключение указывает на роль природы компонентов шихты, используемой при синтезе оксифторидных стекол, в формировании целевого состава.

Особенный интерес представляет работа [6], поскольку относится к немногочисленной группе исследований стекол с добавками не только фтора, но и хлора и содержит богатый экспериментальный материал; авторами подробно изучены системы

$\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{F}(\text{Cl})$ . Приведенные данные позволили нам [76] представить зависимость количества «утерянного» натрия как функцию количества «утерянного» хлора (рис. 10). Линейный характер зависимости, а также величина углового коэффициента прямой, близкая к единице, указывают на то, что потери хлора происходят именно в форме  $\text{NaCl}$ .

Растворимость галогенов в силикатных расплавах. Галогенидные компоненты в составе силикатных стекол являются минорными добавками: при их введении существуют концентрационные ограничения. При добавлении в стекло хлора в количестве, больше некоторого предела, как следует из приведенных выше результатов, наблюдается насыщение стекла галогеном. В системе  $\text{SiO}_2-\text{NaCl}$  имеется широкое поле несмешиваемости хлоридного и силикатного расплавов [93], тогда как в системе  $\text{SiO}_2-\text{NaF}$  (а также  $\text{SiO}_2-\text{LiF}$  и  $\text{SiO}_2-\text{AlF}_3$ ) установлена полная взаимная растворимость компонентов [94]. При изучении фазовых отношений в трехкомпонентных системах показано, что в отличие от системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$  в хлоридной системе склонность к расслаиванию наблюдается уже в разрезе  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaCl}$ . Поле ликвации в этой системе значительно шире, и граница области несмешиваемости с увеличением содержания кремнезема приближается к вершине  $\text{SiO}_2$ , касаясь стороны  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (рис. 11). Кроме того, в [94] обнаружено, что эвтектики в бинарных разрезах  $\text{Na}_2\text{SiO}_3-\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5-\text{NaCl}$  сильно сдвинуты в сторону хлорида, что свидетельствует о его довольно слабом взаимодействии с силикатными компонентами системы. Возможно, вследствие этого в силикатном стекле задерживаются лишь малые количества хлора.

Приведенная диаграмма весьма схематична, поскольку разрез  $\text{SiO}_2-\text{NaCl}$  не является истинно бинарным из-за интенсивного перехода  $\text{SiCl}_4$  в газовую фазу.

В силикатных расплавах анионы как фтора, так и хлора в общем случае могут оказывать минерализующее действие [2]. Роль одновалентных анионов заключается в том, что они защищают растущие кристаллы оксидов и силикатов от повторного растворения (резорбции). В случае приостановки роста кристаллов они прикрывают свободные валентные связи ионов кислорода, находящихся на поверхности кристалла [95]. Однако минерализующее действие хлорида, способствующее процессу формирования и росту кристаллических частиц в расплаве, гораздо менее значительно, чем действие фторида [96].

По отношению к силикатным стеклам фтор является глушителем. При достижении его определенной концентрации в стекле происходит образование мелкодисперсной кристаллической фазы фторсодержащих соединений, частицы которой служат зародышами гетерогенной кристаллизации стекла [97]. Методом рентгеноструктурного анализа были

определены составы этих фаз. В [88, 98–104] обнаружено образование фторидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также смешанных кристаллов типа  $\text{KF}\cdot\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaF}\cdot\text{MgF}_2$ ,  $\text{KF}\cdot\text{MgF}_2$ . Найдено [102, 103], что в стеклах более сложного состава ( $13.14\text{Na}_2\text{O}\cdot 5.75\text{CaO}\cdot 2.46\text{MgO}\cdot 1.65\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 80\text{SiO}_2 + 8 \text{ мас. \% F}$ ) помимо фторидов щелочных металлов выделяется фторид алюминия  $\text{AlF}_3$  и криолит  $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$ , а при содержании 6 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 10 % F хиолит  $3\text{AlF}_3\cdot 5\text{NaF}$ . При добавлении  $\text{KF}$  в калиевоалюмосиликатные стекла также выделяется  $3\text{KF}\cdot\text{AlF}_3$ , тогда как в натриевоалюмосиликатных стеклах фторид натрия преобладает в качестве глушащей кристаллической фазы [84].

Полагают, что фтор следует относить к слабым глушителям или предглушителям. Его действие достаточно проявляется, например, в полупрозрачных опаловых стеклах. Степень глушения зависит как от количества введенного фтора, так и от исходного состава стекла.

В [78] приведены данные по изменению светопропускания в зависимости от количества введенного в стекло фтора  $17\text{Na}_2\text{O}\cdot 12\text{CaO}\cdot 71\text{SiO}_2$  (мас. %) (типичный состав опаловых стекол). При содержании фтора от 5 до 7 мас. % способность к светопропусканию резко падает. Замещение части  $\text{CaO}$  на  $\text{ZnO}$  смещает эту область концентраций в сторону меньших значений. Эффект от введения  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вместо 5 %  $\text{SiO}_2$  противоположен, т.е. глушение наступает несколько позже. Показано, что в последнем случае размер микрочастиц оказывается большим, а их количество меньшим по сравнению с составом без алюминия.

Считается, что в силикатное стекло можно ввести в среднем  $3\div 6$  мас. % фтора без обнаружения видимых признаков неоднородностей. В [70] выказано предположение, что присутствие элементов, способных повысить свое координационное число (например,  $\text{B}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ ), приводит к увеличению растворимости фтора. Полагают, что наибольшей усваивающей способностью по отношению к фтору в ряду щелочных систем обладают калиевые стекла [2]. Действительно, автором [105] синтезировано стекло базового состава  $\text{KA1-2024}$  без видимых признаков фазовой неоднородности, содержащее 16 мас. % F, введенного в виде  $\text{KNF}_2$ .

Количество фтора, необходимое для глушения, зависит от химической природы исходного стекла, а характер глушения определяется параметром кислотности: в многощелочном стекле может задерживаться больше фтора, чем в многокремнеземистом [103]. Размер глушащих частиц увеличивается с ростом кислотности базового стекла. В целом выпадающая кристаллическая фаза фтористых соединений отличается малой дисперсностью: размеры кристаллов находятся в интервале  $0.3\div 3$  мкм.

Весьма необычный результат получен авторами [106] при исследовании свойств стекла системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$ , синтез которого проводили с использованием двух альтернативных источников фтора –  $\text{NaF}$  или  $\text{MgF}_2$ . Два стекла, имеющие один и тот же состав, продемонстрировали существенно различные кристаллизационные свойства. Стекло с добавкой фторида натрия было стабильно при тепловой обработке, тогда как стекло с  $\text{MgF}_2$  характеризовалось заметной объемной кристаллизацией и после тепловой обработки перешло в стеклокристаллическое состояние. Наблюдаемые явления авторы определили как «впервые обнаруженный в стеклах изомерный эффект».

Влияние галогенов на вязкость и объемные термические характеристики силикатных стекол. Действие фтора и хлора как ускорителей варки силикатных стекол имеет свои особенности. Фтор считается плавнем по отношению к силикатным расплавам, при введении его в шихту значительно снижается высокотемпературная вязкость [107–110]. На рис. 12 в качестве примера приведены зависимости вязкости стекла  $14.6\text{Na}_2\text{O}\cdot 6.85\text{CaO}\cdot 4.05\text{MgO}\cdot 1.6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{FeO}\cdot 72.2\text{SiO}_2 + \text{F}$  (мас. %) от количества введенного в шихту фтора [108]. Вследствие именно такого разжижающего действия фтор используют при синтезе тугоплавких малощелочных алюмокальциевомагниевого (шлаковых), а также калиевых стекол [108, 109].

В [99] на основании температурных зависимостей вязкости вычислены значения энергии активации вязкого течения в области размягченного и вязкого состояния для стекла  $\text{KCa-1610} + x$  мас. % F. Установлено, что в обоих случаях с увеличением содержания фтора энергия активации вязкого течения снижается, однако в области размягчения стекла происходят более сильные изменения величины  $E_\eta$ .

Наиболее заметные результаты по изучению вязкости расплавов системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  получены в [111]. На основании оценок степени деполимеризации каркаса (использованы отношения  $\text{NBO/T}$  – количество немостиковых кислородов, приходящихся на один тетраэдр, и  $\text{Al}/(\text{Al} + \text{Si})$ ) на примере серии  $\text{NaAlO}_2-\text{SiO}_2$ , проведены модельные расчеты параметров уравнения Аррениуса для высокотемпературной вязкости (1300–1600 °C). Расчетные значения с 10 %-й погрешностью совпадают с экспериментальными. (Составы, пересчитанные из мас. % элементов в мол. % :  $\text{NaAl-}y + x$  мас. % F ( $y = 6\div 13$ ;  $x = 0\div 13.6$ )).

Понижение вязкости фторсодержащих стеклообразующих расплавов и стекол приводит к уменьшению значений температурных характеристик в области размягчения. Значительное снижение характеристических температур стеклования ( $T_g$ ) и размягчения

Литлттона ( $T_L$ ) при добавлении фтора является общепризнанным фактом. Вместе с тем количественные изменения зависят от состава – наибольшие эффекты наблюдаются для кальциевосиликатных стекол. На рис. 13 приведены некоторые результаты.

В отличие от фторсодержащих вязкостные характеристики хлорсодержащих щелочно-силикатных стекол изучены значительно меньше. Несмотря на то что с введением в шихту хлорида натрия снижается температура начала взаимодействия между компонентами, лишь в [1] упоминается некоторое снижение вязкости расплава при температурах 1100–1300 °С при синтезе многокомпонентных бутылочных стекол. В [76] изучены термические характеристики хлорсодержащих стекол на основе натриевой и калиевой бинарных систем. Обнаружено, что первые добавки хлора вызывают небольшое снижение характеристических температур размягчения и стеклования. Отмечено, что найденные эффекты оказываются менее значительными в сравнении с наблюдаемыми при введении фторидных добавок. На рис. 14 приведены температурные зависимости вязкости из [6] для стекла состава 21.1Na<sub>2</sub>O·8.8CaO·70.1SiO<sub>2</sub> (мас. %) с галогенидными добавками. Видно, что введение хлора в шихту вызывает повышение вязкости расплава, тогда как действие фторидной добавки в сопоставимом количестве оказывает обратное действие. Обычно наблюдаемый положительный технологический эффект от введения хлоридных добавок в шихту связан в большей степени с понижением собственно температуры синтеза. Имеющиеся в литературе факты свидетельствуют о следующей возможной последовательности химических преобразований при синтезе стекол из шихты, содержащей хлориды: на начальной стадии при невысоких температурах (около 650 °С [1]) образуется жидкая эвтектика NaCl–Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; при повышении температуры до 800 °С начинается активное взаимодействие карбоната натрия с кремнеземом с образованием стеклообразного расплава Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub> (обычный процесс, реализуемый при синтезе щелочно-силикатных стекол); именно с этим расплавом хлорид вступает во взаимодействие.

Из приведенных экспериментальных данных следует, что хлор в отличие от фтора обладает гораздо более слабой способностью выступать в качестве плавня. В терминологии промышленного стекловарения хлор считается осветлителем по отношению к силикатным расплавам.

Способность фтора катализировать процессы фазового разделения стекла накладывается на эффекты, оказываемые им на другие свойства. Так, например, в [103] обнаружено, что образование кристаллической фазы фторидов приводит к повышению, а не к понижению характеристических температур  $T_w$ ,  $T_g$ . Интересные результаты получены в [21, 84, 112] при порционном введении фтора в щелочно-алюмосиликатные стекла. Мак-

симальные добавки фторидов приводят к глушению стекла за счет выделения кристаллической фазы NaF в натриевом и криолита в калиевом стеклах. Характеристические температуры при этом увеличиваются, и на зависимостях  $T_w$  и  $T_g$  от содержания фтора наблюдается минимум (рис.13, кривые 6, 10).

В [103, 113] установлено, что понижение вязкости за счет введения фтора вызывает расширение температурного интервала кристаллизации вследствие смещения нижней границы в сторону меньших температур. Однако, согласно [103], смещение может не происходить в малощелочных стеклах. Авторы полагают, что в чрезвычайно легко кристаллизующемся малощелочном высококремнеземистом стекле фтористые соединения в большей степени способствуют стеклообразованию, чем кристаллизации. Экспериментальным подтверждением этого вывода может служить упомянутая выше работа [111], в которой получены гомогенные высококремнеземистые стекла с высоким содержанием фтора: NaAl-1010 + 8.6, NaAl-1313 + 13.6 мас. % F. (Обозначения стекол в [111]: SAN6F2 и NF43.)

На рис. 15 приведены температурные зависимости вязкости стекол  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2 + \text{F}$  в интервале 700÷1050 °С [109]. Экстремальный характер кривых отражает влияние фтора на процесс кристаллизации – скачки вязкости при температурах 910, 925 и 1007 °С являются следствием выпадения кристаллической фазы – анортита  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ . Согласно авторам, заметно понижая вязкость жидкой фазы и увеличивая скорость диффузионных процессов, фтор уменьшает величину энергии активации образования зародышей кристаллов и ускоряет их рост, одновременно сдвигая начало процесса кристаллизации в область более низких температур. Увеличение количества фтора еще больше интенсифицирует процесс фазового разделения за счет уменьшения вязкости жидкой фазы.

Электрические свойства оксигалогенидных стекол. С учетом направлений практического применения вопрос об электрических свойствах оксигалогенидных силикатных стекол, в отличие, например, от боратных редко обсуждается в научной литературе, и имеющаяся информация весьма скудна. Существует общее мнение, что введение фтора приводит к значительному увеличению удельного сопротивления силикатного стекла. Характеристики проводимости оказываются интересными лишь в нескольких случаях, например при исследовании составов, пригодных для изготовления электротехнических или электродных стекол. На рис.16 приведены зависимости величины  $\lg\rho_{150}$  от количества введенного фтора для некоторых составов силикатных стекол [87].

Видно, что при добавлении фтора удельное сопротивление стекла меняется неоднозначно. Авторы отмечают сильную зависимость электропроводности таких стекол от типа щелочного иона. Наибольшие изменения сопротивления зарегистрированы для калиевых стекол (кривые 2, 3), причем уменьшение содержания щелочного оксида увеличивает эффект действия фтора. Первые добавки галогенида оказывают наиболее интенсивное воздействие на характеристики проводимости.

Значительный экспериментальный материал по влиянию галогенидных добавок на электропроводность щелочно-силикатных стекол «электродных» составов представлен в [21, 76, 83, 112]. Некоторые результаты приведены на рис. 17. Отмечено, что наиболее общей тенденцией изменения свойств с введением фтора является некоторое увеличение энергии активации электропроводности  $E_a$ . Исследования серий щелочно-алюмо-силикатных стекол показали, что в натриевых системах наблюдается небольшое увеличение проводимости за счет введения фтора, тогда как в калиевых фторидная добавка практически не влияет на исходные параметры.

В [76] приведены данные по электропроводности бинарных хлорсодержащих щелочно-силикатных стекол. Показано, что величина предэкспоненциального множителя ( $\lg p_0$ ) в уравнении зависимости электропроводности от температуры практически не меняется, а энергия активации электропроводности повышается для калиевых и понижается для натриевых стекол. Авторами высказано предположение, что, с одной стороны, воздействие хлора на натрий облегчает его диссоциацию из силикатной группировки, а с другой, – поляризационное воздействие хлора препятствует свободному движению иона щелочного металла, причем это воздействие тем больше, чем больше радиус и выше поляризуемость катиона.

Влияние галогена на другие свойства. *Химическая устойчивость.* Устойчивость оксигалогенидных силикатных стекол по отношению к водным растворам также редко становится предметом научных исследований. Немногочисленные результаты нам удалось обнаружить в давних работах [88, 100]. Установлено, что добавление фтора в виде  $\text{NH}_4\text{F}$  в бинарные калиевосиликатные стекла (К-17, К-20, К-25) при синтезе способствует значительному повышению их химической стойкости. Введение фтора в количестве 2, 5 и 10 мас. % в стекло  $\text{KCa-15}_5\text{10}_7$  также вызывает последовательное возрастание химической устойчивости, тогда как для составов с оксидами  $\text{CaO}$  и  $\text{SrO}$  наблюдается обратная тенденция. На зависимости химической устойчивости натриевосиликатных стекол от содержания фтора получен минимум при 2 мас. % F для бинарных составов (Na-20 и Na-25) и при 5 мас. % F для стекол  $\text{NaM-15}_5\text{10}_7$ ,  $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ . Из данных о водостойчи-

ности, приведенных в [88], можно заключить, что фтор заметно ее увеличивает при введении в щелочно-силикатные стекла с двумя стеклообразователями. С другой стороны, с увеличением содержания фтора от 2 до 10 мас. % в натриевоборосиликатных стеклах (легкоплавких эмалевых фриттах) [100] водоустойчивость снижалась при небольшом содержании щелочного компонента ( $\text{NaB-12}_2\text{37}_5$ ), а в случае многощелочных составов ( $\text{NaB-2525}$ ,  $\text{NaB-37}_5\text{12}_5$ ) наоборот возрастала.

