

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ СТЁКОЛ НА ОСНОВЕ $V_2O_3+Bi_2O_3$ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Д.С. Кучакшоев, А.Г. Джабаров, А. Холов

Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной академии наук Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан

E-mail: k.davlat@mail.ru

Аннотация. В данной работе методом охлаждения экспериментально исследована температурная зависимость удельной теплоёмкости стёкол, полученных на основе соединения $2V_2O_3+Bi_2O_3$ (2:1) с добавлением к 1 молю этого соединения 0,01, 0,02, 0,04, 0,08, 0,12, 0,5 молей NaOH. Экспериментально показано, что с ростом содержания Na в исходной смеси температурные зависимости удельной теплоёмкости стёкол от температур расплава до температур, близких к комнатным, имеет сложный характер. Дана их физическая интерпретация на основе особенностей молекулярной подвижности в области температур до и выше температуры стеклования.

Ключевые слова: удельная теплоёмкость; стекло; температура; скорость охлаждения.

Интерес к изучению кристаллов и стёкол на основе оксидных соединений бора и висмута не ослабевает, поскольку на их основе создаются материалы, используемые в различных областях науки и техники, в частности в нелинейной оптике для создания твердотельных ультрафиолетовых лазеров, лазерной и оптоволоконной технике [1–4]. Бораты висмута могут использоваться в качестве преобразователей частоты лазерного излучения на основе вынужденного комбинационного рассеяния [1]. Стёкла на основе оксида висмута, обладающие высокими значениями показателя преломления и широкой областью прозрачности в видимом и ИК-диапазоне, являются перспективными материалами для практического применения [5, 6]. После обнаружения нелинейно-оптических и пьезоэлектрических свойств у кристаллов BiV_3O_6 появился повышенный интерес исследователей к изучению боратов висмута [7–12]. Были обнаружены четыре модификации кристалла BiV_3O_6 : α , β , γ и δ [10, 11].

Экспериментально установлено влияние состояния расплава на формирование метастабильных состояний в системе $Bi_2O_3 - V_2O_3$. В этой системе обнаружено пять кристаллизующихся соединений: $Bi_{24}V_2O_{39}$, $Bi_4V_2O_9$, $Bi_3V_5O_{12}$, BiV_3O_6 и $Bi_2V_8O_{15}$ [13], два из которых $5Bi_2O_3:3V_2O_3$ и $1Bi_2O_3:1V_2O_3$ образуются в метастабильном состоянии [14, 15].

Имеется много работ, посвященных получению, изучению структуры, определению электрических, оптических свойств соединений системы $Bi_2O_3 - V_2O_3$. Однако существуют лишь ограниченные сведения по их теплофизическим и термодинамическим свойствам [16–20]. Сведений о влиянии Na на свойства системы $Bi_2O_3 - V_2O_3$ в литературных источниках нами не обнаружено.

При изучении ДТА [19] бинарного соединения $Na_2V_4O_7+Bi_2O_3$ нами было показано, что в широком диапазоне концентраций получают многофазные соединения различного состава, включающего как кристаллические, так и аморфные фазы [20]. Однако среди различных по составу и структуре компонент кристаллической фазы не обнаружены тройные соединения, содержащие B, Bi и Na. Тем не менее в интервале мольных концентраций Bi_2O_3 менее 0,3 (здесь и далее используется мольная концентрация) получены качественные прозрачные стёкла [21], однородные по составу и структуре, оптические и электрические свойства которых зависят от состава и технологических факторов. Получены температурные зависимости удельной теплоёмкости $Na_2V_4O_7+Bi_2O_3$ [22], которые имели характерный максимум при температуре, соответствующей температуре стеклования. Увеличение концентрации Bi_2O_3 приводило к смещению максимума удельной теплоёмкости в область низких температур, а его величина уменьшалась (эффект больших масс в согласии с [22]). Во всех образцах с разной концентрацией Bi_2O_3 соотношение Na по отношению к B было неизменным и составляло $\frac{1}{2}$. В связи с этим в данной работе было интересно проследить влияние Na на температурную зависимость удельной теплоёмкости бората висмутового стекла. Для решения этой задачи были получены образцы стекла состава $2V_2O_3 - Bi_2O_3$.

Образцы для изучения влияния Na на свойства стёкол $2\text{V}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_3$ (брутто формула $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$) получали следующим образом: сначала с целью удаления сорбированной воды исходные вещества ($\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$ и NaOH) прокаливали на воздухе в муфельной печи в течение двух часов при температуре 573 К. Далее β молей NaOH добавляли к одному молю порошка предварительно полученного стекла $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$. Полученную смесь размалывали в шаровой мельнице в течение часа с целью гомогенизации состава. Затем смесь плавил при 1050 К в платиновом тигле, выдерживали расплав в течение 7 часов, быстро охлаждали расплав в керамическом тигле [20].

