

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ PbO-GeO_2 © 2019 г. Г. А. Сычева¹, *, И. Г. Полякова¹, Т. Г. Костырева¹¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
199034 Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

*e-mail: Sycheva_galina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.18 г.

После доработки 16.04.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

Изучена область стеклообразования в системе PbO-GeO_2 . Для увеличения границы стеклообразования в данной системе необходимо повышение скорости закалки образцов применением специальных методических приемов. Получена зависимость температуры синтеза свинцовогерманатных стекол от содержания PbO . Показано, что в процессе синтеза свинцовогерманатных стекол происходит разъедание корундовых тиглей. Получена зависимость толщины разъеденного слоя стенки корундового тигля от времени синтеза стекла состава $55\text{PbO} \cdot 45\text{GeO}_2$, мол. % при температуре 900°C . Доказано, что во всем диапазоне составов в системе PbO-GeO_2 полученные стекла рентгеноаморфны.

Ключевые слова: система PbO-GeO_2 , область стеклообразования, режимы синтеза, вязкость, расслоение в системе PbO-GeO_2

DOI: 10.1134/S0132665119050147

ВВЕДЕНИЕ

Свинцовые стекла на силикатной [1], боратной и германатной основе представляют коммерческий интерес при разработке низкотемпературных припоев, а также покрытий на металлы и стекла [2]. Германатные стекла с добавкой оксидов тяжелых металлов PbO , TeO_2 , TiO_2 , Sb_2O_3 и V_2O_5 используют для получения химически стойких материалов для стекловолоконных световодов, предназначенных для транспорта излучений гольмиевого Ho (2.01 мкм) и эрбиевого Er (2.93 мкм) лазеров [3]. Система PbO-GeO_2 является модельной для проверки гипотезы об изменении координационного состояния германия и для выяснения степени сочетания модифицирующих и стеклообразующих свойств оксида свинца [4–12]. В [7–11] исследованы колебательные спектры, в частности, спектры комбинационного рассеяния стекол системы PbO-GeO_2 , а в [12, 13] кристаллов. Цель данной работы – получение однородных рентгеноаморфных образцов стекол свинцовогерманатной системы.

Из литературы известно, что получение однородных свинцовосодержащих стекол является достаточно трудной задачей из-за их склонности к расслаиванию. Впервые о расслаивании таких стекол говорил Фарадей [14]. Наблюдение Фарадея было подтверждено Гиффордом только через 82 г. [15]. Были обнаружены колебания в значениях показателя преломления в различных пробах стекломассы одной и той же плавки. К аналогичному выводу пришел Цшокке [16], показавший, что благодаря неоднородности такого стекла 50% отшлифованных линз дает отклонение от величины фокусного расстояния $<0.5\%$, остальные 50–2.5%. Теоретические расчеты и техника шлифова-

Таблица 1. Температура синтеза стекол системы PbO–GeO₂

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
PbO, мол. %	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70
T, °C	1640	1400	1300	1175	1100	1050	1000	960	930	900	860	840	820	800