Из приведенных экспериментальных результатов следует, что фтор способствует увеличению химической устойчивости малостойких стекол и, наоборот, снижает ее при введении в более химически стойкие составы. Такое неоднозначное влияние фтора на исходные свойства стекол в [88] связывают с изменением их кристаллизационной способности: образование мельчайших кристаллов  $\text{NaF}$  в более основных расплавах приводит к обеднению матрицы щелочным компонентом и увеличению устойчивости. При выделении фторидов щелочноземельных металлов структура стекла обедняется последними, что приводит к дополнительному понижению химической устойчивости. Согласно имеющимся данным, можно заключить, что фторидные добавки способны изменять гидролитический класс исходного стекла не более чем на единицу; оксигалогенидные стекла располагаются по терминологии [114] между II («устойчивые стекла») и V («неудовлетворительные стекла») классами. Вместе с тем имеющийся у нас опыт позволяет утверждать, что для большинства стекол электродных составов введение как фтора, так и хлора, по крайней мере не ухудшает их водо-, кислото- и щелочестойчивость.

*Показатель преломления.* Известно, что добавление в силикатное стекло фтора вызывает заметное изменение его оптических характеристик, в частности уменьшение показателя преломления [99, 105].

На рис. 18 в качестве примера приведены данные [105], характеризующие изменение величины  $n_D$  при добавлении фтора в калиевоалюмосиликатное стекло. Уже один процент усвоенного стеклом фтора вызывает уменьшение значения показателя преломления на  $82 \cdot 10^{-4}$  ед. (Типичный компонент оптических систем другого типа – сверхтяжелых кронов  $\text{СТК} - \text{HfO}_2$  характеризуется приращением  $n_D$  на  $15.5 \cdot 10^{-4}$  при добавлении 1 мас. % F).

*Плотность.* Установлено, что фторидная добавка способствует снижению плотности щелочно-силикатных стекол. Так, при введении 5.2 мол. % F в стекло состава  $\text{КСa-1610}$  плотность изменялась от 2.47 до 2.44 г/см<sup>3</sup> [99]. На рис. 19, б приведены результаты критического анализа экспериментальных данных по изменению плотности

натриевоизвестковосиликатного стекла при добавлении галогена [6], проведенные в [81]. Установлено, что плотность стекла  $21.1\text{Na}_2\text{O}\cdot 8.8\text{CaO}\cdot 70.1\text{SiO}_2$  (мас. %) изменяется линейно и уменьшается на  $57\cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> при добавлении 1 мас. % фтора. (Потери 1 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  при синтезе приводят к увеличению плотности на  $50\cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>). Аналогичная зависимость получена в [78] для стекла состава  $17\text{Na}_2\text{O}\cdot 12\text{CaO}\cdot 71\text{SiO}_2$ , однако при добавлении фтора свыше 7 мас. % (рис. 19, а) плотность стремится к постоянному значению. В [81] предпринята попытка связать изменения плотности стекла с формами и количеством компонентов, переходящих при синтезе из расплава в газовую фазу. Авторы вынуждены констатировать, что потери фтора в виде  $\text{SiF}_4$  и  $\text{NaF}$  приводят к противоположным изменениям плотности стекла, а это, в свою очередь, делает указанное свойство весьма неоднозначным.

Следует отметить, что тенденции к уменьшению плотности при введении фтора в щелочно-силикатные стекла наблюдаются и для бесщелочных систем, в том числе при введении хлоридных добавок. Так в [31] приведены результаты, отражающие уменьшение плотности кальциевоалюмосиликатных стекол при замене  $\text{CaO}$  на  $\text{CaCl}_2$  примерно с равной интенсивностью для разных составов, отличающихся содержанием стеклообразователей.

*Термическое расширение.* На основании найденных нами немногочисленных данных и собственных результатов [6, 76, 78, 84] невозможно однозначно определить влияния галогенов на величину коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) фторсодержащих щелочно-силикатных стекол. Причины такого положения кроются, по-видимому, в том, что наблюдаемые изменения величины КЛТР чрезвычайно сложно соотнести с изменениями состава стекла вследствие неконтролируемого улетучивания части компонентов.

В [76] представлены результаты измерений термических характеристик бинарных стекол  $\text{M-27} + x$  мас. %  $\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ). Уменьшение величины КЛТР мы сравнили с данными для безгалогенидных стекол разных составов и пришли к заключению, что на изменение  $\alpha_{20-400}$  влияют в основном потери щелочного компонента, а влияние непосредственно хлора или мало, или вовсе отсутствует. Это согласуется со сделанным в [78] выводом относительно пренебрежимо малых различий величин КТР натриевокальциевосиликатных стекол с переменным содержанием фтора.

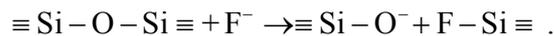
С другой стороны, в [115] установлено увеличение значений КЛТР с увеличением содержания фтора в стеклах систем сложного состава

(BaO,K<sub>2</sub>O)–SiO<sub>2</sub>–(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–(MgO, MgF<sub>2</sub>).

### Структурная роль галогенов в силикатных стеклах

Вопрос о структурных группах, формируемых в силикатных расплавах и стеклах при введении в их состав галогенсодержащих компонентов, является предметом интенсивной дискуссии на протяжении последних 20 лет. И если в основу первых заключений были положены результаты измерений обычных для стекол физических свойств, включая характеристики ИК спектров, то арсенал сегодняшних экспериментальных методов заметно расширился. Для выяснения состояния галогенов (преимущественно фтора) в стеклообразных и стеклокристаллических материалах активно используют варианты метода ЯМР высокого разрешения (<sup>19</sup>F, <sup>27</sup>Al, <sup>29</sup>Si MAS-NMR (magic angle spinning), <sup>19</sup>F–<sup>27</sup>Al, <sup>19</sup>F–<sup>29</sup>Si cross-polarization) [68, 85, 116], рентгеноструктурный анализ (EXAFS (Extended X-ray absorption fine line analysis)), ИК и КР спектроскопию [54, 117], рентгеновскую и нейтронную дифрактометрию [118], метод триметилсилирования (TMS (trimethylsilation analysis)) [69] и теоретические методы компьютерного моделирования [119, 120].

*Взаимодействие с силикатной составляющей.* Для объяснения изменений в свойствах силикатных стекол, вызванных добавлением галогенов, и в особенности резкого снижения характеристических температур и вязкости, издавна было предложено интерпретировать вхождение галогена в каркас стекла образованием связи между кремнием и фтором [121]



Происходящее за счет образования немостиковой связи ослабление каркаса стекла приводит к уменьшению среднего размера структурных единиц. Аргументом в пользу такого механизма является близость ионных радиусов кислорода и фтора –  $r(\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{F}^-) = 1.33 \text{ \AA}$ .

Влияние галогенов и прежде всего фтора как компонента, энергично разжижающего расплав, обычно сопоставляли с аналогичным действием щелочных оксидов. При этом действие первых небольших добавок фтора оказывается гораздо более сильным, чем эквивалентных количеств M<sub>2</sub>O [107]. Однако для расплавов высокощелочных натриевосиликатных стекол установлено, что более значительное снижение вязкости происходит при увеличении содержания щелочного оксида, а не фторида натрия [89, 90, 122], т. е. во всей области составов фторсодержащих щелочно-силикатных расплавов разрушающее действие фторидов и оксидов не является эквивалентным. Кроме того, в [123] показано, что уменьшение энергии активации вязкого течения расплава происходит по мере увеличения

в нем содержания фтора лишь до 6÷8 мол. %, а при дальнейшем росте его концентрации значение величины  $E_{\eta}$  остается постоянным. Эти результаты не могли быть объяснены образованием связи кремния с фтором, поэтому авторы [123] предложили альтернативную гипотезу. Ими высказано предположение о том, что в расплавах силикатных систем  $\text{NaF-Na}_2\text{O-SiO}_2$  и  $\text{CaF}_2\text{-CaO-SiO}_2$  ионы фтора находятся в диссоциированном состоянии:  $\text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{F}^-$ ;  $\text{CaF}_2 \rightleftharpoons \text{CaF}^+ + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^-$ . При этом они ведут себя как «смазочное вещество» по отношению к более крупным силикатным анионам. Поскольку растворимость ионных соединений в высокополимеризованной микрофазе незначительна, образующиеся ионы концентрируются в менее полимеризованной, богатой катионами микрофазе, резко изменяя ее вязкостные свойства. Отсюда объясняется большая эффективность первых добавок: первой порции достаточно для «смазки», но недостаточно для увеличения единиц течения; последующие добавки приводят к повышению числа простых ионов в расплаве. Поскольку распада сложных кремнекислородных анионов не происходит, энергия активации вязкого течения при концентрации  $(\text{Na}_2\text{O} + \text{NaF}) = 40\div 60$  мол. % остается постоянной.

Результаты исследования ИК спектров фторсодержащих силикатных стекол представлены в [122–124]. В [123] показано, что вследствие малой разницы (расчетной) в поглощении групп  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\overset{\text{F}}{\underset{|}{\text{Si}}}$  и  $\equiv \text{Si}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{|}{\text{Si}}}$  – практически невозможно выделить в явном виде связи  $\equiv \text{Si}-\text{F}$  на ИК спектрах. Тем не менее в [122] для стекла  $\text{Na-17} + \text{F}$  обнаружен характерный сигнал ( $764 \text{ см}^{-1}$ ), обусловленный образованием связи  $\equiv \text{Si}-\text{F}$ . В [124] для серии стекол  $\text{M-40} + \text{F}$  получен аналогичный результат ( $700\div 800 \text{ см}^{-1}$ ), подтверждающий образование групп  $[\text{SiO}_{4-\alpha}\text{F}_\alpha]$ . В последнем случае показано, что вероятность их образования при  $\text{M} = \text{K, Rb, Cs}$  гораздо выше, чем при  $\text{M} = \text{Li, Na}$ . Вместе с тем авторы [123] считают, что обнаруженные характерные сигналы на ИК спектрах фторсодержащих щелочно-силикатных стекол являются следствием их частичной кристаллизации, а полоса, присвоенная связи  $\equiv \text{Si}-\text{F}$ , отвечает колебаниям группы  $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ . Основанием для такого заключения служат близкие значения длин волн, соответствующих спектрам фторсодержащих стекол и метасиликату натрия, закристаллизованному при  $620 \text{ }^\circ\text{C}$ . Предлагаемое в [123] объяснение сводится к следующему: фтор в щелочно-силикатном расплаве связан с катионами модификаторами и образует ассоциаты типа  $\text{M}-\text{F}$ , не активные в исследуемой области ИК спектров.

Попытка разрешить дискуссию была предпринята путем привлечения метода ЯМР (MAS NMR), ориентированного, по крайней мере формально, на определение окружения

атома кремния ( $^{29}\text{Si}$ ). В [99] обнаружено, что при замене части оксида кальция на фторид в силикатном стекле КСа-1610 на ЯМР спектрах ( $^{29}\text{Si}$ ) увеличивается интенсивность сигнала, соответствующего кремневокислородным тетраэдрам ( $Q^4$ ), и одновременно уменьшается интенсивность сигнала  $Q^3$ , что формально противоречит наблюдаемому уменьшению вязкости. В связи с этим полученный результат интерпретирован как образование смешанных фтор-кислородных групп ( $Q^3$ )  $[\text{SiO}_{3/2}\text{F}]$ , сигнал которых должен быть смещен в сторону исходных ( $Q^4$ )  $[\text{SiO}_{4/2}]$  по сравнению с имеющими один немостиковый атом кислорода ( $Q^3$ )  $[\text{SiO}_{3/2}]\text{O}^-$ .

Огромный объем экспериментальных исследований фторсодержащих стеклообразных и кристаллических материалов, проведенных в [98, 103, 104, 121, 124], позволил предложить поляризационный механизм образования оксигалогенидных группировок [125, 126]. Следует отметить, что высказанная 40 лет назад гипотеза до сих пор остается единственным наиболее четко сформулированным объяснением причин внедрения фтора в силикатный каркас. Авторы рассматривают модельный процесс замещения в пределах одной пары кремнекислородных тетраэдров  $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ , связанных между собой мостиковым кислородом  $\text{O}_1$  (рис. 20).

В этой группировке ионы кремния обладают сильным поляризующим действием (большой заряд, малый радиус), а ионы кислорода – относительно высокой поляризуемостью (степень поляризуемости кислорода ( $\alpha = 2.76 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ) в три раза выше, чем фтора ( $\alpha = 0.96 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ )). При высоких температурах значительно усиливается поляризация ионом кремния ионов кислорода и возникающие в них индуцированные диполи могут оказаться достаточными для изменения взаимного расположения ионов, что выражается в тенденции к уменьшению координационного числа. Ион  $\text{Si}_1$  окажется экранирован тремя ионами кислорода, в результате чего две кремнекислородные группировки получают относительную свободу передвижения. Такое перемещение одного из ионов кислорода в менее экранирующее положение обеспечивает вязкое течение стекла. Однако отношение ионных радиусов кремния и кислорода  $r_{\text{Si}^{4+}} : r_{\text{O}^{2-}} = 0.39 : 1.32 = 0.295$  намного превышает величину 0.225, которая является пограничной между тройной и четверной координацией в случае жестких (неполяризующихся) сфер. В связи с этим окончательное уменьшение координационного числа иона кремния, видимо, не происходит, так как три иона кислорода не могут его полностью экранировать, и за ионом  $\text{O}_1$  сохраняется функция частичного экранирования  $\text{Si}_1$ . Появление иона фтора, способного взять на себя функцию иона  $\text{O}_1$ , т.е. довести до конца разрушение связи  $\text{Si}_1\text{—O}_1$ , приводит к дальнейшему разделению двух тетраэдров (ион  $\text{O}_1$  станет немостиковым), снижению энергии активации вязкого те-

чения и вязкости. Вероятность замещения нескольких атомов кислорода фтором должна быть мала в связи с низкой экранирующей способностью фтора по сравнению с кислородом. Напротив, в случаях хлора и брома, по мнению автора, можно ожидать замещения всех ионов кислорода на галоген в координационной сфере кремния. При охлаждении стекла взаимодействие иона кремния с ионами кислорода в тетраэдре  $[\text{SiO}_3\text{F}]$  ослабевает и усиливается требование к экранирующей способности четвертого аниона. В связи с этим становится выгодным обратное замещение иона фтора ионом кислорода. В итоге практически все катионы в стекле должны быть окружены двумя типами анионов равного размера  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{F}^-$ , причем предполагается, что соотношение  $n_{\text{F}}/n_{\text{O}}$  в координационной сфере каждого катиона быстро увеличивается с уменьшением его поляризующего действия. Так, например, пределы насыщения стекол фтором для натриевых систем выше, чем для калиевых.

Результаты изучения свойств кварцевого стекла, допированного фтором, являются важнейшим аргументом, подтверждающим возможность внедрения фтора в кремнеземный каркас с образованием связи  $\text{Si}-\text{F}$ . Эффективное воздействие фтора на вязкость и термические характеристики, а также на оптические параметры кварцевого стекла определило высокую перспективность этого материала [127]. В [128] установлено, что 1 мас. % F, введенный в кварцевое стекло, вызывает уменьшение вязкости более чем на два порядка. Кроме того, в [129] экспериментально показано, что при добавлении 1.7 ат. % F резко снижаются значения характеристических температур кварцевого стекла ( $T_g$  и  $T_L$ ).

На ИК и КР спектрах для допированного фтором кварцевого стекла получены сигналы при  $945 \text{ см}^{-1}$  [117] и  $935 \text{ см}^{-1}$  [130], обусловленные формированием групп  $[\text{SiO}_3\text{F}]$ . Справедливость данной интерпретации подтверждена расчетами колебания связи  $\equiv\text{Si}-\text{F}$ , сделанными в [35] на основе теоретического подхода, разработанного для описания строения фторидных стекол. Там же показано, что при последовательном замещении кислорода фтором в группировке  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  предпочтительной является однозамещенная  $[\text{SiO}_3\text{F}]^{3-}$ , имеющая строение сильно искаженного тетраэдра.

Применение метода ЯМР позволило уточнить возможные состояния фтора в сетке чистого кремнезема. В [131, 132] при исследовании допированного фтором силикатного стекла (3 мас. % F) обнаружены два неравноценных состояния атома галогена. Одно – преобладающее – обычное состояние фтора, заместившего мостиковый кислород и связанного с кремнием в тетраэдрической координации с образованием группировок  $Q^3$ . Второе – состояние фтора, связанного с атомом кремния без нарушения кислородных связей, переводящее кремний в более высокое координационное состояние (V).

В предложенной гипотезе [125] предполагается, что подобно фтору хлор также может замещать мостиковый кислород при высоких температурах синтеза в результате увеличения поляризационных взаимодействий. При этом анион  $\text{Cl}^-$  имеет более высокую поляризуемость, чем фтор ( $\alpha(\text{Cl}^-) = 3.57 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ ), сравнимую с величиной поляризуемости кислорода [125]. Следовательно, вероятность замещения хлором более одного кислорода в координационной сфере кремния значительно выше, чем в случае с фтором. Замещение всех кислорода в тетраэдрической группе  $[\text{SiO}_4]$  приводит к образованию высоколетучего соединения  $\text{SiCl}_4$  (см. таблицу). Кроме того, различие в ионных радиусах хлора (1.41 Å) и кислорода (1.32 Å) может стать существенным препятствием для сохранения больших количеств хлора в стекле.