Таблица 1

Содержание кристаллической и аморфной фаз в образцах $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9+\beta\text{-NaOH}$

NaOH, моль	Компоненты	Кристаллическая фаза, %	Аморфная фаза, %
0	$\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$	16,58	83,42
0	$\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$	1,68	98,32
0,01	$\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$	1,53	98,47
0,02	$\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$	1,43	98,57
0,04	$\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$	1,24	98,76
0,08	$\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$	1,40	98,60
0,12	$\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$	1,52	98,48
0,50	$\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$	1,51	98,49

Известно, что состав $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ хорошо кристаллизуется с образованием объёмного кристалла $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ [13–15], но даже при быстром охлаждении, как это видно из рис.1, образуются как кристаллические, так и аморфные фазы. Симметричный состав $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$ и образцы с любыми концентрациями NaOH при быстром охлаждении образуют однородные, прозрачные стёкла. Это было подтверждено рентгенофазовым анализом (см. рис. 1). По рентгеновским дифрактограммам было определено содержание кристаллической и аморфной фаз в образцах $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ и $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9+\beta\text{-NaOH}$. Расшифровка дифрактограмм по определению состава кристаллической фазы образцов проводилась при поддержке программы Search-Match-DEMO, а для определения содержания аморфной фазы использовали программу OriginPro 17 [23]. Результаты расчётов содержания аморфной и кристаллической фаз для состава $2\text{V}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_3-2\text{V}_2\text{O}_3+\beta\text{-NaOH}$ приведены в таблице и проиллюстрированы на рис. 2. Как видно из таблицы, доля кристаллической фазы в составе $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ намного больше, чем в составе $\text{V}_2\text{O}_3-2\text{V}_2\text{O}_3$. С повышением концентрации Na до 0,04 содержание аморфной фазы растёт, а при 0,08 и 0,12 – уменьшается.

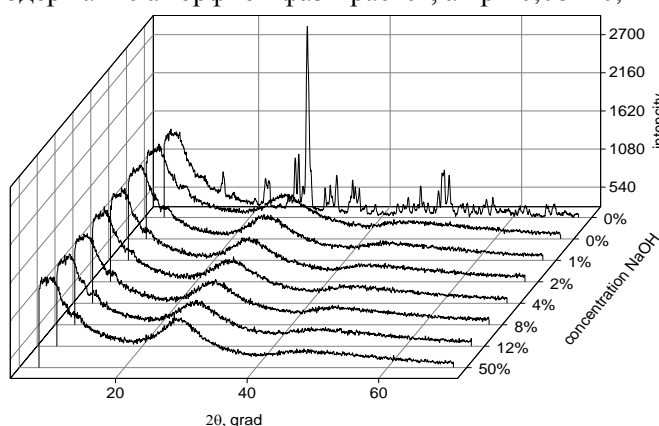


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы стёкол $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9+\beta\text{NaOH}$ и $\text{V}_4\text{V}_2\text{O}_9$ (дальняя кривая)

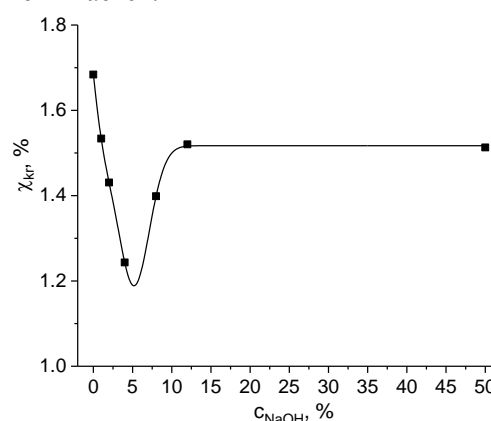


Рис. 2. Содержание кристаллической фазы в образцах $\text{V}_2\text{O}_3-2\text{V}_2\text{O}_3+\beta\text{-NaOH}$ от концентрации NaOH в исходной смеси

Особенности температурной зависимости удельной теплоёмкости стёкол, полученных на основе $\text{V}_2\text{O}_3+2\text{V}_2\text{O}_3$ с добавкой β молей NaOH (в расчёте на один моль $\text{V}_2\text{V}_4\text{O}_9$), изучались на установке, описанной в [22], которая позволяла компьютерную регистрацию температуры образца и эталона при непрерывном свободном охлаждении расплава в окружающую среду до комнатной температуры. В качестве эталона использовался пустой платиновый тигель с крышкой. Сначала определяли удельную теплоёмкость тигля с образцом $c_{p,x}$ по известной формуле

$$c_{p,x} = c_{p,t} \frac{m_t \left(\frac{dT}{dt} \right)_t}{m_x \left(\frac{dT}{dt} \right)_x},$$