ния позволяют получать фокусные расстояния с точностью до 0.1%. При остывании стекла, если взаимная растворимость компонентов ограничена, то имеются все данные для расслаивания стекла, которое не может быть устранено никаким перемешиванием и сохраняется в застывшем виде [17]. Расслоение свинцовосодержащих стекол сильно отражается на распределении свинца, концентрация которого значительно повышается в нижних слоях расплава, а удельный вес меняется в различных слоях стекла. В работах [14–17] было отмечено, что получить однородные стекла, содержащие свинец, практически невозможно. В дальнейших исследованиях, в которых синтезировали стекла в системе PbO–GeO₂ и изучались их свойства, вопрос об однородности этих стекол не затрагивали [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе стекла системы $x\text{PbO} \cdot (100 - x)\text{GeO}_2$ синтезировали при изменении содержания оксида в диапазоне 0–70 мол. % с шагом 5 мол. %. Для приготовления шихты исходные реактивы PbO и GeO₂ марки “ч. д. а.” перемешивали в шаровой мельнице в течение 10 ч. Приготовленную шихту прогревали в платиновом тигле в силитовой печи в течение 2 ч при 900°C. Образцы стекол с содержанием PbO по синтезу до 50 мол. % вырабатывали отливкой в стальную форму, с содержанием PbO по синтезу выше 50 мол. % получали способом быстрой закалки, используя “установку М.П. Арешева” лабораторного производства. Она представляет собой установленную вертикально на массивной станине наковальню сдвигающимся молотом, который приводится в движение с помощью электромотора включением в электросеть. Падающую порцию расплава стекла из тигля быстро схлопывали между молотом и наковальней. Такой способ выработки расплава обеспечивает более высокие скорости закалки стекла по сравнению с традиционной в лабораторных условиях отливкой на стальную плиту. Приготовленные при этих условиях стекла отвечали расчетным составам, но обладали свильностью. Для уменьшения свильности и лучшей гомогенизации расплава часть свинца (2%) в некоторых экспериментах вводили в виде нитрата Pb(NO₃)₂, и применяли автоматическое перемешивание расплава платиновой мешалкой в течение 30 мин. Стекла отжигали при температуре, при которой вязкость образца составляет 10¹³ пуаз (T_{13}) в течение 10 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры (с промежуточной выдержкой при 200°C в течение 1 ч). Химический анализ проводили с помощью метода переведения образцов в раствор [20], разработанный в Институте химии силикатов для материалов сложного состава. Преимуществом этого метода является возможность из одной навески без предварительного разделения определять целый ряд элементов. Содержание германия определяли гравиметрическим методом в виде хинолята германий-молибденового комплекса. Было установлено, что при проведении этой реакции в условиях, предложенных ранее для кремния [20], возможно количественное определение оксида германия с точностью ±0.4 отн. %. Концентрацию оксида свинца определяли методом комплексонометрического титрования [21] при pH 5 с киселеноловым оранжевым в качестве индикатора. Точность определения ±1 отн. %. Для определения рентгеноаморфности образцов использовали дифрактометр ДРОН-3, излучение CuK_α; 30 кВ, 20 мА.



Рис. 1. Внешний вид образцов свинцовогерманатного стекла состава 30PbO · 70GeO₂, мол. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В образцах стекла состава 30PbO · 70GeO₂, мол. % наблюдается расслаивание. Стекло остается рентгеноаморфным. На рис. 1 показан внешний вид образцов стекла состава 30PbO · 70GeO₂, мол. %.

Применение особенной методики синтеза позволило получить стекла прозрачными и однородными.

Отработка методики синтеза свинцовогерманатных стекол. Из литературных данных известно, что температуры синтеза свинцовогерманатных стекол зависят от содержания PbO. Получить однородные стекла такого состава достаточно трудно из-за их склонности к расслаиванию. Ликвация в изучаемой системе PbO–GeO₂ и проблема неоднородности стекол связана с существенными различиями температур плавления PbO и GeO₂. Большую роль в процессе синтеза играет разница между удельными весами компонентов.

Предварительное прогревание шихты при 900°C в течение 2 ч независимо от состава стекла способствовало установлению динамического равновесия между тенденцией оксида свинца оседать на дно варочного тигля и равномерно распределяться в объеме стекла. Получены прозрачные однородные образцы стекла в системе. При температуре 900°C в течение 2 ч PbO уже расплавился. Расплав обволакивает частицы более

Таблица 2. Значения температуры T_{13}

№	PbO (по синтезу)	T_{13} , °C
1	2	441
2	8	441
3	12	433
4	18	438
5	23	437
6	27	439
7	33	422
8	42	387
9	48	361

тугоплавкого германия и удерживает оксид свинца в объеме стекла. Этому способствует автоматическое перемешивание расплава платиновой мешалкой. На втором этапе синтеза при температурах (рис. 3) в течение 1 ч получали однородные прозрачные образцы стекол. Синтезированные стекла во всем диапазоне составов имели желтый оттенок.