Экспериментальное изучение хлорсодержащего кварцевого стекла весьма затруднено, поскольку добавленный в шихту хлор энергично взаимодействует с остаточной водой или с гидроксильными группами в расплаве при синтезе. Тем не менее авторами [133] в сложных технологических условиях изучена кинетика взаимодействия хлора  $\text{Cl}_2$  и  $\text{SiCl}_4$  с кремнеземом. На основании согласия полученных данных с результатами, имеющимися для аналогичного взаимодействия кремнезема с  $\text{SiF}_4$ , сделано заключение об образовании групп  $[\text{SiO}_{3/2}\text{Cl}]$ , подобных оксифторидным силикатным.

В [134–136] представлены результаты модельных расчетов эффектов внедрения молекул галогенов  $\text{F}_2$  и  $\text{Cl}_2$  в стеклообразный  $\text{SiO}_2$ . Обсуждается энергетическая возможность образования двух галогенидных мостиков между атомами кремния  $\equiv\text{Si}-(\text{Hal})_2-\text{Si}\equiv$ . Показано, что двухмостиковая хлорная связь между двумя атомами кремния энергетически выгоднее, чем мостик  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  в регулярной сетке. Авторы считают, что такие дефекты могут образоваться в результате диффузии ионов хлора в  $\text{SiO}_2$  и непосредственного взаимодействия галогена с мостиковым кислородом; этот процесс не должен сопровождаться существенной перестройкой геометрической структуры в целом, что повышает его вероятность.

На основании результатов ЭПР-исследований кварцевого стекла, легированного галогенами, в [137] сделано заключение об образовании дефектов двух типов  $\equiv\text{Si}-\text{Hal}-\text{Hal}-\text{Si}\equiv$  и отмеченных выше  $\equiv\text{Si}-(\text{Hal})_2-\text{Si}\equiv$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ ). Показано, что при  $\text{Hal} = \text{Cl}$ , в определенных условиях ( $h\nu$ ) может происходить отделение атомов хлора, называемых авторами атомами модификатора, с образованием молекул  $\text{Cl}_2$ , застревающих в междоузлиях. Образование молекул  $\text{Cl}_2$  при  $\gamma$ -облучении наблюдалось также и в других системах, например в  $\text{K}_2\text{O}-\text{KCl}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  [48]. Подобные явления обуславливают применение соединений хлора при изготовлении фотохромных стекол.

Полагают [125], что фтор и хлор, замещая кислород в стекле, по-разному влияют на характер химических связей. Причиной является различие в электроотрицательностях – фтор и хлор одинаково отстоят по разные стороны от кислорода в ряду электроотрицательности. Поэтому, если замена фтором кислорода, связанного с катионами типа  $Mg^{2+}$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Si^{4+}$ , приводит к существенному увеличению полярности связи, то при замене кислорода на хлор ковалентный характер связей сохраняется.

*Особенности встраивания галогенов в щелочно-силикатные стекла со вторым стеклообразователем.* Вопрос о связывании галогена с силикатной составляющей сетки стекла становится еще более дискуссионным при обсуждении свойств систем, включающих два стеклообразователя, обычно оксиды кремния и алюминия. Оксифторидные алюмосиликатные (щелочные или щелочноземельные) стекла являются хорошими модельными системами по отношению к природным магмам, с одной стороны, и имеют наибольший диапазон практического применения ввиду перечисленных выше возможностей, с другой, поэтому и интерес к ним максимальный. Именно для этих стекол наблюдаются самые значительные изменения свойств при введении в их состав галогенов.

Идея связывания фтора с алюминатной составляющей получила начальное развитие в работах [30] и [69], причем в последнем случае использован достаточно редкий метод экспериментального исследования стекол – триметилсилирования (trimethylsilation analysis, TMS). На примере серии кальциевоалюмосиликатных стекол, в которых оксид кальция заменяли на фторид, показано, что фтор соединяется исключительно с атомами алюминия. Авторы утверждают, что только такой вид связывания фтора следует ожидать в алюмосиликатных стеклах, содержащих щелочные оксиды.

На сегодняшний день научным сообществом достигнута договоренность относительно формирования связей  $Al-F$  в алюмосиликатных стеклах: закрепление фтора в алюминатной составляющей является преимущественным. Единства мнений о возможностях и характере соединения галогена с основной сеткообразующей системой ( $Si-F$ ) в таких стеклах пока не найдено. Ключевым моментом при определении состояния галогена в алюмосиликатной матрице является интерпретация значений химических сдвигов, получаемых в результате ЯМР измерений; обычно их соотносят с соответствующими сдвигами для кристаллических веществ. Как кажется, это зачастую и создает проблемы в раскрытии структуры стекол, поскольку формальные прямые аналогии в положении химических сдвигов не являются точным указанием на совпадение строения групп атомов.

В [30] исследования спектров стекол составов (jadeite + NaF) и (jadeite + cryolite) ( $NaAl-2315 + 7.8 \text{ мас. \% F}$  и  $NaAl-1917 + 5.1 \text{ мас. \% F}$  (авторское обозначение:

(jadeite+NaF) и (jadeite+cryolite))) показали наличие трех характерных пиков, которые были приписаны ядрам алюминия, связанным с фтором:  $Al^{IV}$  (56 млн<sup>-1</sup>),  $Al^V$  (22 млн<sup>-1</sup>),  $Al^{VI}$  (-4 млн<sup>-1</sup>). Аналогичные спектры получены в [138] для стекол, допированных фтором (NaAlSiO<sub>4</sub> + 5 мас. % F (nepheline + F), NaAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + 5 мас. % F (jadeite + F), NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> + 1.6 или 3.4 или 5 мас. % F (albite + F)), однако пик, приписанный ранее пятикоординированному  $Al^V$ , авторы интерпретировали как низкочастотную составляющую сигнала  $Al^{IV}$  (при 56 млн<sup>-1</sup>). Согласно представленным выводам 1) фтор в алюмосиликатных стеклах координируется преимущественно с алюминием с образованием октаэдрического комплекса  $AlF_6^{3-}$ , обнаруживаемые дополнительные резонансные пики могут быть вызваны проявлением связи Al—F—Al или октаэдрическими комплексами алюминия, включающими одновременно фтор и кислород или фторидными комплексами алюминия в четверной координации; 2) связь Si—F в исследованных стеклах не обнаружена; 3) деполимеризация каркаса при введении фтора связана с переводом алюминия из состояния стеклообразователя в состояние модификатора вследствие образования указанных выше комплексов. Последнее заключение кажется недостаточно обоснованным, тем более, что авторам не удалось количественно интерпретировать полученные <sup>27</sup>Al –ЯМР спектры.

Возможность формирования галогенидных комплексов алюминия подтверждена результатами исследований фторированного стекла на основе альбита [86], при этом авторы приписали основной пик ядер <sup>19</sup>F (-188 млн<sup>-1</sup>) комплексам Al—F—Na (мм. рт. ст.). Несмотря на то что ясности с интерпретацией этого пика нет, все же предполагается, что его проявление преимущественно связано с частицами  $AlF_6^{3-}$ .

Развернутый критический обзор экспериментальных данных, полученных разными авторами, обоснованный результатами собственных модельных расчетов, представлен в двух недавних работах [119, 120]. Используя вариант метода атомных орбиталей (gauge-including atomic orbital calculations (GIAO)), авторы рассчитали значения химических сдвигов всех вероятных структурных частиц оксифторидного щелочно-силикатного стекла. Убедительно показано, что интерпретация приведенных выше результатов ЯМР исследований должна быть пересмотрена. Расчетные положения пиков всех кластеров на основе алюминия в четверной координации ( $AlF_4^-$ ,  $AlF_3O(SiH_3)^-$ ,  $AlF_2O_2(SiH_3)_2^-$ ,  $AlFO_3(SiH_3)_3^-$ ) (пример на рис. 21) хорошо согласуются с экспериментом и показывают, что любая из группировок типа  $AlF_4^-$ ,  $[AlF_3O_{1/2}]^-$ ,  $[AlF_2O_{2/2}]^-$ ,  $[AlFO_{3/2}]^-$  или все одновременно могут быть представлены в стекле. Кроме того, анализ результатов показал,

что экспериментальные данные [30] и [138] не позволяют различить указанные группировки.

Из пятикоординированных частиц авторы выделили только три ( $\text{AlF}_5^{2-}$ ,  $\text{AlF}_3\text{O}_2(\text{SiH}_3)_2^{2-}$ ,  $\text{AlF}_2\text{O}_3(\text{SiH}_3)_3^{2-}$ ), удовлетворяющие экспериментальным значениям химических сдвигов. Возможность появления мостикового атома фтора  $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{F}-\text{Al}^{\text{IV}}$  также не нашла подтверждения.

Расчеты кластеров, моделирующих связь  $\text{Si}-\text{F}$ , показали, что наиболее вероятной частицей, образующейся при связывании фтора силикатной матрицей, является однозамещенный тетраэдр  $[\text{SiO}_{3/2}\text{F}]$ ; присутствие в стекле других групп типа  $[\text{SiF}_4]$ ,  $[\text{SiO}_{2/2}\text{F}_2]$   $[\text{SiO}_{2/2}\text{F}_2]$  авторами [120] не отвергается. Следует отметить, что аналогичные структурные группы ( $[\text{RO}_{3/2}\text{F}]$ ) выделены при исследовании щелочно-боратных стекол.

Более определенные результаты, характеризующие связывание галогенов (не только фтора) с алюминатной составляющей, получены нами в [77, 79, 84]. При изучении влияния фтора на электродные свойства щелочно-алюмосиликатных стекол выявлено образование новых ионогенных групп сильнокислотного характера. Предположено, что такие группы появляются при вхождении галогена в подсистему второго стеклообразователя с образованием смешанных алюмофторкислородных групп типа  $[\text{AlO}_{3/2}\text{F}]^-\text{M}^+$ . На основе данного предположения введена функция состава, определяющая соотношение между количеством группировок второго стеклообразователя, занятых галогеном, и общим числом групп второго стеклообразователя  $f_1 = ([\text{F}, \text{ ат. \%}] - [\text{R}, \text{ ат. \%}])$ . В результате установлена количественная закономерность наступления процессов фазового разделения во фторсодержащих щелочно-силикатных стеклах со вторым стеклообразователем (рис. 22).

Из представленных данных следует, что видимое фазовое разделение или глушение стекла фтором возникает в случае, когда в каждой группировке типа  $[\text{RO}_{4/2}]^-$  произошло замещение одного мостикового кислорода фтором ( $[\text{RO}_{3/2}\text{F}]^-$ ). Образование таких группировок определяет изменение первоначальных свойств стекол в целом, в частности резкое уменьшение значений характеристических температур (рис. 23).

Добавление фтора в количестве большем (в атомах), чем число групп второго стеклообразователя, приводит к замещению второго мостикового кислорода ( $[\text{RO}_{2/2}\text{F}_2]^-$ ). Из-за нестабильности таких фрагментов структуры фторсодержащие соединения выделяются в кристаллическую фазу. Замещение более одного мостикового кислорода в силикатном тетраэдре, как сказано выше, маловероятно. Однако алюминий  $\text{Al}^{3+}$  обладает значительно меньшей силой поля, кроме того тетраэдрический алюминий может повысить свое коор-

динационное число до 6. Поэтому образование более замещенных смешанных оксигалогенидных групп гораздо более вероятно в кругу именно таких систем.

При повышении содержания фтора в шихте его содержание в стекле возрастает, причем на линейную зависимость укладываются также составы с фазовым разделением (рис. 8), а в случае хлора содержание его в стекле увеличивается лишь до определенной величины (рис. 24).

Как следует из приведенных данных, синтез и выработка стекол в системе  $\text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O})\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--NaCl}(\text{KCl})$  возможны при условии, что число атомов хлора в шихте не превышает число атомов алюминия. Предположено, что при введении хлора (как и фтора) в расплаве происходит селективное связывание галогена в ионогенные группы второго стеклообразователя типа  $[\text{AlO}_{3/2}\text{Cl}]^-\text{M}^+$ . Увеличение содержания хлора приводит к образованию двухзамещенных алюмохлоркислородных групп типа  $[\text{AlO}_{2/2}\text{Cl}_2]^-$ , которые легко теряют атомы кислорода и переходят в легколетучий  $\text{AlCl}_3$  (см. таблицу). На возможность образования многозамещенных группировок указывается в описанном выше механизме внедрения галогенов в каркас силикатного стекла, поскольку хлор-анионы обладают почти равной с кислородом поляризуемостью. Именно накопление большого количества газообразного хлорида алюминия вызывало в [79] выплескивание стекломассы из тигля.

На основании представленных результатов в [84] предложено различать механизмы замещения мостикового кислорода галогеном (фтором и хлором) в щелочно-силикатных стеклах и в стеклах со вторым стеклообразователем. Вхождение галогена в каркас происходит в подсистему второго стеклообразователя с образованием элементгалогенкислородных групп типа  $[\text{RO}_{3/2}\text{Hal}]^-\text{M}^+$ , где  $\text{R} = \text{Al}, \text{B}$ ;  $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}$ .

**Заключение.** Фторсодержащие щелочно-силикатные стекла находят широкое применение благодаря своим оптическим и кристаллизационным свойствам. Однако структурная интерпретация происходящих при введении фтора изменений долгое время является предметом обсуждения. В первую очередь это связано с непредсказуемым и зачастую противоречивым влиянием и фтора, и хлора на различные свойства силикатных стекол. Кроме того, несопоставимые условия синтеза и отсутствие данных о реальном составе стекол (по анализу) являются препятствием при сравнении результатов, полученных разными авторами. Тем не менее в этой работе нами сделана попытка поставить класс галогенсодержащих силикатных стекол в один ряд с другими галогенидными стеклообразными системами. Показано, что галоген подобно кислороду в стекле может образовывать как мостиковые, так и немостиковые связи. На примере

щелочно-галогенборатных и щелочно-галогенфосфатных стекол отмечена возможность внедрения галогена вместо кислорода в подсистему основного стеклообразователя с образованием смешанных элемент-галоген-кислородных сеткообразующих группировок. Указано, что образование смешанных кремнекислородных групп наблюдается в бесщелочных свинцовосиликатных стеклообразных системах. Особенностью силикатных стекол в ряду всех представленных систем является максимальная величина поляризуемости катиона основного стеклообразователя  $\text{Si}^{+4}$ , поэтому замещение фтором кислорода в таких системах наименее выгодно. Вероятность распределения галогена по структурным позициям в многокомпонентных силикатных стеклах увеличивается в направлении уменьшения силы поля катионов, т.е. фактически в сторону компонентов модификаторов. Неоднородность в структурном распределении галогена приводит к непредсказуемым изменениям свойств. Замещение галогеном кислорода в подсистеме второго стеклообразователя с этой позиции оказывается более выгодным. В качестве аналогии подобного избирательного взаимодействия галогена приведены данные по щелочно-алюмофосфатным оксигалогенидным стеклам. Собранные в работе результаты исследований допированного галогеном кварцевого стекла подтверждают образование связи галогена с кремнием.

#### Список литературы

1. *Безбородов М. А.* Синтез и строение силикатных стекол. Минск: Наука и техника, 1968. 450 с.
2. *Аппен А. А.* Химия стекла. Л.: Химия, 1970. 351 с.
3. *Орлова М. П., Поляк В. В., Тыкачинский И. Д.* Ускорители варки – мощное средство повышения производительности стекловаренных печей // Стекло и керамика. 1957. № 9. С. 1–4.
4. *Спиридонов А. С., Вельмина В. В.* Применение кремнефтористого натрия для ускорения варки стекла // Стекло и керамика. 1957. № 9. С. 4–5.
5. *Шумилин А. М.* Исследование роли хлористого натрия как добавки и ускорителя варки высокоглиноземистых и содово-известковых силикатных стекол. Минск: Изд. БПИ, 1957. 11 с.
6. *Hirayama C., Camp F. E.* The effect of fluorine and chlorine substitution on the viscosity and fining of soda-lime and a potassium-barium silicate glasses // Glass Technol. 1969. V. 10. N 5. P. 123–127.
7. [www.us.schott.com/.../schott\\_techn\\_glaeser\\_e.pdf](http://www.us.schott.com/.../schott_techn_glaeser_e.pdf)
8. *McMillan P. W.* Glass-ceramic. London: Academic Press, 1979. 285 p.

