
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ P_2O_5 И ФТОРИД-ИОНОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ И ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2021 г. Т. В. Антропова¹, *, **С. В. Столяр**¹, И. Н. Анфимова¹, М. А. Гирсова¹

¹Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: antr2@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.08.2020 г.

После доработки 22.03.2021 г.

Принята к публикации 05.04.2021 г.

Представлены результаты исследования реологических свойств (усадка при нагревании, вязкость) пористых стекол, полученных в результате сквозного кислотного выщелачивания двухфазного натриевоборосиликатного стекла, легированного небольшими добавками P_2O_5 и фторид-ионов, а также висмутосодержащих пористых стекол и кварцоидных стекол на их основе в зависимости от температуры тепловой обработки пористого стекла и в сравнении с характеристиками образцов, полученных из натриевоборосиликатного стекла без добавок. Установлено, что легирование стекла указанными примесями приводит к снижению термостойкости полученных пористых стекол и висмутосодержащих пористых стекол. Введение нитрата висмута в пористое стекло в случае низкотемпературной обработки (при 120°C) понижает температуру для одинаковых значений вязкости кварцоидных стекол на ~15–20°C в отличие от образцов без добавок, а также от более высокотемпературной обработки (при 650°C) пористых стекол с добавками.

Ключевые слова: пористое стекло, кварцоидное стекло, висмут-содержащее стекло, усадка, вязкость

DOI: 10.31857/S0132665121040041

ВВЕДЕНИЕ

Одним из определяющих факторов, оказывающих влияние на формирование висмутовых активных центров (ВАЦ) в люминесцентных материалах, является состав стеклообразной матрицы [1–6]. Известно, что легирование висмутом фосфатных и фосфоросиликатных стекол сопровождается большей растворимостью висмута и более низкими температурами получения таких стекол по сравнению с силикатными системами, что снижает потери висмута при синтезе стекол (см. обзор в [7]). При этом отмечается влияние структуры стеклообразной матрицы на люминесцентные свойства висмутосодержащих фосфатных и фосфоросиликатных стекол [8–11]. Добавление P_2O_5 в качестве легирующей добавки эффективно увеличивает коэффициент усиления световода, но может приводить к уменьшению доли ВАЦ, ответственных за ИК люминесценцию.

Для создания висмутосодержащих люминесцентных стекломатериалов, практическая значимость которых обусловлена перспективностью их использования в качестве материалов преформ волоконных световодов с лазерной генерацией в ИК области

спектра, могут быть успешно использованы высококремнеземные пористые стекла (ПС) [12–17], которые получают в результате сквозного выщелачивания двухфазных натриевоборосиликатных (НБС) стекол в водных растворах минеральных кислот [18].

Известно, что при одном и том же составе двухфазного НБС стекла повышение температуры тепловой обработки ($T_{т.о.}$) полученных ПС от 120°C до (600–750)°C приводит к увеличению размеров пор. При прочих равных условиях размер пор пористых стекол, полученных при выщелачивании двухфазных стекол, увеличивается при легировании стекла P_2O_5 и фторид-ионами по сравнению с ПС из базового НБС стекла [19, 20]. Большой размер пор может способствовать увеличению количества внедренных солей висмута в ПС и, тем самым, уменьшению вязкости висмутосодержащих стекломатериалов на их основе [21]. При введении фторид-ионов в двухфазное НБС стекло степень связности кремниевоборокислородного каркаса уменьшается за счет образования оксифторидных полярных структурных группировок $[VO_{3/2}F]^-$, что приводит к уменьшению его вязкости, т.е. к уменьшению вязкости получаемого ПС [22]. Уменьшение вязкости стекла облегчает вытягивание волокна из преформ.

Интерес представляет изучение реологических свойств образцов висмут-содержащих пористых стекол (ВПС) и спеченных до схлопывания пор кварцоидных стекол (ВКС) на основе НБС стекла, легированного P_2O_5 и фторид-ионами, в сопоставлении с образцами, полученными на основе базового НБС стекла [23], чему и посвящено данное сообщение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования были образцы ПС и ВПС на их основе. Образцы ПС (в виде шлифованных штабиков с размером поперечного сечения $3.5 \times 3.5 \text{ мм}^2$ и длиной 37 мм) были изготовлены по разработанной ранее методике путем сквозного выщелачивания двухфазного стекла НФФ-I (состава по анализу, мол. %: $6.8Na_2O \cdot 22.1B_2O_3 \cdot 70.4SiO_2 \cdot 0.19P_2O_5 \cdot 0.52[F]$ [20]) в водном 4 М растворе HNO_3 при кипячении с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой при 120°C в течение 1 ч. Значения среднего диаметра D и удельной поверхности $S_{уд}$ пор образцов ПС близкой толщины (3 мм), полученных из двухфазного стекла НФФ-I, составляют 10 нм и $65 \text{ м}^2/\text{г}$ соответственно.