полученной на основе уравнения Ньютона–Рихмана (здесь: m_t , $(dT/dt)_t$, $c_{p,t}$ – масса, скорость охлаждения и удельная теплоёмкость пустого платинового тигля; m_x , $(dT/dt)_x$, $c_{p,x}$ – масса, скорость охлаждения и удельная теплоёмкость платинового тигля с образцом соответственно). Затем по формуле $c_{p,s} = \frac{c_{p,x} \cdot m_x - c_{p,t} \cdot m_t}{m_s}$ рассчитывали удельную теплоёмкость образца $c_{p,s}$, где m_s – масса образца [20]. Результаты расчётов представлены на рис. 3.

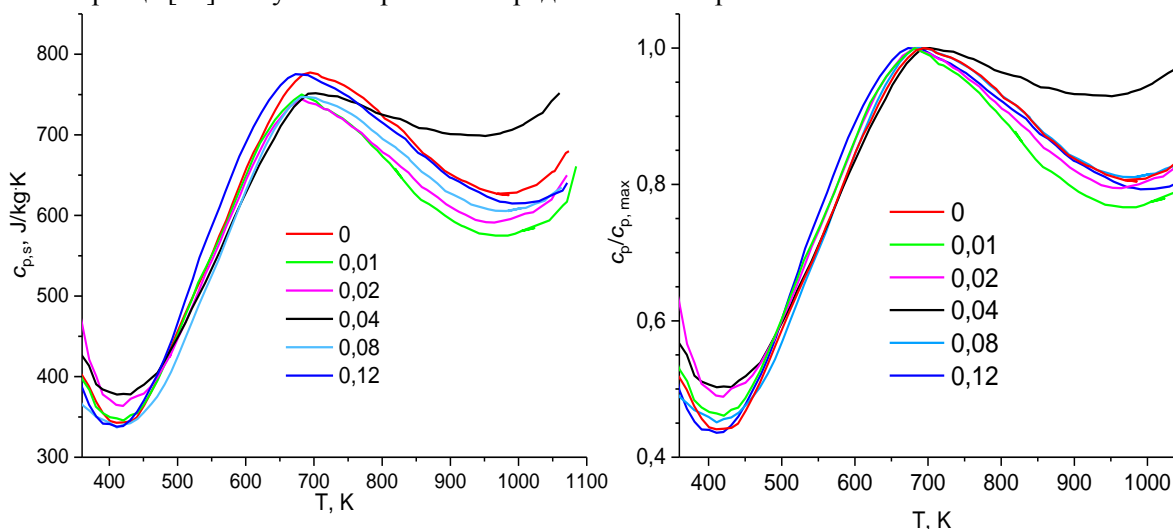


Рис. 3. Температурная зависимость удельной теплоёмкости (слева) и относительной удельной теплоёмкости (справа) стёкол состава $V_2V_4O_9 + \beta \cdot NaOH$. Числа в легендах – мольные доли (β) NaOH в расчёте на 1 моль $V_2V_4O_9$ в образцах, полученных длительной выдержкой расплава и быстрого охлаждения

Из рис. 3, на котором представлены температурные зависимости удельной теплоёмкости образцов $V_2V_4O_9$ с различным содержанием NaOH в исходной смеси, видно, что все $c_{p,si}(T)$ стёкол $V_2V_4O_9 + \beta \cdot NaOH$ проходят через максимум, соответствующий температуре стеклования. Для этого вида стёкол отношение удельной теплоёмкости при температуре расплава вблизи 980 К к максимальной удельной теплоёмкости равно $c_{p,s980} / c_{p,smax} \approx 0,8$, а для образца 4 оно равно 0,94. Расчётная теплоёмкость расплава при температуре 980 К значительно превышает удельную теплоёмкость при низкой температуре (350 К). Значение удельной теплоёмкости стёкол в максимуме и его положение слабо зависит от мольного содержания Na в образце. Так, удельная теплоёмкость в максимуме образцов 1 и 6 равна ~ 775 Дж/кг·К, а образцов 2–5 ~ 747 Дж/кг·К. Температура максимума меняется в пределах 685 ± 12 К. В большей степени влияние Na сказывается на характере температурной зависимости удельной теплоёмкости в области температур выше температуры стеклования. Добавление 0,01 моля NaOH в исходную смесь приводит к уменьшению удельной теплоёмкости при температуре 980 К с 626 до 575 Дж/кг·К. Увеличение NaOH до 0,02 несколько увеличивает значение удельной теплоёмкости до 595 Дж/кг·К. Ещё большее увеличение удельной теплоёмкости наблюдается при увеличении содержания NaOH до 0,04 (наименьшее значение на интервале от температуры стеклования до 1050 К составляет $0,94c_{p,smax} = 705$ Дж/кг·К). Дальнейшее увеличение концентрации NaOH до 0,08 и 0,12 приводит к уменьшению удельной теплоёмкости $c_{p,s5}, c_{p,s6} \leq c_{p,s1}$ (605 и 616 Дж/кг·К соответственно). Аналогичные изменения расчётной удельной теплоёмкости наблюдаются и при других температурах выше температуры стеклования, которые представлены на рис. 4 в виде концентрационных зависимостей при разных температурах.