9. *Juma Q. A., Parker J. M.* Nucleation and crystallization in glasses // *Advances in Ceramics. V.4 / Ed. G. H. Beall // Amer. Ceram. Soc. 1982. P. 218–323.*
10. [www.corning.com/lightingmaterials/products/macor.html](http://www.corning.com/lightingmaterials/products/macor.html)
11. *Wei M., Zhang Y., Sun X., Zhou L., Wang K.* Low melting temperature machinable glass ceramics // [www.scientific.net](http://www.scientific.net) . Key engineering materials. V // *Bioceramics. 15. V. 240–242. P. 241–245.*
12. *Beall G. H.* Design and properties of glass-ceramics // *Ann. Rev. Mater. Sci. 1992. V. 22. P. 91–119.*
13. *Höland W., Beall G.* Glass-ceramic technology // *Amer. Ceram. Soc. Westerville, OH. 2002. 400 p.*
14. *Hench L. L., Spilman D. B., Hench J. W.* Fluoride containing bioglass<sup>TM</sup> compositions. 1988. US Patent 4,775,646.
15. *Vogel W., Höland W., Naumann K., Gummel J.* Development of machineable bioactive glass ceramics for medical uses // *J. Non-Crystalline Solids. 1986. V. 80. P. 34–51.*
16. *Clifford A., Hill R. G., Towler M. R., Wood D. J.* The crystallisation of glasses from the ternary CaF<sub>2</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system // *J. Mater. Sci. 2001. V. 36. P. 3955–3961.*
17. [www.biomateria.com/3721.htm](http://www.biomateria.com/3721.htm)
18. *Hill R. G., Wilson A. D.* Structure of ionomer glasses // *Glass Technol. 1988. V. 29. N 4. P. 150–158.*
19. *Guida A., Hill R. G., Towler M. R., Eramo S.* Fluoride release from model glass ionomer cements // *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 2002. V. 13. P. 645–649.*
20. *Lloyd C. H., Scrimgeour S. N., Hunter G., Chudek J. A., Lane D. M., McDonald P. J.* Solid state spatially resolved <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F nuclear magnetic resonance spectroscopy of dental materials by stray-field imaging // *J. Mater. Sci.: Mater. Medicine. 1999. V. 10. P. 369–373.*
21. *Киприанов А. А., Карпухина Н. Г.* Исследования свойств оксогалогенидных электродных стекол // *Межвуз. сб. «Ионный обмен и ионометрия». СПб: Изд. СПбГУ. 1999. Вып. 10. С. 178–196.*
22. *Киприанов А. А., Карпухина Н. Г.* Электродные свойства некоторых фторсодержащих щелочно-силикатных стекол // *Физ. и хим. стекла. 2001. Т. 27. № 1. С. 101–107.*
23. *Киприанов А. А., Черепанов П. В.* Роль галогенов в формировании катионной селективности щелочно-силикатных стекол // *Тр. III научной сессии УНЦХ СПб, 2004. С. 102–103.*

24. *Куприанов А. А., Пятинина Е. А.* Изучение электродных эффектов хлора на примере бинарного щелочносиликатного стекла // Тр. III научной сессии УНЦХ СПб, 2004. С. 104–105.
25. *Fleming J. W., Wood D. L.* Refractive index dispersion and related properties in fluorine doped silica // *Appl. Opt.* 1983. V. 22. P. 3102–3105.
26. *Ogai M., Iino A., Matsubara K., Tamura J., Koguchi M., Nakamura S., Kinoshita E.* Development and performance of fully fluorine-doped single-mode fibers // *J. Light. Technol.* 1988. V. 6. P. 1455–1461.
27. *Lucas J., Smektala F., Adam J. L.* Fluorine in optics // *J. Fluor. Chem.* 2002. V. 114. N 2. P. 113–118.
28. *Kim J.-H., Seo S.-H., Yun S.-M., Chang H.-Y.* The deposition of SiOF film with low dielectric constant in a helicon plasma source // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 68. P. 1507–1509.
29. *Smith Ch. M., Moore L. A.* Properties and production of F-doped silica glass // *J. Fluor. Chem.* 2003. V. 122. N 1. P. 81–86.
30. *Kohn S. C., Dupree R., Mortuza M. G., Henderson C. M. B.* NMR evidence for five- and six-coordinated aluminum fluoride complexes in F-bearing aluminosilicate glasses // *Amer. Mineral.* 1991. V. 76. P. 309–312.
31. *Siwadamrongpong S., Koide M., Matusita K.* Prediction of chloride solubility in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> glass systems // *J. Non-Crystalline Solids.* 2004. V. 347. P. 114–120.
32. *Петровский Г. Т., Леко Е. К., Мазурин О. В.* Электропроводность некоторых фторидных стекол // *Оптико-механ. пром.* 1961. № 2. С. 18–21.
33. *Poulain M. A., Poulain M. I.* Fluorine containing glass with ZrF<sub>4</sub>. Optical properties of glass doped with Nd<sup>3+</sup> // *J. Mater. Res. Bull.* 1975. V. 10. N 4. P. 243–246.
34. *Богомолова Л. Д., Красильникова Н. А.* Электронный парамагнитный резонанс переходных элементов во фторидных и оксифторидных стеклах // *Физ. и хим. стекла.* 1995. Т. 21. № 5. С. 417–436.
35. *Игнатьева Л. Н.* Строение и принципы формирования фторидных стекол по данным квантовой химии и колебательной спектроскопии. Автореф. докт. дис. Инст. химии ДВО РАН. Владивосток, 2000. 48 с.
36. *Baldwin C. M., Almeida R. M., Mackenzie J. D.* Halide glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1981. V. 43. N 3. P. 309–344.
37. *Poulain M.* Halide glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1983. V. 56. N 1/3. P. 1–14.

38. *Akiyoshi O., Yusuko H., Tokurou N., Yoshinari M.* Chemical states of fluorine in fluoride and oxyfluoride glasses // *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 1994. V. 72. N 2. P. 153–159.
39. *Uva P.* Chlorine and glass // *Riv. Stn. Sper. Vetro.* 1986. N 16. P. 71–81.
40. *Desa J. A. E., Wright A. C., Sinclair R. N.* A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous zinc chloride // *J. Non-Crystalline Solids.* 1982. V. 51. N 1. P. 57–86.
41. *Horton M., Shelby J. E.* Formation and properties of Pb–Cl–Si– glasses // *Phys. Chem. Glasses.* 1993. V. 34. N 6. P. 238–243.
42. *El-Damrawi G.* PbCl<sub>2</sub> conducting glasses with mixed glassformers // *J. Phys. Condens. Matter.* 1995. V. 7. N 8. P. 1557–1563.
43. *Никитин А. В., Пронкин А. А.* О природе проводимости в стеклах NaF–Na<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Физ. и хим. стекла.* 1977. Т. 3. № 3. С. 284–285.
44. *Button D. P., Tandon R. P., Tuller H. L., Uhlmann D. R.* Fast Li<sup>+</sup> ion conduction in chloroborate glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1980. V. 42. P. 297–306.
45. *Melkhal M. S., Gohar I. A., Megahed A. A.* Lithium borosilicate glasses as electrolyte for solid state batteries // *J. Phys. D.* 1993. V. 26. N 7. P. 1125–1129.
46. *Пронкин А. А., Нараев В. Н., Елисеев С. Ю.* Электропроводность натриевоборатных стекол, содержащих фтор // *Физ. и хим. стекла.* 1988. Т. 14. № 6. С. 926–928.
47. *Пронкин А. А., Нараев В. Н., Цой Донг-Бин, Елисеев С. Ю.* Электропроводность натриевоборатных стекол, содержащих фтор и хлор // *Физ. и хим. стекла.* 1992. Т. 18. № 4. С. 620–625.
48. *Nishida T., Kai N., Takashima Y.* Mossbauer and ESR studies of potassium borate glasses containing a small amount of chloride ions // *Phys. Chem. Glasses.* 1981. V. 22. N 5. P. 107–109.
49. *Button D. P., Tandon R. P., King C., Velez M. H., Tuller H. L., Uhlmann D. R.* Insights into structure of alkali borate glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1982. V. 49. P. 129–142.
50. *Müller W., Kruschke D., Torge M., Grimmer A. R., Schütt H.-J.* Enhancement of lithium conduction in borate glasses by chloride: an effect of network dilation or bonding strength variation? // *Solid State Ionics.* 1987. N 23. P. 227–237.
51. *Irion M., Couzi M., Levasseur A., Reau J. M., Brethous J. C.* An infrared and raman study of new ionic conductor lithium glasses // *J. Non-Crystalline Solids.* 1980. V. 37. N 3. P. 285–294.

52. *Geissberger A. E., Bucholtz F., Bray P. J.*  $^7\text{Li}$ ,  $^{11}\text{B}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR in amorphous alkali halogen borate solid ionic conductors // *J. Non-Crystalline Solids*. 1982. V. 49. P. 117–127.
53. *Петраков В. Н., Горбачев В. В., Чеховский В. Г.* О строении фторсодержащих литиевооборотных стекол // *Физ. и хим. стекла*. 1987. Т. 13. № 3. С. 475–478.
54. *Turcotte D. E., Risen W. M., Kamitsos E. I.* A Raman study of lithium fluoride containing fast ionic conducting glasses // *Solid State Commun.* 1984. V. 51. N 5. P. 313–316.
55. *Юмашев Н. И., Пронкин А. А., Ильин А. А.* Структурное состояние фтора в стеклах систем  $(1 - x)\text{LiPO}_3 \cdot x\text{LiF}$  по данным  $^{31}\text{P}$  и  $^{19}\text{F}$  спектроскопии ЯМР водных растворов // *Физ. и хим. стекла*. 1991. Т. 17. № 1. С. 210–214.
56. *Юмашев Н. И.* Строение щелочных фторофосфатных стекол по данным спектроскопии ЯМР  $^{31}\text{P}$  и  $^{19}\text{F}$ . Автореф. канд. дис. Л.: ЛТИ, 1990. 17 с.
57. *Юмашев Н. И., Пронкин А. А.* Строение анионной составляющей фторофосфатных стекол на основе метафосфата лития // *Физ. и хим. стекла*. 1995. Т. 21. № 3. С. 279–283.
58. *Chowdary B. V. R., Mok K. F., Xie J. M., Gopalakrishnan R.* Electrical and structural studies of lithium fluorophosphate glasses // *Solid State Ionics*. 1995. V. 71. N 3–4. P. 189–198.
59. *Ильин А. А., Пронкин А. А.* Теплопроводность полищелочных стекол системы  $\text{LiF-NaF-Al}(\text{PO}_3)_3$  // *Физ. и хим. стекла*. 1995. Т. 21. № 1. С. 123–126.
60. *Соколов И. А., Тарлаков Ю. П., Нараев В. Н., Пронкин А. А.* Электрическая проводимость и строение стекол систем  $0.8(\text{NaF} + \text{KF})-0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  и  $0.8(\text{LiF} + \text{KF})-0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  // *Физ. и хим. стекла*. 1998. Т. 24. № 6. С. 795–804.
61. *Соколов И. А., Тарлаков Ю. П., Мурин И. В., Пронкин А. А.* Структурная роль алюминия в стеклах систем  $(0.8 - x)\text{LiF} \cdot x\text{NaF}-0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$  // *Физ. и хим. стекла*. 1999. Т. 25. № 1. С. 96–106.
62. *Гурова Н. Н., Воилов В. А., Бузник В. Н., Урусовская Л. Н.* ЯМР  $^{19}\text{F}$  в стеклах на основе системы  $\text{Al}(\text{PO}_3)_3\text{-NaF}$  с фторидами I–III групп // *Физ. и хим. стекла*. 1993. Т. 19. № 6. С. 871–878.
63. *Santos L. F., Almeida R. M., Tikhomirov V. K., Jha A.* Raman spectra and structure of fluoroaluminophosphate glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 284. P. 43–48.
64. *Пронкин А. А., Коган В. Е., Соколов И. А., Тарлаков Ю. П.* Электрические свойства и строение свинцовосиликатных стекол, содержащих фтор // *Физ. и хим. стекла*. 1995. Т. 21. № 5. С. 496–506.

65. Урусовская Л. Н., Смирнова Е. В. Особенности строения щелочных и бариевых алюмофторфосфатных стекол по данным ИК спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 21. № 2. С. 162–165.
66. Вопилов В. А., Вопилов Е. А., Бузник В. М., Богданов В. Л., Халилев В. Д. Исследование кислородных фторсодержащих стекол методом ЯМР. Препринт АН СССР. СО Красноярск, 1984. 38 с.
67. Kiczenski T. J., Stebbins J. F. Fluorine sites in calcium and barium oxyfluorides: F-19 NMR on crystalline model compounds and glasses // J. Non-Crystalline Solids. 2002. V. 306. P. 160–168.
68. Stamboulis A., Hill R. G., Law R. W. Characterization of structure of calcium aluminosilicate and calcium fluoro-alumino-silicate glasses by magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) // J. Non-Crystalline Solids. 2004. V. 333. P. 101–107.
69. Hill R., Wood D., Thomas M. Trimethylsilylation analysis of the silicate structure of fluoro-alumino-silicate glasses and the structural role of fluorine // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 1767–1774.
70. Weyl W. A. Coloured glasses. Sheffield: Soc. Glass Technol. 1951. P. 44–51.
71. Татаринцев Б. В. Влияние содержания фторидов на обезвоживание силикатного стекла // Физ. и хим. стекла. 1976. Т. 2. № 6. С. 563–565.
72. Справочник химика. Т. II / Ред. Б. П. Никольский. М.; Л.: Госхимиздат, 1964. 1147 с.
73. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка. 1974. 984 с.
74. Linstrom J., Mallard W.G. (Eds.). NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, March 2003, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (<http://webbook.nist.gov>).
75. Parker J. M., West G. F. Model study of SiF<sub>4</sub> volatilisation from an oxide glass melt // Mater. Sci. Forum. 1986. V. 7. P. 297–306.
76. Киприанов А. А., Карпухина Н. Г., Молодожен В. А. Исследование влияния хлоридных добавок на свойства щелочно-силикатных стекол // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 4. С. 440–451.
77. Киприанов А. А., Карпухина Н. Г., Молодожен В. А. Изучение влияния фтора на объемные и электродные свойства литиевосиликатных стекол // Вест. СПбГУ. Сер. 4. 1998. Вып. 3. № 18. С. 53–58.

78. *Callow R. J.* The solubility of fluorides in glass. Part I // *J. Soc. Glass Technol.* 1949. V. 33. N 153. P. 255–266.
79. *Курпианов А. А., Карпухина Н. Г.* Закономерности усвоения галогенов щелочно-силикатными стеклами // Тр. III науч. сессии УНЦХ СПб. СПб, 2004. С. 70–72.
80. *Isard J. O., Mallick K. K., Jayla M.* Lithium ion conduction in oxyfluoride glasses // *Solid State Ionics.* 1983. V. 9–10. P. 623–627.
81. *Parker J. M., Al-Dulaimy J. A. M., Juma Q. A.* Volatilisation from fluoride opal melts // *Glass Technol.* 1984. V. 25. N 4. P. 180–187.
82. *Mathur A., Pye I. D.* Crystallization kinetics of fluorosilicate glasses // *Glastechn. Ber.* 1989. Bd 62. N 4. S. 135–141.
83. *Курпианов А. А., Карпухина Н. Г.* Влияние фторидных добавок на электрические характеристики щелочно-силикатных электродных стекол // *Физ. и хим. стекла.* 2001. Т. 27. № 1. С. 108–115.
84. *Карпухина Н. Г.* Исследование объемных и электродных свойств галогенсодержащих щелочносиликатных стекол. Автореф. канд. дис. СПб: СПбГУ. 2001. 23 с.
85. *Stebbins J. F., Zeng Q.* Cation ordering at fluoride sites in silicate glasses: a high-resolution  $^{19}\text{F}$  NMR study // *J. Non-Crystalline Solids.* 2000. V. 262. P. 1–5.
86. *Zeng Q., Stebbins J. F.* Fluoride sites in aluminosilicate glasses: High-resolution  $^{19}\text{F}$  NMR results // *Amer. Mineral.* 2000. V. 85. P. 863–867.
87. *Мазурин О. В., Молчанова Е. В.* Влияние добавок фтора к шихте на электропроводность твердых стекол // Тр. ЛТИ. 1955. Вып. 34. С. 48–52.
88. *Лукач И. Б.* Влияние иона фтора на химическую устойчивость некоторых групп стекол. Автореф. канд. дис. Л.: ЛТИ, 1953. 12 с.
89. *Когарко Л. Н., Кригман Л. Д., Шарудило Н. С.* Экспериментальное исследование влияния щелочности силикатных расплавов на отделение фтора в газовую фазу // *ДАН СССР. Геохимия.* 1968. № 8. С. 948–956.
90. *Когарко Л. Н., Кригман Л. Д.* Расслаивания во фторидносиликатных системах // *Физ. и хим. стекла.* 1975. Т. 1. № 1. С. 61–65.
91. *Pentzel C.* Mechanism of volatilization of fluorides from E-glass melts // *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 1994. Bd 67. N 8. S. 213–219.
92. *Range K.-J., Willgallis A.* Über Reaktionen in Schmelzen des Systems  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-(\text{H}_2\text{O})$  // *Radex-Rundsch.* 1964. N 2. P. 75–84.