Дополнительную обработку ПС проводили на воздухе в лабораторной электрической печи СНОЛ 6/10 (Россия) при $T_{т.о.}$ 600, 650 либо 700°C в течение 1 ч, что приводит к увеличению D и, соответственно, к уменьшению $S_{уд}$ пор ПС на основе стекла НФФ-I примерно в 1.8, 2 либо 2.5 раза соответственно. Отклонение температуры $T_{т.о.}$ от среднего значения, обусловленное инерционностью печи, не превышало $\pm 10^\circ\text{C}$. Для получения ВПС использовали образцы ПС после изотермической выдержки при 120 или 650°C. Проводили трехстадийную пропитку образцов (всего в течение 72 ч) в соответствии с [14] в 0.5 М растворе азотнокислого висмута, приготовленного на основе водного 2 М раствора HNO_3 и соли $Bi(NO_3)_3 \cdot 5 H_2O$, с промежуточной сушкой между пропитками при $\sim 50^\circ\text{C}$ и окончательной сушкой при 120°C в воздушном термостате. Для получения монолитных кварцоидных стекол (КС и ВКС) образцы ПС и ВПС нагревали в воздушной атмосфере в печи СНОЛ 6/10 от комнатной температуры до 850°C с изотермической выдержкой при этой температуре в течение 15 мин до схлопывания пор. В ходе термообработки ВПС в порах образовывалась микрокристаллическая фаза оксида Bi_2O_3 в результате термолиза $Bi(NO_3)_3$ [14]. С учетом полученных нами ранее данных, согласно которым содержание висмута в образцах ВПС (ВКС) из стекла НФФ-I после одностадийной (в течение 24 ч) пропитки составляет $\sim 2 \text{ мас. \%}$ (в пересчете на Bi_2O_3), и принимая во внимание, что при трехкратном увеличении

длительности пропитки содержание висмута в ВПС увеличивается в ~ 1.4 раза [16], сделано заключение, что содержание висмута в изученных образцах ВПС (ВКС) из стекла НФФ-I составляет не менее ~ 2.8 мас. % Bi_2O_3 .

Изучение усадки (относительного изменения линейных размеров $\Delta L/L_0$) образцов и вязкости η в процессе нагревания проводили в соответствии с процедурой [23] с помощью вертикального кварцевого вискозиметра-дилатометра КБ-1665 (Россия) с малым измерительным усилием (0.05Н) конструкции [24] с автоматической регистрацией экспериментальных кривых при скорости нагревания образца 3 К/мин от комнатной температуры до $\sim 850^\circ\text{C}$ (нагрузка на образец 5 г). Регулировку и измерение температуры T осуществляли с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Измерение вязкости проводили методом изгиба стержня в интервале $10^{11} - 10^{13}$ П при T в интервале ($650 - 850$) $^\circ\text{C}$. Погрешность определения вязкости не превышала ± 0.05 lg (η , П). Линейные зависимости логарифма вязкости от обратной температуры были построены с использованием метода наименьших квадратов и аппроксимацией по уравнению Френкеля аналогично процедуре [23].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При изучении усадки при нагревании образцов ПС из стекла НФФ-I, термообработанных при $T_{т.о.} = 120, 600, 650$ или 700°C , наблюдалась та же тенденция, которая характерна для усадки образцов ПС из базового НБС стекла [22, 23]. Повышение $T_{т.о.} \geq 600^\circ\text{C}$, которое сопровождается увеличением размера и уменьшением удельной поверхности пор ПС, приводит к тому, что усадка образцов, обусловленная началом процесса вязкого течения в кремнеземном каркасе ПС, начинается при более высоких температурах (рис. 1а). Это свидетельствует об увеличении вязкости каркаса и согласуется с основными положениями теории спекания стекол с низкой плотностью, включая пористые стекла, основанной на концепции Френкеля и развиваемой в работах Шерера (см. [27–31] и обзоры в них), согласно которым повышению вязкости, помимо указанного изменения параметров пор, способствует уменьшение количества поверхностных гидроксил-ионов, происходящее, как известно, при высокотемпературной обработке ПС [30–32].

Сопоставление с ранее полученными данными [23] показало, что усадка ПС из стекла НФФ-I (рис. 1а) начинается при температуре на $\sim 100^\circ\text{C}$ ниже, чем усадка ПС из стекла 8В-НТ ($D = 4$ нм) [20]. Это может быть обусловлено увеличением D пор и разрыхлением кремниевоборокислородного каркаса за счет образования групп $[\text{BO}_{3/2}\text{F}]^-$.