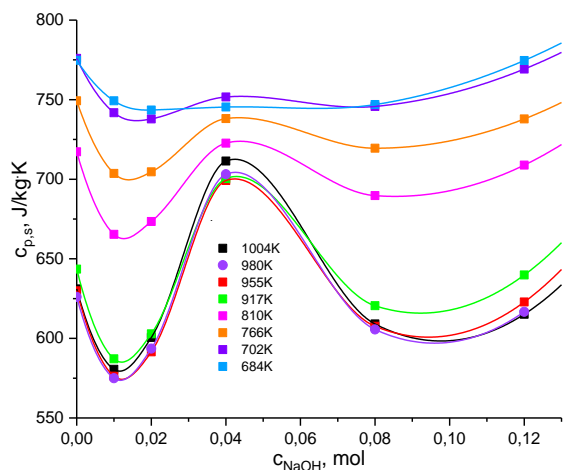


Рис. 4. Зависимости удельной теплоёмкости $c_{p,s}$ от содержания мольной доли NaOH в стекле $Vi_2B_4O_9$ при разных температурах в интервале 680–1005 K

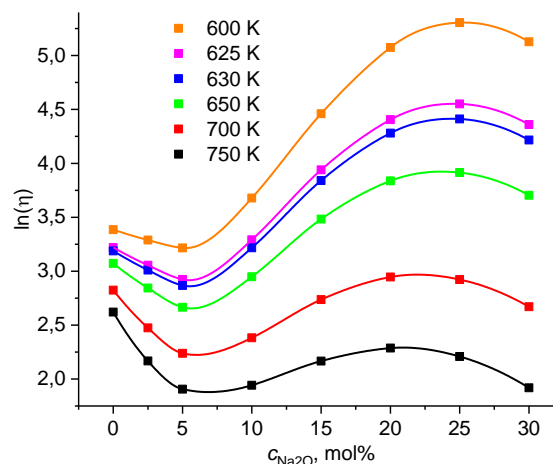


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости стёкол $(1-\alpha)B_2O_3+\alpha Na_2O$ от концентрации α при разных температурах. Кривые рассчитаны по данным кривых концентрационных зависимостей температур равной вязкости стёкол $(1-\alpha)B_2O_3+\alpha Na_2O$, приведённых в работе Немилова С.В. (Nemilov S.V. p. 12, Fig.11) [24]

Из рис. 4 видно, что вблизи максимума удельной теплоёмкости стекла $Vi_2B_4O_9+\beta NaOH$, то есть при температурах, близких к температуре стеклования (684 K), её значения мало изменяются в зависимости от содержания Na. По мере удаления в область более высоких температур наблюдается рост удельной теплоёмкости с ярко выраженной аномалией его усиления при добавлении в стекло порядка 0,04–0,05 моля NaOH. Визуальные наблюдения течения расплава получаемых образцов свидетельствуют, что расплав $Vi_2B_4O_9$ с добавлением 0,04 моля NaOH обладает наименьшей вязкостью среди расплавов $Vi_2B_4O_9$ с другими мольными добавками NaOH. В связи с отсутствием технических и организационных возможностей провести непосредственные экспериментальные исследования вязкости изучаемых объектов воспользуемся результатами других авторов. В работе С.В. Немилова [24] приведены (р. 12, Fig. 11) концентрационные зависимости температур равных вязкостей для системы $(1-\alpha) \cdot B_2O_3 + \alpha \cdot Na_2O$. Ниже на рис. 5 представлены концентрационные зависимости логарифма вязкости стёкол $(1-\alpha) \cdot B_2O_3 + \alpha \cdot Na_2O$ при разных температурах, рассчитанные по упомянутым зависимостям из работы Немилова.