93. *Рябчиков И. Д.* Экспериментальное изучение распределения щелочных элементов между несмешивающимися силикатными и хлоридными расплавами // ДАН СССР. Геохимия. 1963. Т. 149. № 5. С. 1174–1177.
94. *Ольшанский Я. И.* Равновесие двух жидких фаз в простейших фторсиликатных системах // ДАН СССР. Химия. 1958. Т. 114. № 6. С. 1246–1249.
95. *Брагина Г. И., Анфилогов В. Н.* Фазовые отношения в стеклообразующих системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaF}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{NaCl}$  // Физ. и хим. стекла. 1977. Т. 3. № 5. С. 476–479.
96. *Белов Н. В.* Некоторые применения теории минерализаторов // Изв. АН СССР. Геология. 1951. № 6. С. 600–605.
97. *Grachev V. V., Petrovskaya M. L., Ushakov D. F.* Effect of some anions on structural transformations of silicate glasses // Inorg. Mater. 1973. V. 9. N 10. P. 1648–1651.
98. *Рабинович Э. М.* Влияние кристаллохимического подобия на процесс гетерогенной кристаллизации стекол // Стеклообразное состояние. Вып. 1. Катализируемая кристаллизация стекла. М.: Изд. АН СССР, 1963. С. 24–29.
99. *Menning M., Riedling M., Schmidt H., Hoebbel D.* Influence of fluorine on structure and physical properties of  $\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  glasses // Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 1995. Bd 68. S. 116–121.
100. *Беляев Г. И., Белый Я. И.* Влияние фтора на свойства легкоплавких эмалей // Стекло и керамика. 1965. № 4. С. 34–36.
101. *Варгин В. В., Красоткина Н. И.* Термическое расширение натриевосиликатных стекол, содержащих фториды // ДАН СССР. 1956. Т. 108. № 6. С. 1133–1136.
102. *Варгин В. В., Красоткина Н. И.* Причины растрескивания изделий из накладных молочных стекол // Стекло и керамика. 1957. № 7. С. 8–11.
103. *Сильвестрович С. И., Рабинович Э. М.* К вопросу о строении фторидных и фосфатных опаловых стекол // Тр. МХТИ им. Менделеева. М.: Госстройиздат, 1959. № 27. С. 78–97.
104. *Сильвестрович С. И., Рабинович Э. М.* К вопросу о природе глущащих частиц во фторидных и фосфатных опаловых стеклах // ЖПХ. 1959. Т. 32. № 8. С. 1690–1695.
105. *Бужинский И. М.* Исследование изменения оптических постоянных в системе  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}-\text{F}$  // Оптико-механ. пром. 1963. № 1. С. 2–5.
106. *Cheng K., Wan J., Liang K.* Crystallization of  $\text{R}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  ( $\text{R} = \text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) glasses with different fluorine source // Mater. Lett. 2001. V. 47. P. 1–6.

107. *Охотин М. В., Андрюхина Т. Д.* К вопросу о влиянии добавок окиси натрия и фтора на вязкость высокоглиноземистых малощелочных и бесщелочных стекол // Тр. ВНИИС. 1957. Вып. 32. С. 42–46.
108. *Солинов Ф. Г., Будов В. М., Кручинин Ю. Д.* Влияние добавок фтора и эквимолекулярной замены окиси натрия окисью калия на вязкость стекла алюмомагнезиального состава // Тр. инст. стекла. 1968. № 1. С. 119–124.
109. *Павлушкин Н. М., Саркисов П. Д., Гуревич Б. М.* Влияние фтора на вязкость ряда шлаковых стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Тр. МХТИ им. Менделеева. 1969. Вып. 63. Силикаты. С. 62–66.
110. *Бондарь И. А., Торопов И. А.* Установление ликвации во фторсодержащих шлаковых и редкометальных силикатных системах // Стеклообразное состояние. Вып. 1. Катализируемая кристаллизация стекла. М.; Л.: Изд. АН СССР, 1963. С. 39.
111. *Mysen B. O., Virgo. D.* Structure and properties of fluorine-bearing aluminosilicate melts: the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{F}$  at 1 atm // Contributions to Mineralogy and Petrology. 1985. V. 91. P. 205–220.
112. *Киприанов А. А., Голубко Н. В., Карпухина Н. Г., Молодожен В. А.* Термические, электрические и потенциометрические характеристики натриевоалюмосиликатных электродных стекол с фторидными добавками // Физ. и хим. стекла. 1998. Т. 24. № 4. С. 502–508.
113. *Солинов Ф. Г., Будов В. М., Кручинин Ю. Д., Игнатьева Л. М.* Влияние добавок фтора и замены окиси натрия окисью калия на кристаллизационные свойства листового стекла // Стекло и керамика. 1965. № 6. С. 22–25.
114. *Павлушкин Н. М., Сентюрин Г. Г., Ходаковская Р. Я.* Практикум по технологии стекла и ситаллов. М.: Изд. литературы по строительству, 1970. 512 с.
115. *Greene K., Pomeroy M. J., Hampshire S., Hill R.* Effect of composition on the properties of glasses in the  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MgF}_2$  system // J. Non-Crystalline Solids. 2003. V. 325. P. 193–205.
116. *Kiczanski T. J., Du Lin-Shu, Stebbins J. F.* F-19 NMR study of the ordering of high field strength cations at fluoride sites in silicate and aluminosilicate glasses // J. Non-Crystalline Solids. 2004. V. 337. P. 142–149.
117. *Dumas P., Corset J., Carvalho W., Levy Y., Neuman Y.* Fluorine doped vitreous silica analysis of fiber optic preforms by vibrationnal spectroscopy // J. Non-Crystalline Solids. 1982. V. 47. N 2. P. 239–241.

118. *Hayakawa S., Osaka A., Nishioka H., Matsumoto S., Miura Y.* Structure of lead oxy-fluorosilicate glasses: X-ray photoelectron and nuclear magnetic resonance spectroscopy and molecular dynamics simulation // *J. Non-Crystalline Solids*. 2000. V. 272. P. 103–118.
119. *Liu Y., Nekvasil H.* Ab initio studies of possible fluorine-bearing four- and fivefold coordinated Al species in aluminosilicate glasses // *Amer. Mineral*. 2001. V. 86. P. 491–497.
120. *Liu Y., Nekvasil H.* Si–F bonding in aluminosilicate glasses: Inferences from ab initio NMR calculations // *Amer. Mineral*. 2002. V. 87. P. 339–346.
121. *Сильвестрович С. И., Рабинович Э. М.* Стекловидно-кристаллические материалы // *Ж. ВХО им. Д.И. Менделеева*. 1960. Т. 5. № 2. С. 186–191.
122. *Kumar D., Ward R. G., Williams D. J.* Effect of fluorides on silicates and phosphates // *Discuss. Farad. Soc.* 1961. N 32. P. 147–154.
123. *Козарко Л. Н., Кригман Л. Д.* Фтор в силикатных расплавах и магмах. М.: Наука, 1981. 47 с.
124. *Вайсфельд Н. М., Рабинович Э. М.* Электронно-микроскопическое исследование фторидных и фосфатных опаловых стекол // *ЖПХ*. 1962. Т. 35. № 11. С. 2393–2399.
125. *Рабинович Э. М.* О поведении фтора в силикатных стеклах // *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1967. Т. 3. № 5. С. 855–859.
126. *Rabinovich E. M.* On the structural role of fluorine in silicate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1983. V. 24. N 2. P. 54–56.
127. *Bruckner R.* Properties and structure of vitreous silica. I // *J. Non-Crystalline Solids*. 1970. V. 5. N 2. P. 123–175.
128. *Rau K., Muhlich A., Treber N.* Progress in silica fibers with fluorine dopant // *J. Opt. Soc. Amer.* 1977. V. 67. N 5. P. 706.
129. *Takahashi H., Oybe A., Kosage M., Setaka R.* Characteristics of fluorine doped silica glass // *Proc. XII Eur. Conf. on Optical Communications*. Barcelona, 1986. V. 1. P. 3–6.
130. *Ignatieva L. N., Beloliptsev A. Y.* Quantum chemical study of oxyfluoride glasses // *J. Struct. Chem.* 1996. V. 37. N 4. P. 683–685.
131. *Youngman R. E., Sen S.* The nature of fluorine in amorphous silica // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 337. P. 182–186.
132. *Youngman R. E., Sen S.* Structural role of fluorine in amorphous silica // *J. Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 349. P. 10–15.

133. *Kirchhof J., Unger S., Knappe B., Pissler H.-J., Ruppert K., Koppler R.* Chemistry of chlorine incorporation into silica glass // *Glastech. Ber.: Glass Sci. Technol.* 1998. Bd 71C. S. 393–397.
134. *Дианов Е. М., Соколов В. О., Сулимов В. Б.* Молекула F<sub>2</sub> в кислородной вакансии сетки стеклообразного SiO<sub>2</sub> // *Физ. и хим. стекла.* 1987. Т. 13. № 1. С. 450–452.
135. *Дианов Е. М., Соколов В. О., Сулимов В. Б.* Атом хлора в кислородной вакансии (примесь замещения Cl) в стеклообразном SiO<sub>2</sub> // *Физ. и хим. стекла.* 1987. Т. 13. № 4. С. 612–614.
136. *Дианов Е. М., Соколов В. О., Сулимов В. Б.* Взаимодействие атомарного хлора с мостиковым атомом кислорода в стеклообразном диоксиде кремния // *Физ. и хим. стекла.* 1988. Т. 14. № 1. С. 119–121.
137. *Абрамов А. В., Анойкин Е. В., Дианов Е. М.* и др. Влияние примеси галогенов (хлора и фтора) на формирование радиационных центров окраски в чистых кварцевых стеклах / Ed. O.V. Mazurin: XV Intern. Congress on Glass. L.: Nauka, 1989. P. 164–166.
138. *Schaller T., Dingwell D. B., Keppler H., Knoller W., Merwin L., Sebald A.* Fluorine in silicate glasses: A multinuclear nuclear magnetic resonance study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1992. V. 56. P. 701–707.

## Подписи к рисункам

Киприанов, ФХС, 280

Рис. 1. Зависимости логарифма молярной электропроводности от логарифма концентрации ионов натрия в стеклах.

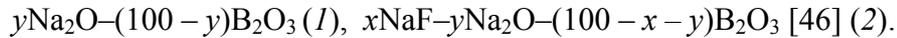


Рис. 2. Влияние замены одного щелочного иона другим на проводимость стекол.

Состав: 1, 3 –  $0.8(\text{MF} + \text{KF}) \cdot 0.2\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ ; 2, 4 –  $0.333(\text{M}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}) \cdot 0.667\text{SiO}_2$ .

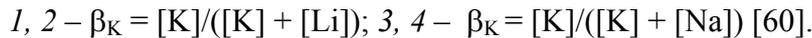


Рис. 3. Зависимость истинных чисел переноса ионов хлора и фтора от концентрации  $\text{PbHal}_2$  для стекол  $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{PbHal}_2$ .



Рис. 4. Зависимости характеристической температуры стеклования кальциево-алюмосиликатных стекол от содержания  $\text{CaF}_2$ .

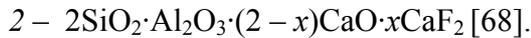
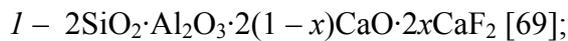


Рис. 5. Зависимости температуры стеклования ( $T_g$ ) кальциевоалюмосиликатных стекол от содержания  $\text{CaCl}_2$  (перестроено по данным [31]).

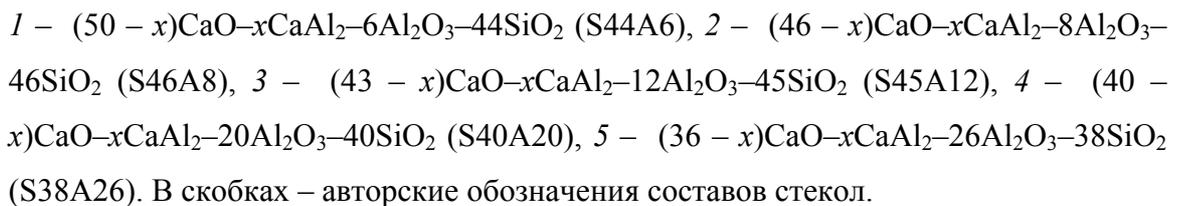


Рис. 6. Зависимость количества хлора, определенного в стеклах  $z(\text{CaO}, \text{CaCl}_2)-y\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{SiO}_2$  по результатам анализа, от его количества, введенного в шихту при синтезе.

Номер	Авторское обозначение стекла	Состав стекла, мол. %		
		z	y	x
1	S44A6-1	50	6	44
2	S46A8-1	46	8	46
3	S45A12-1	43	12	45
4	S56A8-1	36	8	56
5	S50A12-1	38	12	50
6	S56A12-1	32	12	56
7	S40A20-1	40	20	40
8	S38A26-1	36	26	38

Построено по данным [31]. Штриховая линия соответствует полному усвоению галогена.

Рис. 7. Зависимость содержания фтора (1, 2, 4, 5) и хлора (3) в стекле (по анализу) от его содержания в шихте для некоторых силикатных стекол.

Состав (мас. %): 1 –  $17\text{Na}_2\text{O}\cdot 12\text{CaO}\cdot 71\text{SiO}_2$  [78]; 2, 3 –  $21.1\text{Na}_2\text{O}\cdot 8.8\text{CaO}\cdot 70.1\text{SiO}_2$  [6]; 4 –  $17\text{Na}_2\text{O}\cdot 12\text{CaO}\cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 76\text{SiO}_2$  [81]; 5 –  $25\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$  [82].

Штриховая линия соответствует полному усвоению галогена.

Рис. 8. Зависимость содержания фтора в щелочно-силикатных стеклах от его содержания в шихте [83].

Рис. 9. Зависимость содержания хлора [76, 79] в стеклах  $\text{Na-27} + x$  мас. % Cl (1),  $\text{K-27} + x$  мас. % Cl (2) (а) и  $\text{NaAl-2705} + x$  мас. % Cl (3),  $\text{KAl-2705} + x$  мас. % Cl (4) (б) от его содержания в шихте.

Штриховая линия соответствует полному усвоению галогена.

Рис. 10. Зависимость потерь натрия от потерь хлора при синтезе стекла состава  $21\text{Na}_2\text{O}\cdot 9\text{CaO}\cdot 70\text{SiO}_2$  (мас. %) (построено по данным [6]) [76].

Рис. 11. Область равновесия двух жидких фаз при  $1100^\circ\text{C}$  в системе  $\text{NaCl-Na}_2\text{O-SiO}_2$  [94].

Рис. 12. Изменение вязкости при введении фтора в стекло состава  $14.6\text{Na}_2\text{O}\cdot 6.85\text{CaO}\cdot 4.05\text{MgO}\cdot 1.6\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 0.1\text{FeO}\cdot 72.2\text{SiO}_2$  (мас. %) в интервале температур  $500\div 1200\text{ }^\circ\text{C}$  [108].

Содержание фтора: 1 – 0, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 7 (мас. %, по синтезу).

Рис. 13. Зависимости характеристических температур от содержания фтора (мас. % по анализу).

$T_L$ :  $21.1\text{Na}_2\text{O}\cdot 8.8\text{CaO}\cdot 70.1\text{SiO}_2$  [6] (1);  $15.5\text{K}_2\text{O}\cdot 25.2\text{BaO}\cdot 59.3\text{SiO}_2$  [6] (2);  $17\text{Na}_2\text{O}\cdot 12\text{CaO}\cdot 71\text{SiO}_2$  [78] (4);  $T_g$ :  $25\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 60\text{SiO}_2$  [82] (3); K-25 [76] (5); KAl-2505 [21] (6); LiAl-2010 [77] (7); LiB-2010 [77] (8); LiLa-2610 [77] (9); NaAl-2404 [112] (10).

Рис. 14. Температурные зависимости вязкости [6] стекол серии  $21.1\text{Na}_2\text{O}\cdot 8.8\text{CaO}\cdot 70.1\text{SiO}_2 + \text{Hal}$  (мас. %).

Содержание галогена (мас. % по анализу): 0 (1), 1.97 (2), 1.81 (3), 4 – 1.57, хлор (1–3), фтор (4).

Рис. 15. Изменение вязкости фторсодержащих шлаковых стекол состава  $\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2 + x$  мас. % F в области размягчения при различном содержании фтора [109].

Цифры у кривых – значения  $x$ .

Рис. 16. Зависимости логарифма удельного сопротивления от содержания фтора для стекол составов [87].

$10\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{K}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2 + \text{F}$  (1),  $24.3\text{K}_2\text{O}\cdot 75.7\text{SiO}_2 + \text{F}$  (2),  $34.3\text{K}_2\text{O}\cdot 65.7\text{SiO}_2 + \text{F}$  (3),  $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 9\text{ZnO}\cdot 6\text{B}_2\text{O}_3\cdot 55\text{SiO}_2 + \text{F}$  (4) и  $20\text{Na}_2\text{O}\cdot 80\text{SiO}_2 + \text{F}$  (5).

Пунктиром обозначены переходы к заглушенным составам.

Рис. 17. Зависимости логарифма удельного сопротивления (а) и энергии активации электропроводности (б) от количества фтора, введенного в щелочно-алюмосиликатные стекла [83].

LiAl-2010 (1), KAl-2010 (2), KAl-2505 (3), NaAl-2404 (4), NaAl-2412 (5), NaAl-1206 (6), NaAl-2424 (7).

Рис. 18. Изменение показателя преломления с введением фтора в стекло состава КА1-2024 [105].

Рис. 19. Изменение плотности с введением фтора в стекла составов (мас. %):  $17\text{Na}_2\text{O}\cdot 12\text{CaO}\cdot 71\text{SiO}_2$  [78] (а),  $21.1\text{Na}_2\text{O}\cdot 8.8\text{CaO}\cdot 70.1\text{SiO}_2$  [81] (б).