На рис. 3 приведена зависимость температуры синтеза свинцовогерманатных стекол от содержания PbO. С увеличением PbO в стекле температура синтеза уменьшается и составляет 800°C для состава 70PbO · 30GeO₂ и 1640°C для стекла состава 5PbO · 95GeO₂, мол. %

На рис. 4 представлена зависимость толщины разъеденного слоя стенки корундового тигля от времени синтеза стекла состава 55PbO · 45GeO₂, мол. %, при температуре синтеза 860°C. Толщину разъеденного слоя, $h_{\text{слоя}}$, определяли по разнице между исходной толщиной тигля и толщиной тигля после синтеза.

**Рис. 2.** Образцы свинцовогерманатных стекол. Надпись “оксид свинца” просвечивает через толщину образца.

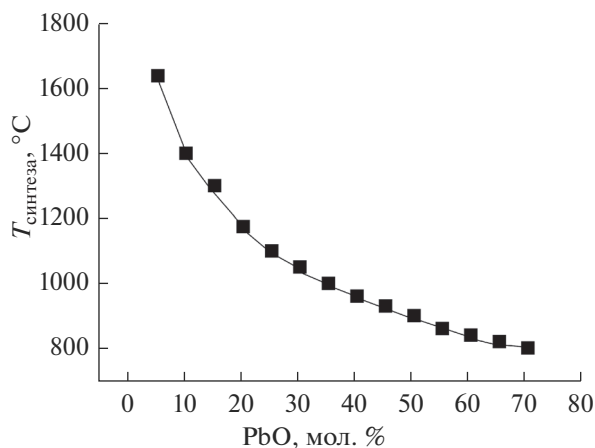


Рис. 3. Зависимость температуры синтеза свинцовогерманатных стекол от содержания PbO.

Как видно из рис. 4, $h_{\text{слоя}}$ увеличивается до значения 2.75 мм за время синтеза 4 ч при температуре синтеза 860°C. Исходя из данных зависимости $h_{\text{слоя}}$ от времени синтеза, $t_{\text{синтеза}}$ стекла данного состава, можно сделать вывод о том, что полное разрушение стенок тигля после 5 ч. Повышенная агрессивная способность свинцовогерманатных расплавов по отношению к корунду исключает возможность их использования для синтеза стекол системы PbO–GeO₂. Образцы стекла синтезировали в платиновом тигле. Для получения однородных образцов свинцовогерманатных стекол необходимо использовать промежуточную выдержку при 900°C в течение 2 ч и применять автоматическое перемешивание расплава.

Первая попытка синтезировать стекла свинцовогерманатной системы была предпринята в [22]. Было синтезировано 9 составов в системе PbO–GeO₂ относительно од-

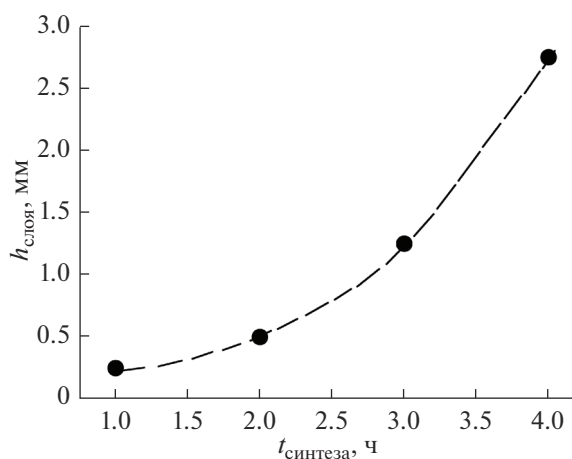


Рис. 4. Зависимость толщины разъединенного слоя стенки корундового тигля от времени синтеза стекла состава 55PbO · 45GeO₂, мол. %, при температуре синтеза 860°C.