Из рис. 5 видно, что в области концентраций Na_2O , близких к 5 %, наблюдается минимум вязкости расплава B_2O_3 . При больших концентрациях вязкость растёт, а при содержании оксида натрия 25–30 % начинается её уменьшение. Такое поведение концентрационной зависимости вязкости объясняется возможностью образования соединений В в четверной координации в результате взаимодействия молекулярных структур, образованных оксидом бора с оксидом натрия [24]. Образование бора в четверной координации имеет концентрационную зависимость с максимумом при концентрации оксида натрия ~30 % [25]. Образование бора в четверной координации может способствовать образованию связей соседних молекулярных слоёв (сшивка). Такая возможность растёт с увеличением концентрации оксида натрия. При малых концентрациях Na_2O сшивающий эффект мал, наоборот, преобладает разрушающий (разрыхляющий) эффект.

Из наблюдаемого эффекта малых концентраций Na_2O на рис. 5 и NaOH на рис. 2 и рис. 4 следует, что в основе влияния Na на формирование структуры, на температурные зависимости вязкости и на особенности температурной зависимости удельной теплоёмкости при непрерывном быстром охлаждении расплава в стёклах $(1-\alpha) \cdot B_2O_3 + \alpha \cdot Na_2O$ и $Vi_2O_3-2B_2O_3+\beta NaOH$ лежат одни и те же молекулярные механизмы, связанные с образованием атомов В в четверной координации. Использование экспериментальных результатов по влиянию на вязкостные свойства боратного стекла оправдано тем, что используемая нами щёлочь NaOH, как показал её рентгенофазовый анализ до и после отжига, содержала более 40 % оксида натрия [20]. Наличие в используемом модификаторе NaOH и Na_2O делает возможным протекание в расплаве оксида бора и оксида висмута реакций с образованием бора в третьей и четверной координации с добавлением реакции присоединения OH⁻ и Na⁺ по месту разрыва связи немостикового кислорода, что усиливает разрушающее действие натрия.

Таким образом, исследовалась температурная зависимость удельной теплоёмкости в условиях непрерывного быстрого охлаждения (от тысяч К/мин до десятков К/мин). От начальной стадии охлаждения (~2000 К/мин) до достижения максимальных значений удельной теплоёмкости процесс протекает в условиях динамического размораживания кластерной молекулярной подвижности расплава стёкол. При приближении к температуре максимума интенсивность этого процесса существенно замедляется, а при дальнейшем уменьшении температуры и скорости её изменения начинается процесс структурного стеклования (кластерная подвижность вымораживается), который продолжается вплоть до достижения температур, близких к комнатным.

Литература

1. Becker, P. Thermal and Optical Properties of Glasses of the System $Bi_2O_3-B_2O_3$ / P. Becker // Cryst. Res. Technol. – 2003. – Vol. 38, Iss. 1. – P. 74–82.
2. Кузьмичева, Г.М. Структурные особенности боратов висмута в системе $nBi_2O_3-mB_2O_3$ / Г.М. Кузьмичева, Т.И. Мельникова // Журнал неорганической химии. – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 74–81.
3. Юхин, Ю.М. Химия висмутовых соединений и материалов / Ю.М. Юхин, Ю.И. Михайлов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 359 с.
4. Висмутсодержащие системы: строение и физико-химические свойства / В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, Г.К. Моисеев и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2000. – 525 с.
5. Егорышева, А.В. Стеклообразование в системе $Bi_2O_3-B_2O_3-BaO$ / А.В. Егорышева, В.Д. Володин, В.М. Скориков // Неорган. материалы. – 2008. – Т. 44, № 11. – С. 1397–1401.
6. Высокотемпературная теплоёмкость стекол боратов висмута / Л.А. Иртюго, В.М. Денисов, В.П. Жереб и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: химия. – 2011. – Т. 4, № 4. – С. 344–349.
7. Monoclinic Bismuth Triborate BiB_3O_6 – a New Efficient $\chi(2)+\chi(3)$ – Nonlinear Crystal Multiple Stimulated Raman Scattering and Selfsum – Frequency Lasting Effects / A.A. Kaminskii, P. Becker, L. Bohatý *et al.* // Optic Commun. – 2002. – Vol. 206, Iss. 1-3. – P. 179–191.
8. Egorysheva, A.V. Efficient Nonlinear Optical Material BiB_3O_6 ($BiBO$) / A.V. Egorysheva, V.M. Skorikov // Inorganic Materials. – 2009. – Vol. 45, no. 13. – P. 1461–1476.
9. Phenomenon of Metastable Liquefaction during BiB_3O_6 Crystallization / F.Yu. Zavartsev, S.A. Koutovoia, V.V. Voronov *et al.* // Journal of Crystal Growth. – 2005. – Vol. 275, Iss. 1-2. – P. e637–e641.
10. Зайцев, А.И. Фазообразование в процессе кристаллизации стёкол состава BiB_3O_6 / А.И. Зайцев, А.Д. Васильев // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. – 2007. – С. 1–4.
11. Phase Transitions Among Four BiB_3O_6 Polymorphs: a Detailed Investigation / R. Cong, J. Zhu, Y. Wang *et al.* // CrystEngComm. – 2009. – Vol. 11. – P. 1971.
12. Observation of the Sixth Polymorph of BiB_3O_6 : In Situ High-Pressure Raman Spectroscopy and Synchrotron Xray Diffraction Studies on the β -Polymorph / R. Cong, T. Yang, J. Sun *et al.* // Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 52, no. 13. – P. 7460–7466.
13. Levin, E.M. The System $Bi_2O_3-B_2O_3$ / E.M. Levin, C.L. McDaniel // Journal of the American Ceramic Society. – 1962. – Vol. 45, no. 8. – P. 355–360.
14. Жереб, В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах / В.П. Жереб. – М.: МАКС пресс, 2003. – 163 с.
15. Каргин, Ю.Ф. Фазовая диаграмма метастабильных состояний системы $Bi_2O_3-B_2O_3$ / Ю.Ф. Каргин, В.П. Жереб, А.В. Егорышева // Журнал неорганической химии. – 2002. – Т. 47, № 8. – С. 1357–1364.
16. Crystal Growth, Thermal and Optical Performance of BiB_3O_6 / B. Teng, J. Wang, Z. Wang *et al.* // J. Cryst. Growth. – 2001. – Vol. 233, Iss. 1-2. – P. 282–286.
17. Growth of Sillenite-Structure Single Crystals / V.M. Skorikov, Yu.F. Kargin, A.V. Egorysheva *et al.* // Inorganic Materials. – 2005. – Vol. 41, Suppl. 1. – P. S24–S46.
18. Стеклообразование в системе $Bi_2O_3-B_2O_3$. Термическая устойчивость и структура стекол / В.П. Жереб, Н.А. Бабицкий, Т.В. Бермешев и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2014. – Т. 7, № 3. – С. 371–382.