Рис. 20. Схематическое изображение возникновения диполей в ионах кислорода и образовании оксифторидной группировки [125].

Рис. 21. Схематическое изображение рассчитанного кластера  $\text{AlFO}_3(\text{SiH}_3)_3^-$  [119].

Рис. 22. Внешний вид стекол системы  $\text{M}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  как функция разности количеств фтора и катиона оксида второго стеклообразователя ( $R$ ) (ат. %) [79].

Рис. 23. Зависимости характеристической температуры размягчения ( $T_w$ ) от отношения

$$f_2 = \frac{[\text{F}, \text{ ат. \%}]}{[\text{Al}, \text{ ат. \%}]} \text{ по данным [77].}$$

Составы стекол:  $\text{NaAl-1202} + \text{F}$  (1),  $\text{NaAl-1206} + \text{F}$  (2),  $\text{NaAl-2412} + \text{F}$  (3),  $\text{NaAl-2404} + \text{F}$  (4),  $\text{KA1-2505} + \text{F}$  (5).

Рис. 24. Зависимость содержания хлора (по анализу) от отношения  $f_2 = \frac{[\text{Cl}, \text{ ат. \%}]}{[\text{Al}, \text{ ат. \%}]}$ , рассчитанного по исходной шихте [76].

$\text{NaAl-2705} + \text{Cl}$  (1),  $\text{NaAl-2705} + \text{Cl}$  (2).

Таблица 1. Температуры фазовых переходов и давление паров некоторых галогенидов и оксидов.

Параметры	Вещество									
	SiF <sub>4</sub>	AlF <sub>3</sub>	NaF	CaF <sub>2</sub>	SiCl <sub>4</sub>	AlCl <sub>3</sub>	NaCl	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	-95,7 [72]	1313 [73]	995 [74]	1418 [73]	-70 [72]	192,6 (1715 мм) [73]	800,4 [72]		1500 [73]	2010 [73]
$T_{кип}, ^\circ\text{C}$	-65 (181 мм) [72] -86 [74]	1529 [73]	1695 [74]	2500 [73]	57,6 [72] 57 [74]		1413 [73]		2600 [73]	2700 [73]
$T_{возг.}, ^\circ\text{C}$	-93 [74]		987 [74]		-69 [74]	179,9 [73]		1275 [72]		
$T_{кр}, ^\circ\text{C}$	-14 [74]					353 [74]				
$\Delta T, \text{K}$		1511- 1810 [74]			273- 330 [74]		1138- 1738 [74]			
$t, ^\circ\text{C}$	1425	1425	1425	1425			1241/ 1425		1425	1425
$P, \text{мм рт.ст.}$	$4 \cdot 10^7$ [75] $>5 \cdot 10^3$ *	8100 [75] 106,0 *	98 [75]	0,1 [75]	$>5 \cdot 10^3$ *	$>5 \cdot 10^3$ *	149 [1] 124 * / 576 *	$>5 \cdot 10^3$ *	<0,01 [75]	<0,01 [75]

$\Delta T$  – температурный интервал, для которого приведены коэффициенты уравнения Антуана.

$t, ^\circ\text{C}$  – значение температуры, для которой рассчитано давление пара ( $P, \text{мм рт.ст.}$ ).

\* – наши оценочные расчеты по данным [74].

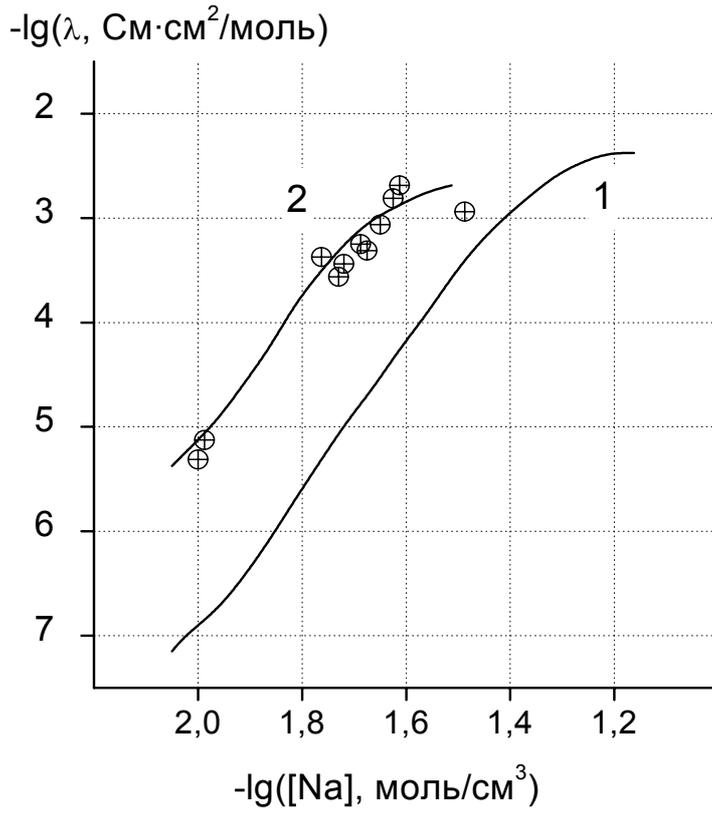


Рис. 1.

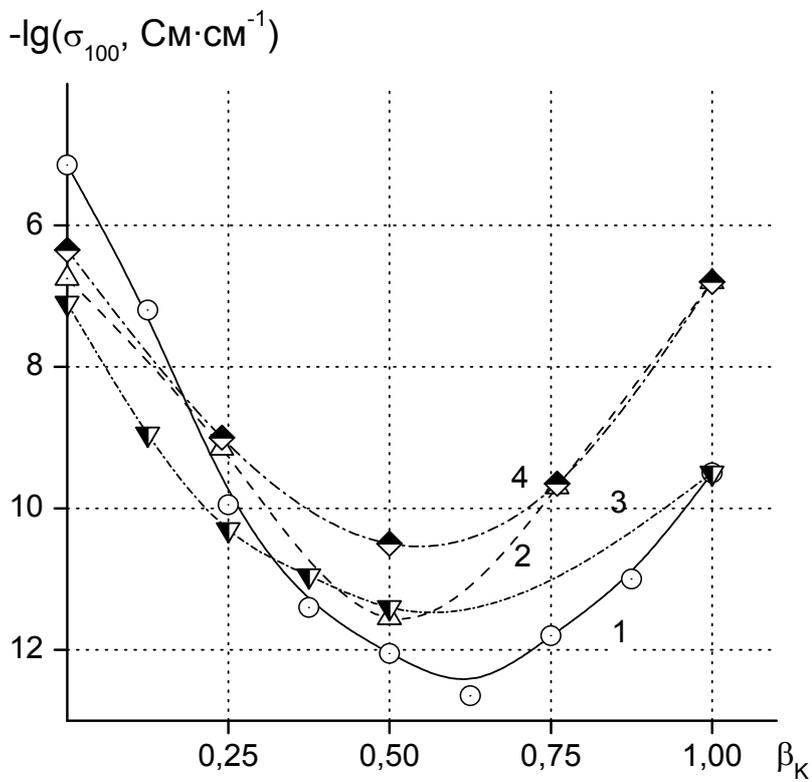


Рис. 2.

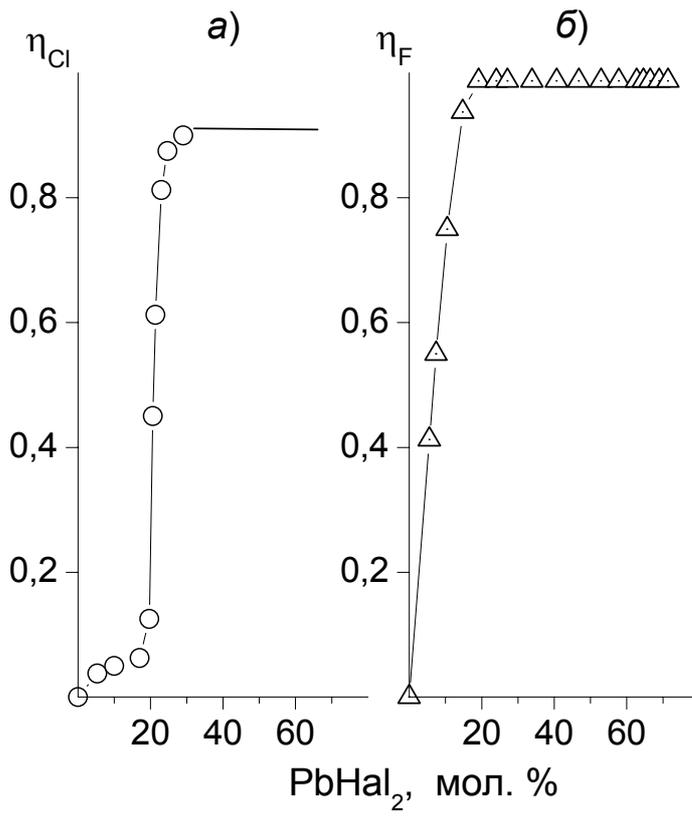


Рис.3.

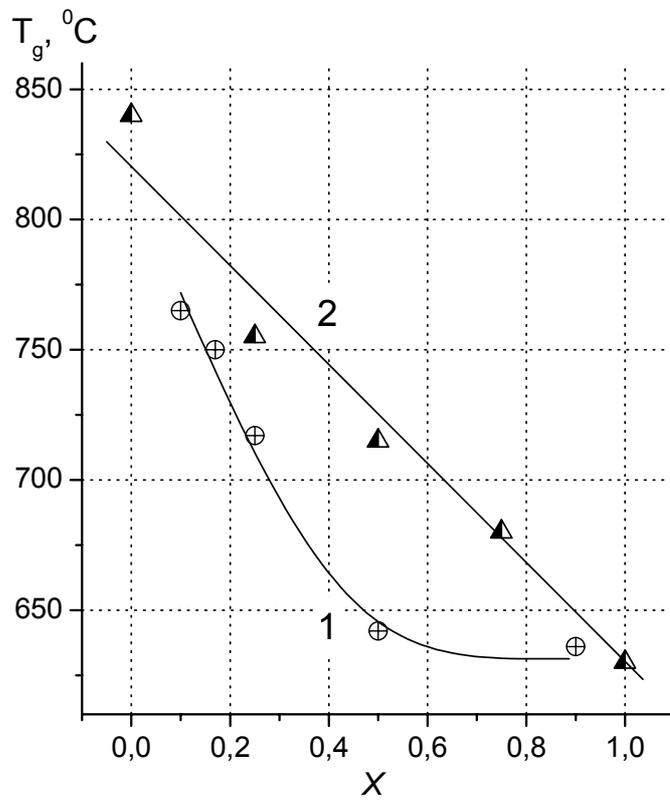


Рис. 4.

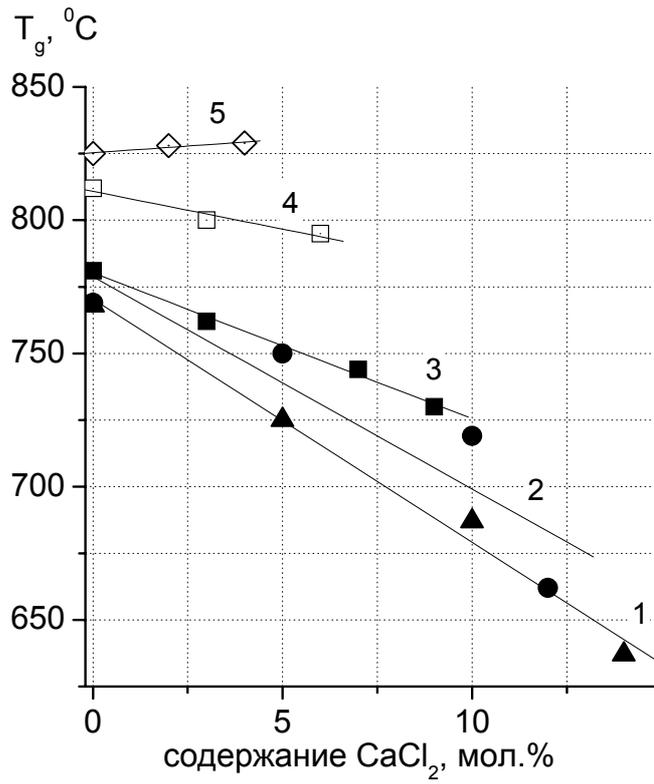


Рис. 5.

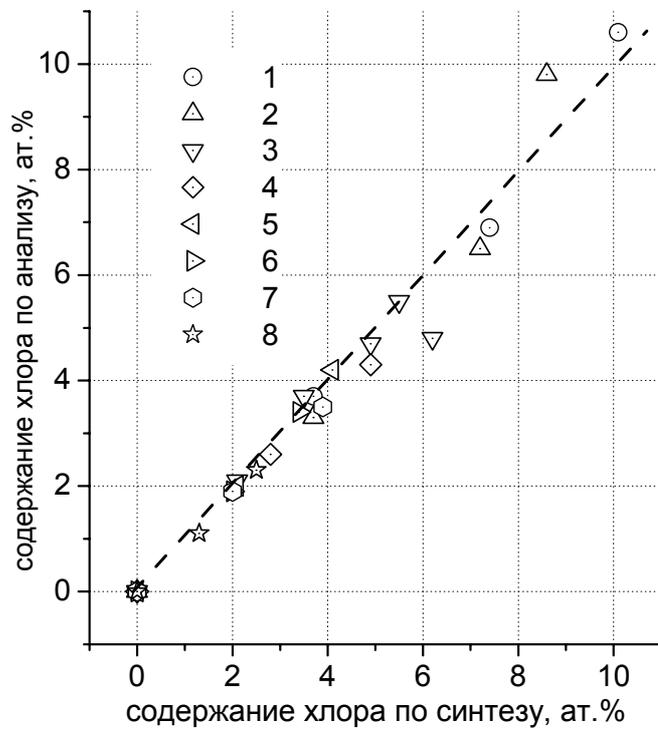


Рис. 6.

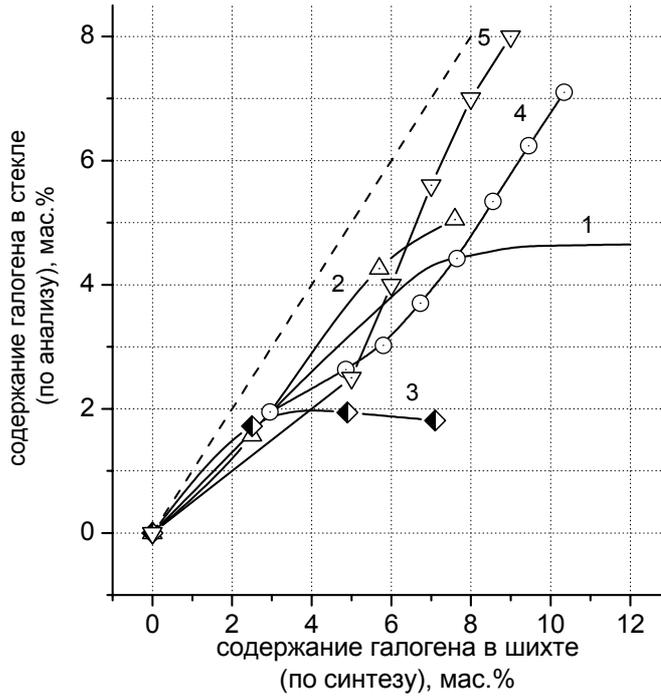


Рис. 7.

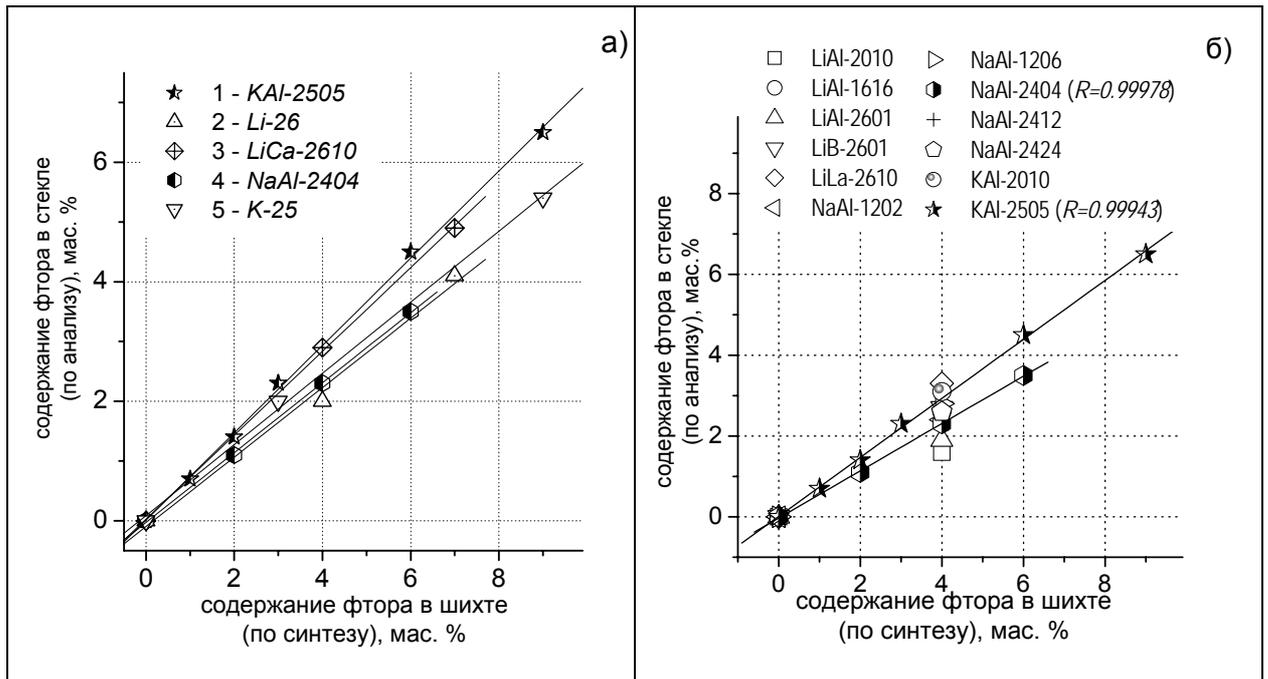


Рис. 8.