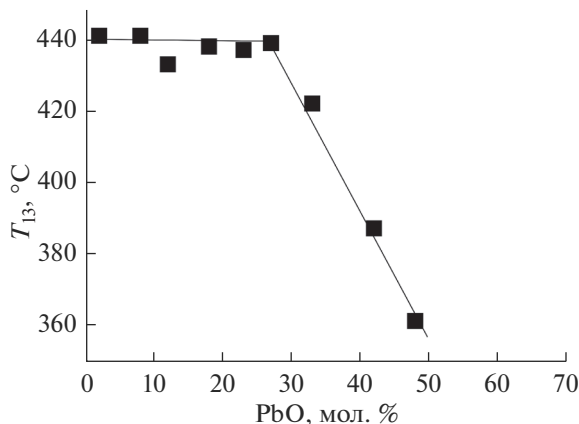


Рис. 5. Температурная зависимость T_{13} от содержания PbO.

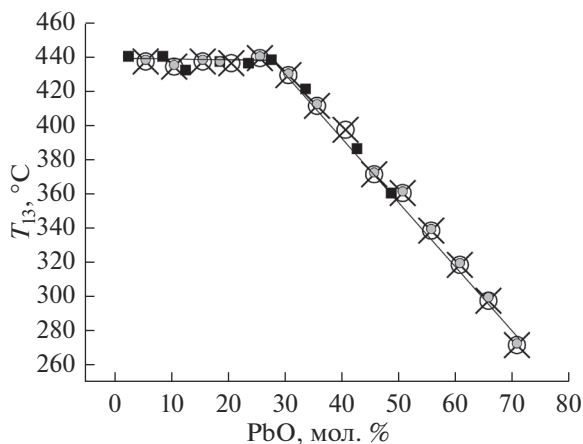


Рис. 6. Зависимость T_g и T_{13} от содержания PbO. Квадратики – данные для T_{13} для стекол без хим. анализа; кружочки и крестики – для стекол с хим. анализом: крестики – T_g , кружочки – T_{13} .

народными. Температура T_{13} – это та температура, при которой вязкость образца составляет 10^{13} пуаз. Она близка к температуре стеклования T_g , при которой вязкость образца составляет 10^{12} – 10^{13} пуаз в зависимости от природы (химического состава) стекла. Измерения вязкости стекол для определения температуры T_{13} проводили на вискозиметре лабораторного производства.

Была построена температурная зависимость T_{13} от содержания PbO. Она представлена на рис. 5.

На рис. 6 представлена суммарная зависимость T_g и T_{13} от содержания PbO. Использовали дифференциальный сканирующий калориметр (ДСК) производства фирмы “Setaram”, скорость нагревания образца 10 К/мин [23].

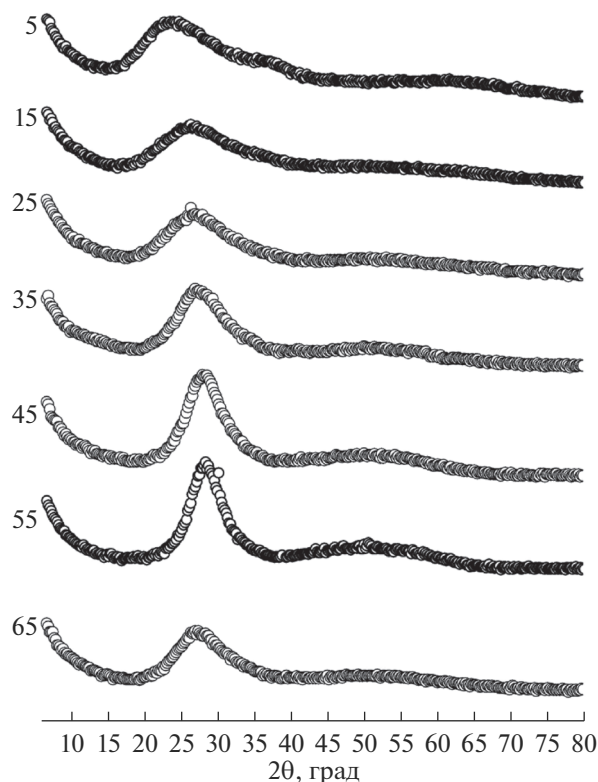


Рис. 7. Рентгенограммы образцов стекол системы PbO–GeO₂ с различным содержанием PbO (содержание PbO – слева от кривых РФА).