19. Кучакшоев, Д.С. Дифференциально-термический анализ бинарной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Д.С. Кучакшоев, А.Г. Джабаров // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2015. – Т. 58, № 12. – С. 1096–1099.

20. Кучакшоев, Д.С. Влияние NaOH на удельную теплоёмкость стёкол системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--}2\text{Bi}_2\text{O}_3$ в зависимости от температуры / Д.С. Кучакшоев // Политехнический вестник. Серия: Интеллект. Инновация. Инвестиции. – 2022. – № 3(59). – С. 32–35.

21. Кучакшоев, Д.С. Свойства стёкол на основе соединений Bi_2O_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ / Д.С. Кучакшоев, А.Г. Джабаров, А. Холов // Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2020. – Т. 63, № 7-8. – С. 488–493.

22. Кучакшоев, Д.С. Определение удельной теплоемкости стёкол на основе боратов висмута / Д.С. Кучакшоев, А.Г. Джабаров, А. Холов // Известия Национальной академии наук Таджикистана. Отделение физико-математических, химических, геологических и технических наук. – 2022. – № 4. – С. 77–83.

23. Кучакшоев Д.С., Джабаров А.Г., Холов А. Рентгенофазовый анализ стёкол ($2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}\text{V}_2\text{O}_3$) и ($\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}2\text{V}_2\text{O}_3$) с различной концентрацией NaOH в формовочной смеси. – Доклады Академии наук Республики Таджикистан. – 2022. – Т. 65, № 1-2. – С. 69–74.

24. Nemilov, S.V. Viscosity of Borate Glass-forming Melts: Specific Fetures of the BO_4 Tetrahedron as a Kinetic Unit / S.V. Nemilov // Glass Physics and Chemistry. – 1997. – Vol. 23, no. 1. – P. 1–26.

25. Griscom, D.L. Borate Glass Structure / D.L. Griscom // Borate Glasses. Structure, Properties, Applications. Springer Science+Business Media New York, 1978. – P. 11–138.

Поступила в редакцию 10 октября 2022 г.

Сведения об авторах

Кучакшоев Давлатназар Соибназарович – старший научный сотрудник, лаборатория «Физика кристаллов», Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан, e-mail: k.davlat@mail.ru.

Джабаров Александр Гулямович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, сектор теоретической физики, Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан, e-mail: jabarovag@rambler.ru.

Холов Алимахмад – кандидат химических наук, заведующий лабораторией «Физики кристаллов», Физико-технический институт им. С.У. Умарова Национальной Академии наук Таджикистана, Душанбе, Республика Таджикистан, e-mail: alikhholov@mail.ru.