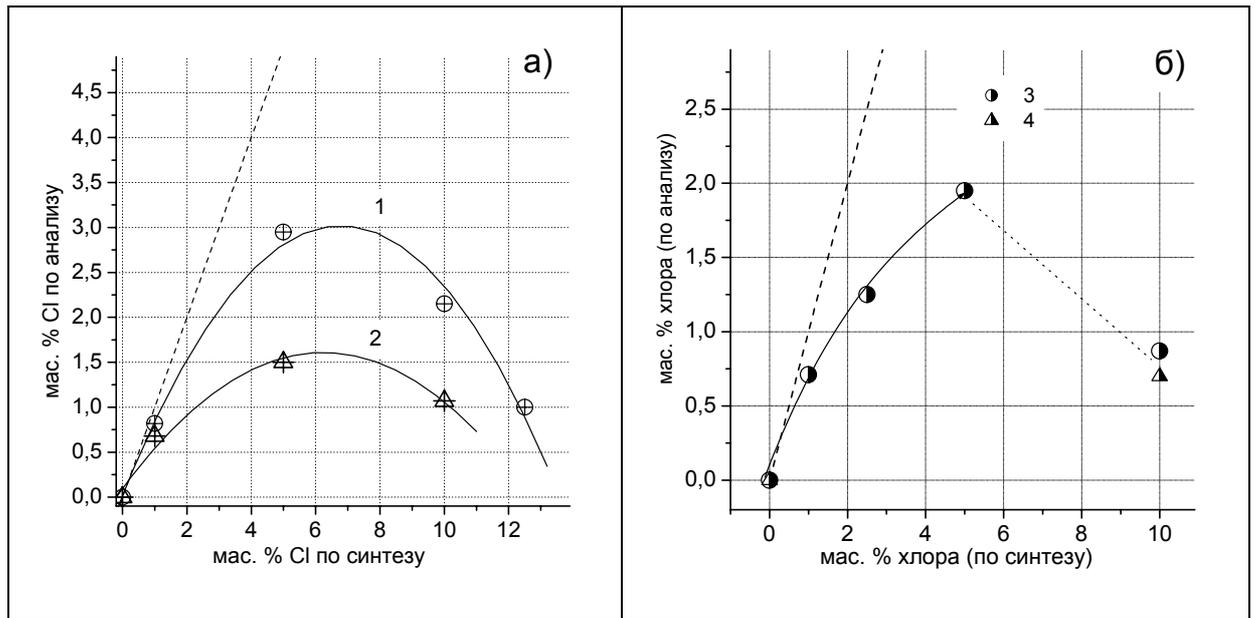


Рис. 9.

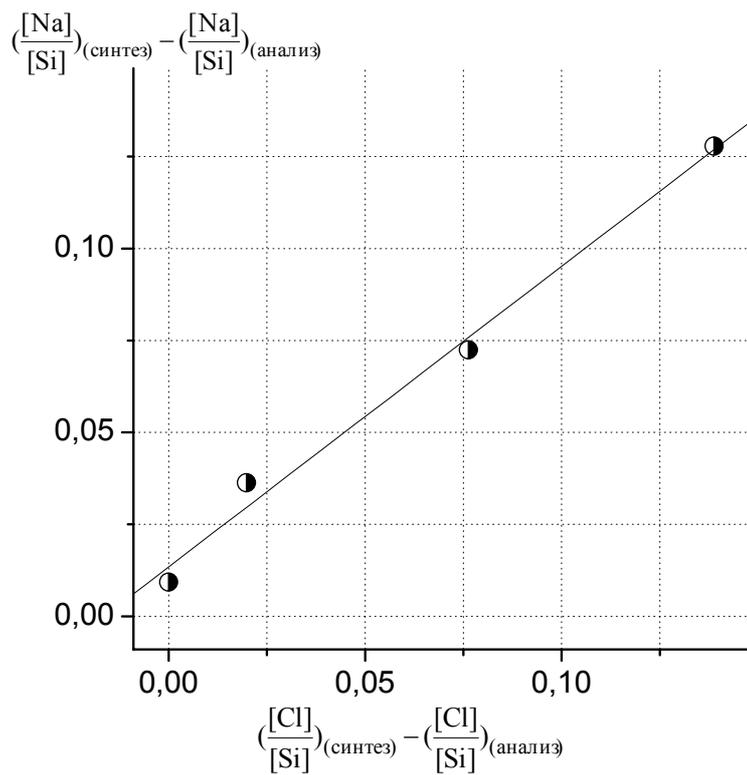


Рис. 10.

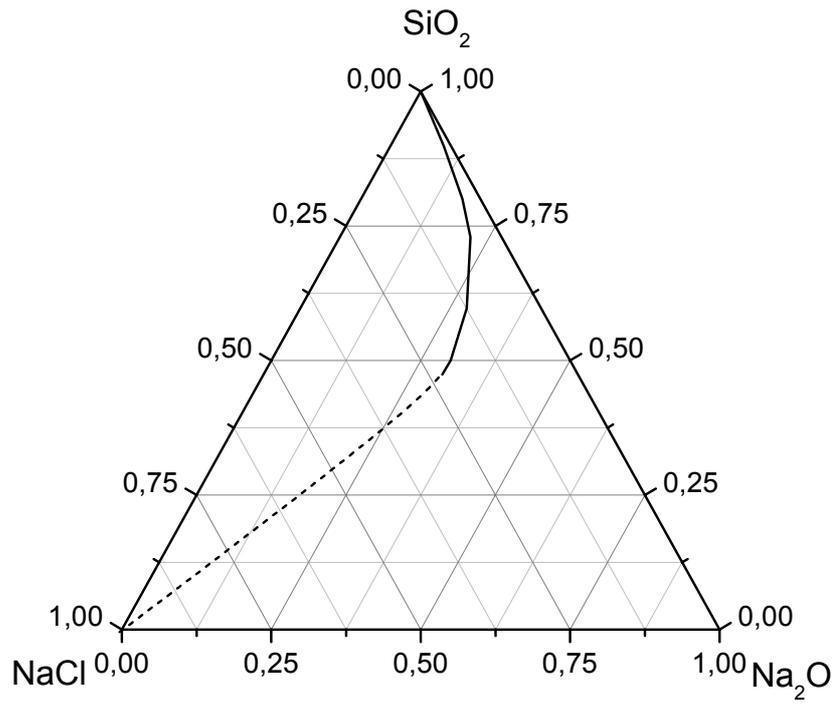


Рис. 11.

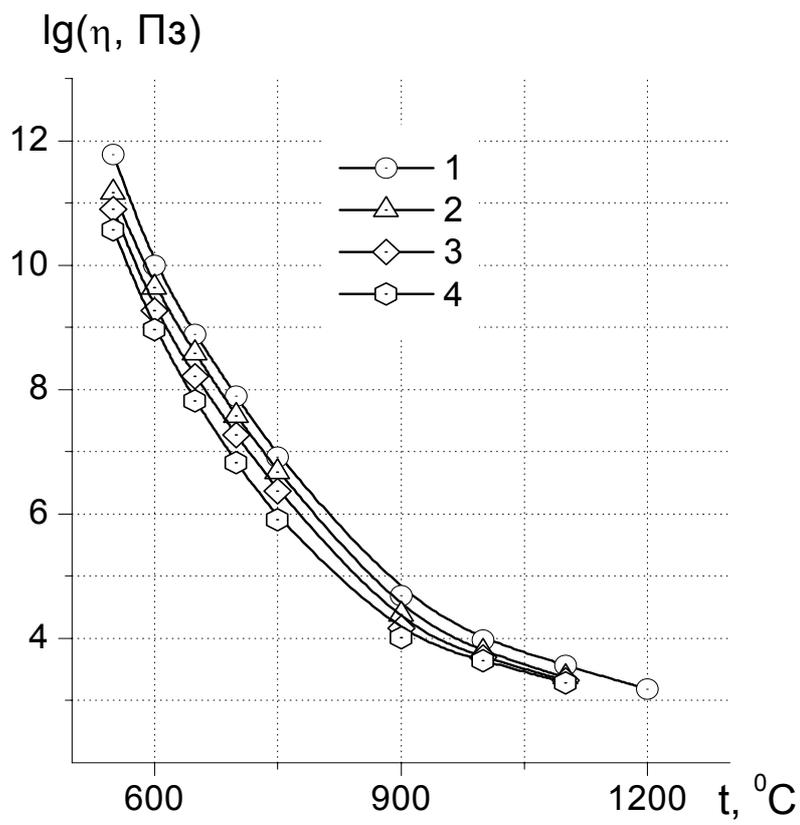


Рис. 12.

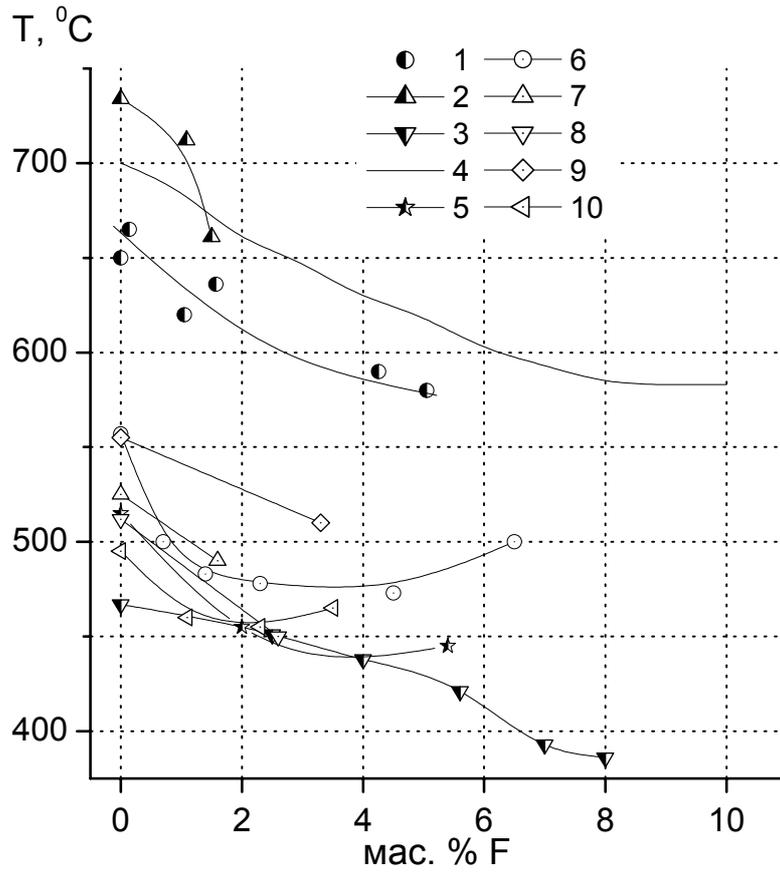


Рис. 13.

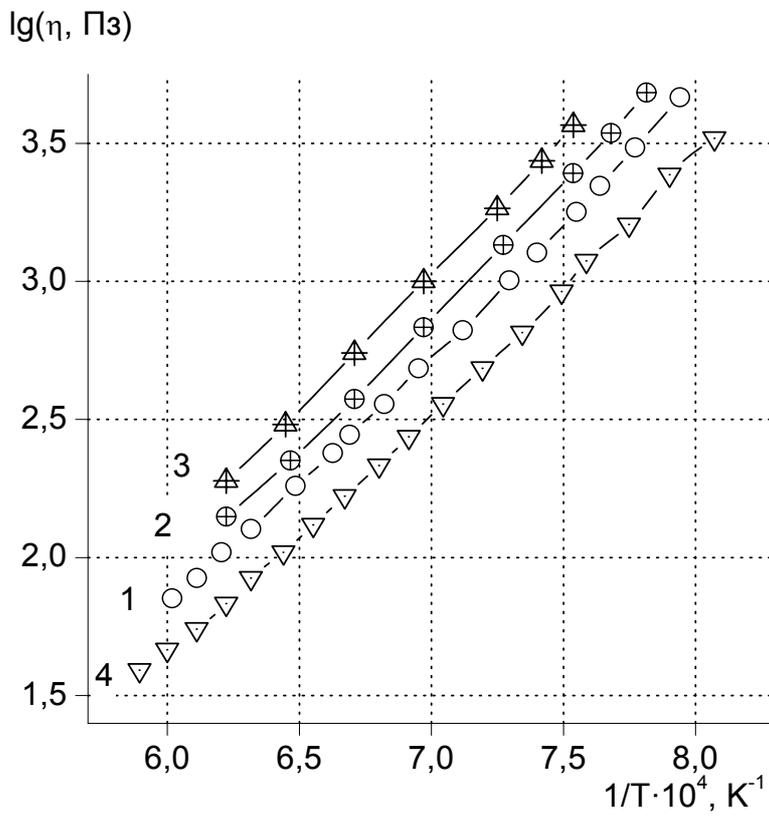


Рис. 14.

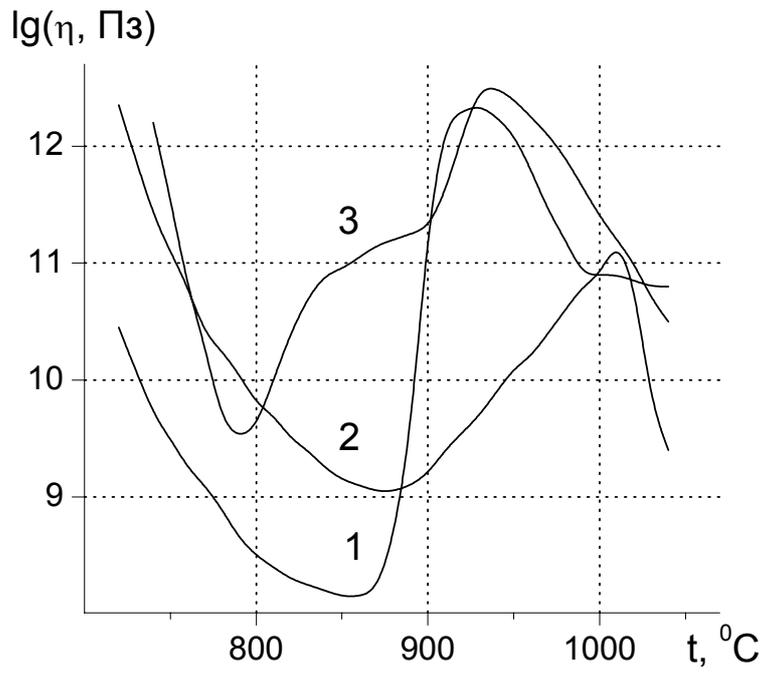


Рис. 15.

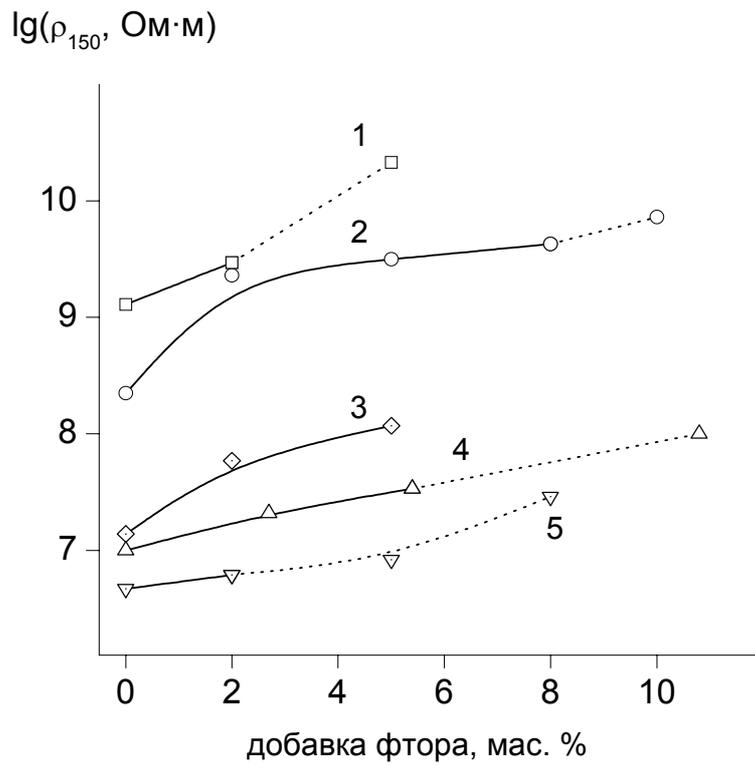


Рис. 16.