Значения T_{13} были получены В.П. Ключевым методом вискозиметрии. Измерения вязкости стекол для определения температуры T_{13} проводили на вискозиметре лабораторного производства, скорость нагревания образца 10 К/мин [24, 25]. Данные были использованы для выбора режима отжига свинцовогерманатных стекол. Стекла отжигали при $T = T_{13}$ в течение 10 мин с последующим охлаждением до комнатной температуры и с промежуточной выдержкой при 200°C в течение 1 ч. Такой режим отжига позволил получить образцы, способные не разрушаться при механической обработке (шлифовки и полировки) образцов стекла.

Все стекла были протестированы на рентгеноаморфность. Получены кривые РФА для всего диапазона составов. Рентгенограммы семи составов приведены на рис. 7. Специальная обработка этих кривых позволит выделить группировки постоянного состава [26–30], сопоставить результаты с данными, полученными ранее обработкой кривых рамановского рассеяния, построить диаграмму содержания группировок и установить ее корреляции с известными зависимостями [29, 30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены однородные образцы стекол свинцовогерманатной системы. Исследованы особенности их синтеза, проведен химический анализ. Установлено, что по дан-

ным химического анализа разница в содержании оксидов не превышает 1 мол. %. Получены зависимости температуры синтеза от состава стекол.

Авторы выражают огромную признательность за проведение измерений T_{13} В.П. Ключеву и T_g В.М. Ушакову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валенков Н.Н., Порай-Кошиц Е.А. О химических соединениях в системе $PbO-SiO_2$ в кристаллическом состоянии // Журн. физической химии. 1935. Т. 6. Вып.6. С. 757–761.
2. Babcock C.L. Silicate Glass Technology Methods. John Wiley and Sons. New York. 1977. 326 p.
3. Lezal D., Pedlikova J., Horak J. GeO_2-PbO glassy system for infrared fibers for delivery of Er: YAG laser energy // J. Non-Crystalline. Solids. 1996. V. 196. P. 178–182.
4. Topping J.A., Harrower I.T., Murthy M.K. Properties and Structure of Glasses in the System $PbO-GeO_2$ // J. Amer. Ceram. Soc. 1974. V. 57. № 5. P. 209–212.
5. Иванов А.О., Евстропьев К.С. К вопросу о строении простейших германатных стекол // Доклады Академии наук СССР. 1962. Т. 145. № 4. С. 797–800.
6. Murthy M.K., Kirby E.M. Infra-red spectra of alkali-germanate glasses // Physics and Chemistry of Glasses. 1964. V. 5. № 5. P. 144–146.
7. Морозов В.Н., Шаронова Н.Н. Колебательные спектры и структура свинцовогерманатных стекол // Оптика и спектроскопия. 1969. Т. 26. Вып. 3. С. 467–469.
8. Колесова В.А. Исследование структуры стекол системы $PbO-SO_3-GeO_2$ по ИК-спектрам поглощения // Физ. и хим. стекла 1980. Т. 6. № 2. С. 247–249.
9. Oyamada R., Hagiwara H. Raman Spectra of Glassy $PbO-GeO_2$ and $PbO-B_2O_3$ System // J. Ceram. Soc. Jap. (Yogyo-Kyokai-Shi). 1978. V. 86. № 992/4. P. 151–158.
10. Canale J.E., Condrate R.A., Nassau K., Cornilsen B.C. Characterization of various glasses in the binary $PbO-GeO_2$ and $Bi_2O_3-GeO_2$ systems // J. Can. Ceram. Soc. 1986. V. 55. P. 50–56.
11. Ribeiro S.J.L., Dexpert-Ghys J., Piriou B., Mastelaro V.R. Structural studies in lead germanate glasses: EXAFS and vibrational spectroscopy // J. Non-Crystalline Solids. 1993. V. 159. № 3. P. 213–221.
12. Денисов В.М., Иртюго Л.А., Истомин С.А., Денисова Л.Т., Шубин А.А., Пастухов Э.А. Исследование некоторых свойств системы GeO_2-PbO в твердом и жидком состояниях // Расплавы. 2010. № 4. С. 3–10.
13. Кабанов О.В., Подольская Т.М., Януш О.В. Спектры комбинационного рассеяния и структура стекол системы $PbO-SiO_2$ // Физ. и хим. стекла. 1996. Т. 22. № 1. С. 25–33.
14. Faraday M. The Bakerian Lecture. On the Manufacture of Glass for Optical Purposes // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1830. V. 120. Pt. 1. P. 1–57.
15. Gifford J.W. The Existing Limits of Uniformity in Producing Optical Glass // Proceedings of the Royal Society of London. Ser. A. 1912. V. 87. № 594. P. 189–193.
16. Zschokke W. Homogenität des optischen Glases // Zeitschrift für Instrumentenkunde. 1909. Jg. 29. H. 9. S. 286–289.
17. Швецов Б.С. О расслаивании стекла при его застывании // Известия АН СССР. Сер. 7. Отделение математических и естественных наук. 1931. № 8. С. 1141–1150.
18. Войтова В.М., Куликова О.В., Лотарев С.В., Сигаев В.Н., Колташев В.В., Плотниченко В.Г. Исследование стеклообразующих систем $PbO-GeO_2$ и $PbO-B_2O_3$ методом спектроскопии КР // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Т. 21. № 7 (75). С. 47–51.
19. Эльберг М.С. Фазовые отношения в метастабильных состояниях системы $PbO-GeO_2$. Дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04. Красноярск. 2013. 125 с.
20. Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф. Усовершенствованный метод определения кремния в виде хинолин-кремне-молибденового комплекса // Стекло и керамика. 1981. № 8. С. 30–31.
21. Schwarzenbach G., Flaschka H. Die Komplextometrische Titration. F. Enke, Stuttgart, 1965. 360 p.
22. Василевская Т.Н., Голубков В.В., Порай-Кошиц Е.А. О структуре стекол системы $B_2O_3-GeO_2$ по данным РМУ // Физ. и хим. стекла. 1981. Т. 7. № 1. С. 31–37.
23. Ушаков В.М. Устное сообщение. Вязкость стекол системы $PbO-GeO_2$. Доклад на лабораторном семинаре лаборатории строения и свойств стекла (ЛССС). 24.10.1989.