MEASURING THE SPECIFIC HEAT CAPACITY OF GLASS BASED ON $2B_2O_3+Bi_2O_3$ IN A WIDE TEMPERATURE INTERVAL

D.S. Kuchakshoev, A.G. Dzhabarov, A. Kholov

S.U. Umarov Physical-Technical Institute, of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe,
Republic of Tajikistan

E-mail: k.davlat@mail.ru

Abstract. In this work, we used cooling to experimentally determine the temperature dependence of the specific heat capacity of glass made with the compound $2B_2O_3 + Bi_2O_3$ (2:1) with the addition of 0,01, 0,02, 0,04, 0,08, 0,12, and 0,5 mol NaOH to 1 mol of the initial mixture. It has been experimentally determined that with an increase in the Na content in the initial mixture, the temperature dependences of the specific heat capacity of glasses from the melt to close to room temperature are complex. Their physical interpretation is given based on the features of molecular mobility in the temperature range up to and above the glass transition temperatures.

Keywords: specific heat capacity; glass; temperature; cooling rate.

References

1. Becker P. Thermal and Optical Properties of Glasses of the System $Bi_2O_3-B_2O_3$. *Cryst. Res. Technol.*, 2003, Vol. 38, Iss. 1, pp. 74–82. DOI: 10.1002/crat.200310009
2. Kuzmicheva G.M., Mel'nikova T.I. Structural Features of Bismuth Borates in the System $nBi_2O_3-3mB_2O_3$. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2009, Vol. 54, no. 1, pp. 73–80. DOI: 10.1134/S0036023609010148
3. Yukhin Yu.M. *Khimiya vismutovykh soedineniy i materialov* (Chemistry of Bismuth Compounds and Materials). Novosibirsk, Nauka Publ., 2001, 359 p. (in Russ.).
4. Denisov V.M., Belousova N.V., Moiseev G.K., Bakhvalov S.G., Istomin S.A., Pastukhov E.A. *Vismutsoderzhashchie sistemy: stroenie i fiziko-khimicheskie svoystva* (Bismuth – containing systems: structure and physico-chemical properties). Ekaterinburg, UrO RAN, 2000, 525 p. (in Russ.).
5. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M. Glass Formation in the $Bi_2O_3-B_2O_3-BaO$ System. *Inorganic Materials*, 2008, Vol. 44, no. 11, pp. 1261–1265. DOI: 10.1134/S0020168508110228
6. Irtyugo L.A., Denisov V.M., Zhereb V.P., Denisova L.T., Babitsky N.A. High-Temperature Heat Capacity of Bismuth Borate Glasses. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2011, Vol. 4, no. 4, pp. 344–349.
7. Kaminskii A.A., Becker P., Bohatý L., Ueda K., Takaichi K., Hanuza J., Maczka M., Eichler H.J., Gad G.M.A. Monoclinic Bismuth Triborate BiB_3O_6 – a New Efficient $\chi(2)+\chi(3)$ – Nonlinear Crystal Multiple Stimulated Raman Scattering and Selfsum – Frequency Lasting Effects. *Optic Commun*, 2002, Vol. 206, Iss. 1-3, pp. 179–191. DOI: 10.1016/S0030-4018(02)01386-X
8. Egorysheva A.V., Skorikov V.M. Efficient Nonlinear Optical Material BiB_3O_6 (BiBO). *Inorganic Materials*, 2009, Vol. 45, no. 13, pp. 1461–1476. DOI: 10.1134/S0020168509130020
9. Zavartsev F.Yu., Koutovoia S.A., Voronov V.V., Panyutin V.V., Zagumennyi A.I., Shcherbakov I.A. Phenomenon of Metastable Liquation during BiB_3O_6 Crystallization. *Journal of Crystal Growth*, 2005, Vol. 275, Iss. 1-2, pp. e637–e641. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.042
10. Zaytsev A.I., Vasil'ev A.D. Fazoobrazovanie v protsesse kristallizatsii styekol sostava BiB_3O_6 (Phase Formation upon Crystallization of BiB_3O_6 Glasses). *Fazovye perekhody, uporyadochennyye sostoyaniya i novyye materialy* (Phase transitions, ordered states and new materials), 2007, pp. 1–4.
11. Cong R., Zhu J., Wang Y., Yang T., Liao F., Jin Ch., Lin J. Phase Transitions Among Four BiB_3O_6 Polymorphs: a Detailed Investigation. *CrystEngComm*, 2009, Vol. 11, P. 1971. DOI: 10.1039/B903567M