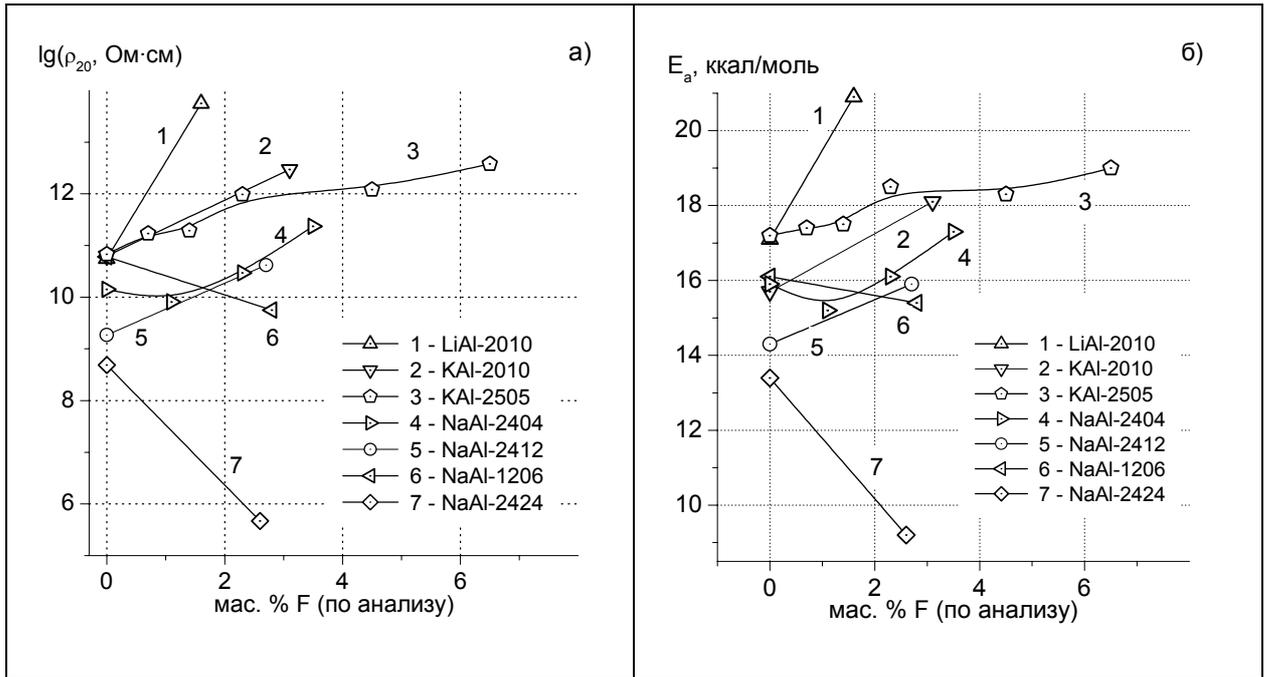


Рис. 17.

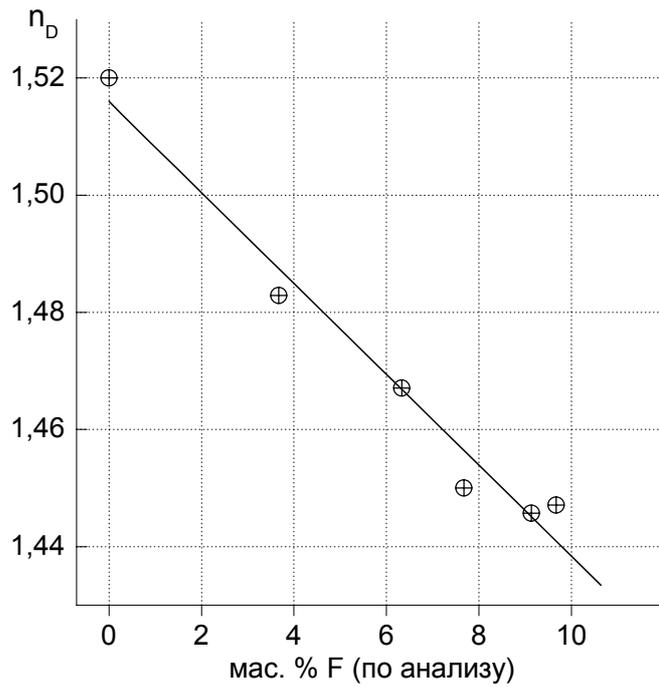


Рис. 18.

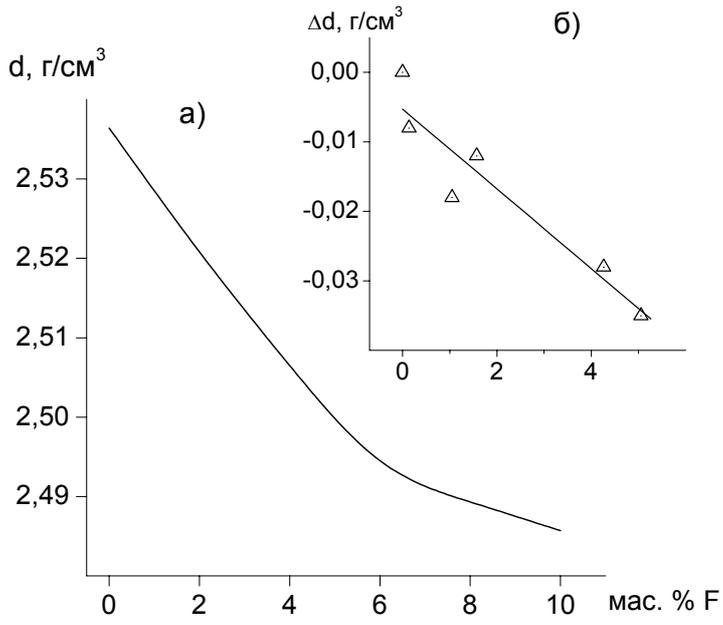


Рис. 19.

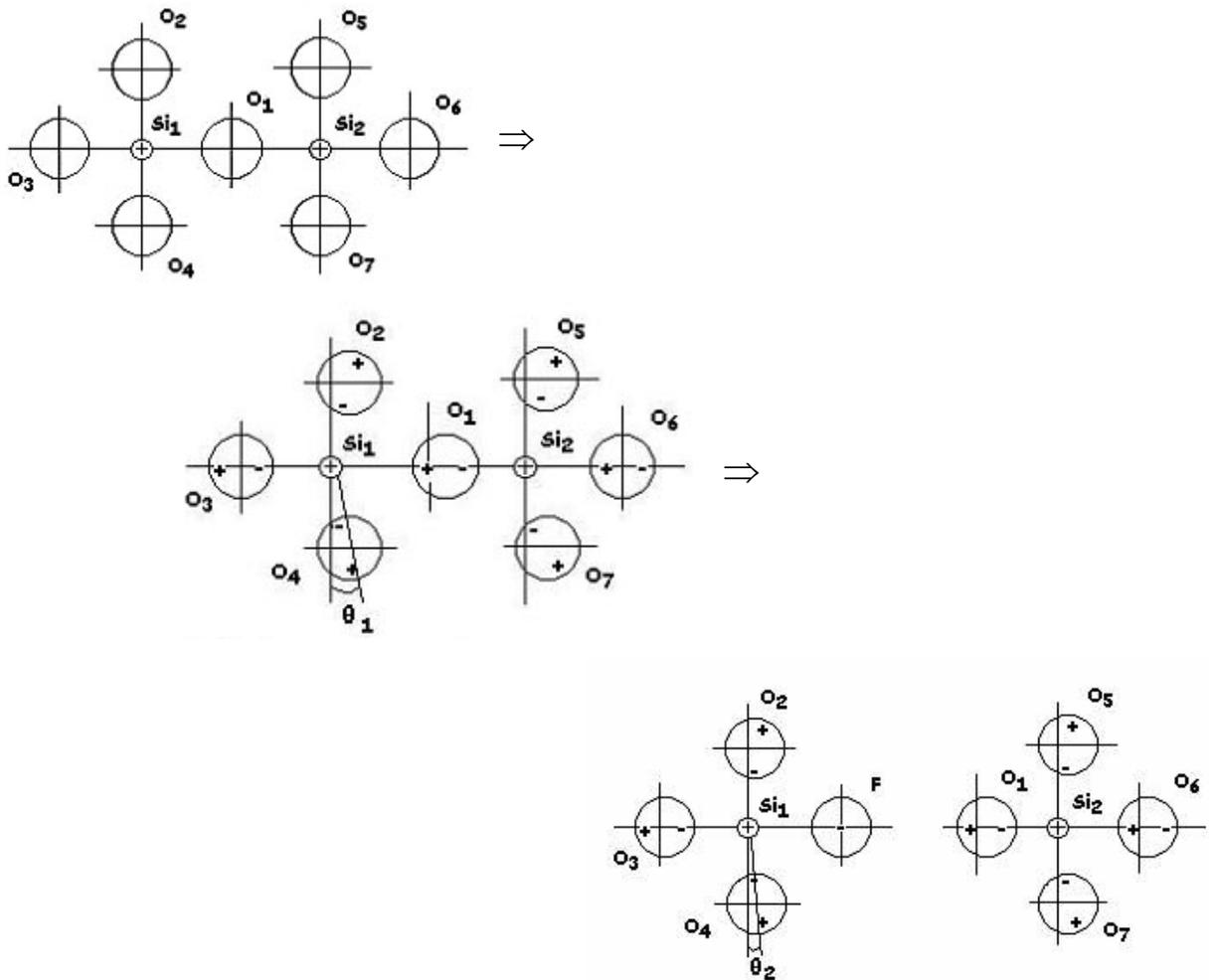


Рис. 20.

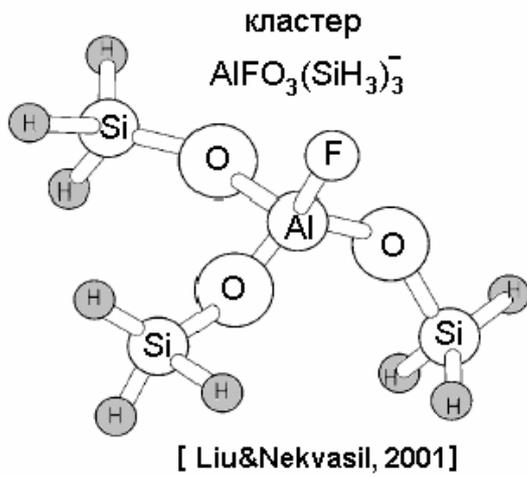


Рис.21.

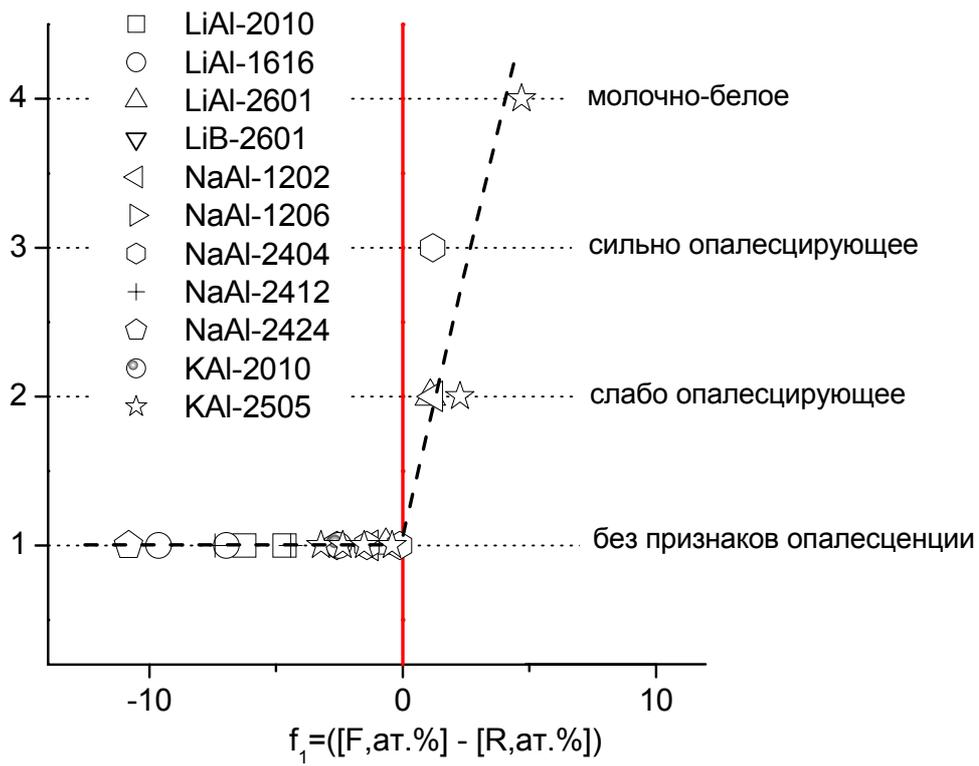


Рис. 22.

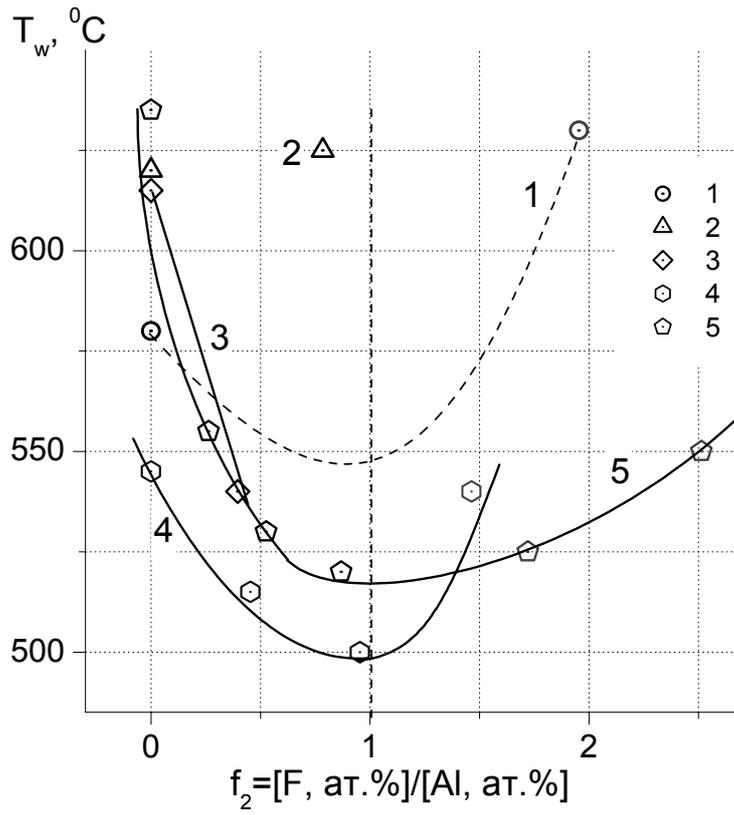


Рис. 23.

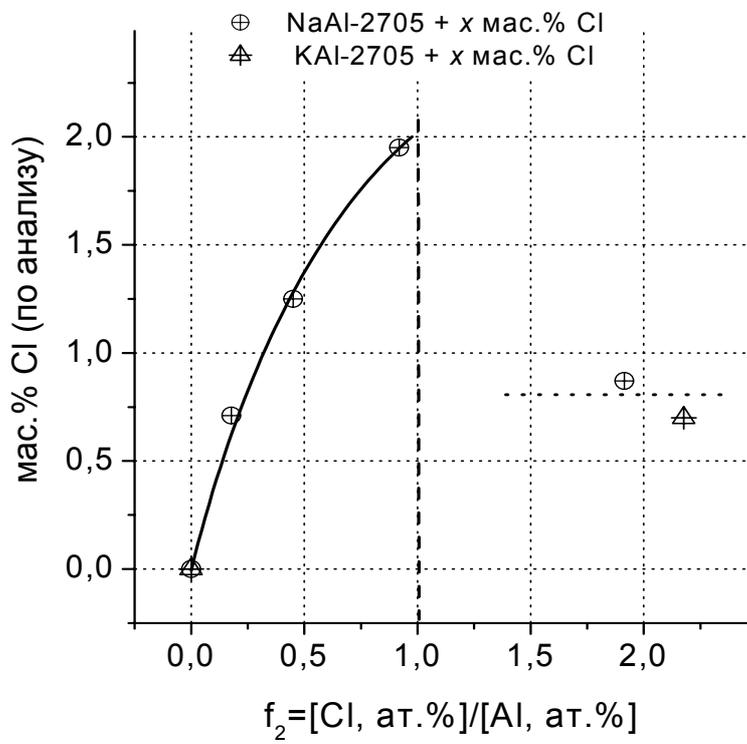


Рис. 24.