24. *Клюев В.П.* Автоматический кварцевый dilatометр. – Краткие тез. I Всес. совещ. “Методы и приборы для точных dilatометрических исследований материалов в широком диапазоне температуры”. Л., 1973. С. 77–81.
25. *Клюев В.П., Томаш А.С.* Методы и аппаратура для контроля вязкости стекла. М., 1975. 60 с.
26. *Кабанов О.В., Януш О.В.* О существовании структурных элементов определенного состава в оксидных стеклах // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 4. С. 524–535.
27. *Karapetyan G.O., Maksimov L.V., Yanush O.V.* Physical consequences of inhomogeneous glass structure from scattered light spectroscopy data // J. Non-Crystalline. Solids. 1990. V. 126. № 1/2. P. 93–102.
28. *Wallace R.M., Katz S.M.* A method for the determination of rank in the analysis of absorption spectra of multicomponent systems // J. Phys. Chem. 1964. V. 68. № 12. P. 3890–3892.
29. *Mukhitdinova I.A., Sycheva G.A., Yanush O.V., Maksimov L.V., Markova T.S.* Design of low scattering and IR transparent glasses on the base of constant stoichiometry groupings concept // Optical Materials. 2006. V. 28. № 11. P. 1309–1316.
30. *Гусарова Т.С., Апакова И.Э., Полякова И.Г., Сычева Г.А., Януш О.В.* Наименьшие элементы структуры стекол, однозначно определяющие их свойства, по данным колебательной спектроскопии // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 41. № 1. С. 63–70.