12. Cong R., Yang T., Sun J., Wang Y., Lin J. Observation of the Sixth Polymorph of BiB_3O_6 : In Situ High-Pressure Raman Spectroscopy and Synchrotron X-ray Diffraction Studies on the β -Polymorph. *Inorganic Chemistry*, 2013, Vol. 52, no. 13, pp. 7460–7466. DOI: 10.1021/ic400268p
13. Levin E.M., McDaniel C.L. The System Bi_2O_3 – B_2O_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, 1962, Vol. 45, no. 8, p. 355–360. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11168.x
14. Zhreb V.P. *Metastabil'nye sostoyaniya v oksidnykh vismutsoderzhashchikh sistemakh* (Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems). Moscow, MAKS press Publ., 2003, 163 p. (in Russ.).
13. Kargin Yu.F., Zhreb V.P., Egorysheva A.V. Metastable Phase Diagram for the Bi_2O_3 – B_2O_3 System. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, Vol. 47, no. 8, pp. 1240–1242.
16. Teng B., Wang J., Wang Z., Hu X., Jiang H., Liu H., Cheng X., Dong S., Liu Y., Shao Z. Crystal Growth, Thermal and Optical Performance of BiB_3O_6 . *J. Cryst. Growth*, 2001, Vol. 233, Iss. 1-2, pp. 282–286. DOI: 10.1016/S0022-0248(01)01526-3
17. Skorikov V.M., Kargin Yu.F., Egorysheva A.V., Volkov V.V., Gospodinov M. Growth of Sillenite-Structure Single Crystals. *Inorganic Materials*, 2005, Vol. 41, Suppl. 1, pp. S24–S46. DOI: 10.1007/s10789-005-0317-4
18. Zhreb V.P., Babitskiy N.A., Bermeshev T.V., Shubin A.A., Sidorak A.V. Glass Formation in the Bi_2O_3 – B_2O_3 . Thermal Stability and Glass Structure. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 2014, Vol. 7, Iss. 3, pp. 371–382.
19. Kuchakshoev D.S., Dzhabarov A.G. Differential'no-termicheskiy analiz binarnoy sistemy $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (Differential Thermal Analysis of the Binary System $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$). *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*, 2015, Vol. 58, no. 12, pp. 1096–1099.
20. Kuchakshoev, D.S. Influence of NaOH on the Specific Heat Capacity of B_2O_3 – $2\text{Bi}_2\text{O}_3$ System Glasses Depending on Temperature. *Polytechnic Bulletin. Series: Intelligence. Innovation. Investments*, 2022, no. 3(59), pp. 32–35.
21. Kuchakshoev D.S., Dzhabarov A.G., Kholov A. Properties of Glasses Based on Compounds of Bi_2O_3 and $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*, 2020, Vol. 63, no. 7-8, pp. 488–493.
22. Kuchakshoev D.S., Dzhabarov A.G., Kholov A. Specific Heat Capacity Determination Glasses Based on Bismuth Borates. *News of the National Academy of Sciences of Tajikistan. Department of physical, mathematical, chemical, geological and technical sciences*, 2022, no. 4, pp. 77–83.
23. Kuchakshoev D.S., Dzhabarov A.G., Kholov A. X-ray Phase Analysis of Glasses ($2\text{Bi}_2\text{O}_3$ – B_2O_3) and (Bi_2O_3 – $2\text{B}_2\text{O}_3$) with Different Concentrations of NaOH in the Molding Sand. *Reports of the National Academy of Sciences of Tajikistan*, 2022, Vol. 65, no. 1-2, pp. 69–74.
24. Nemilov S.V. Viscosity of Borate Glass-forming Melts: Specific Features of the BO_4 Tetrahedron as a Kinetic Unit. *Glass Physics and Chemistry*, 1997, Vol. 23, no. 1, pp. 1–26.
25. Griscom, D.L. Borate glass structure. *Borate Glasses. Structure, Properties, Applications*. Springer Science+Business Media New York, 1978, pp. 11–138. DOI: 10.1007/978-1-4684-3357-9_2

Received October 10, 2022

Information about the authors

Kuchakshoev Davlatnazar Soibnazarovich is Senior Staff Scientist, Physics of Crystals Laboratory, S.U. Umarov Physical-Technical Institute, of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan, e-mail: k.davlat@mail.ru.

Dzhabarov Alexander Gulyamovich is Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Leading Researcher, Department of Theoretical Physics, S.U. Umarov Physical-Technical Institute, of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan, e-mail: jabarovag@rambler.ru.

Kholov Alimakhmad is Cand. Sc. (Chemical), Head of the Laboratory “Physics of Crystals”, S.U. Umarov Physical-Technical Institute, of the National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan, e-mail: alikhlov@mail.ru.