Введение соединений висмута в ПС практически не изменяет температуру начала изменения линейных размеров образцов при нагревании, но немного уменьшает величину $\Delta L/L_0$ (рис. 1б), что, согласно [26], может свидетельствовать о меньшей вязкости образцов ВПС по сравнению с ПС.

На рис. 2 приведены температурные зависимости вязкости (в режиме нагревания) кварцоидных стекол КС и ВКС из НБС стекла НФФ-I, легированного P_2O_5 и фторид-ионами, в зависимости от $T_{т.о.}$ исходного пористого стекла и в сравнении с данными [23] для образцов, полученных из базового НБС стекла 8В-НТ без указанных добавок.

При введении небольших добавок фосфора и фтора в НБС стекло вязкость полученных кварцоидных стекол снижается (рис. 2а, зависимости 1 и 3), что согласуется с данными, представленными на рис. 1а, и результатами, полученными ранее при исследовании образцов с меньшим размером поперечного сечения 2×2 мм² [22]. На рис. 2а видно, что значения температуры при одинаковых значениях вязкости $\eta = 10^{13}$ П (T_{13}) у образца КС на основе стекла 8В-НТ без добавок (зависимость 1) на $\sim 70 - 80^\circ\text{C}$ больше по сравнению со стеклом НФФ-I (зависимость 3).

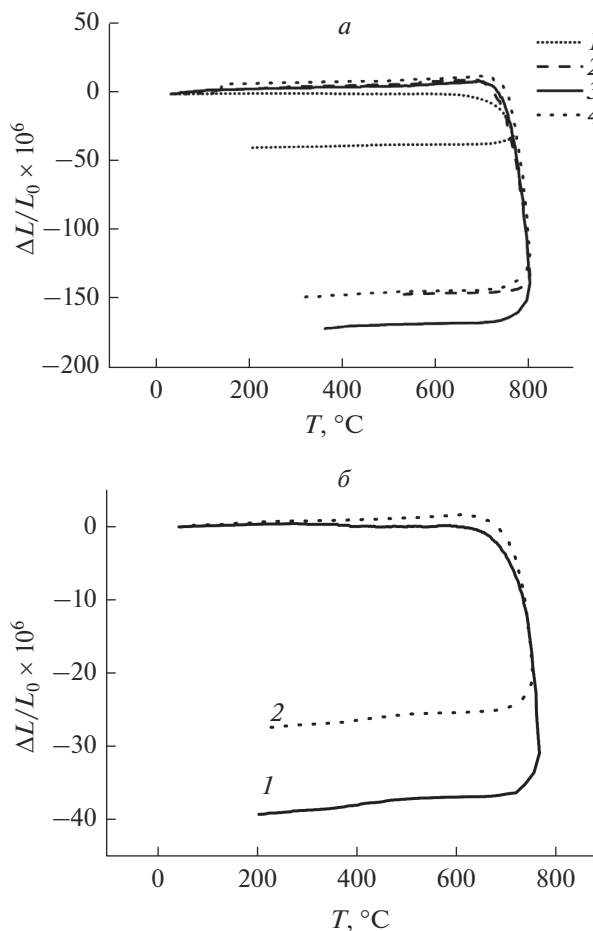


Рис. 1. Температурные зависимости относительного изменения линейных размеров ($\Delta L/L_0$) образцов ПС НФФ-I, термообработанных при разных температурах $T_{т.о.}$, °С: 120 (*a* – кривая 1; *b*), 600 (*a* – кривая 2), 650 (*a* – кривая 3) и 700 (*a* – кривая 4) до пропитки (*a*; *b* – кривая 1) и после пропитки (*b* – кривая 2) в растворе $Bi(NO_3)_3$.

При одном и том же составе двухфазного НБС стекла увеличение $T_{т.о.}$ образцов ПС (полученных соответственно из НБС стекол базового или легированного составов) в изученных интервалах (120–750)°С и (120–650)°С практически не влияет на вязкость монолитного КС, т.е. ПС, спеченного до схлопывания пор. Видно, что при увеличении $T_{т.о.}$ значения T_{13} изменяются в интервалах (763–759)°С и (680–677)°С соответственно (рис. 2*a, б*, зависимости 1, 3).

Влияние пропитки ПС в растворе нитрата висмута на вязкость кварцоидных стекол неоднозначно и зависит как от состава стекла, так и от температуры предварительной термообработки ПС (рис. 2*a, б*, зависимости 2 и 4). При более низкой $T_{т.о.} = 120$ °С (рис. 2*a*) введение висмута в ПС понижает вязкость ВКС на основе легированного НБС стекла (T_{13} уменьшается на 15–20°С) в отличие от стекла без добавок. При более высокой $T_{т.о.}$ ПС (рис. 2*б*) наблюдается противоположный результат: уменьшение

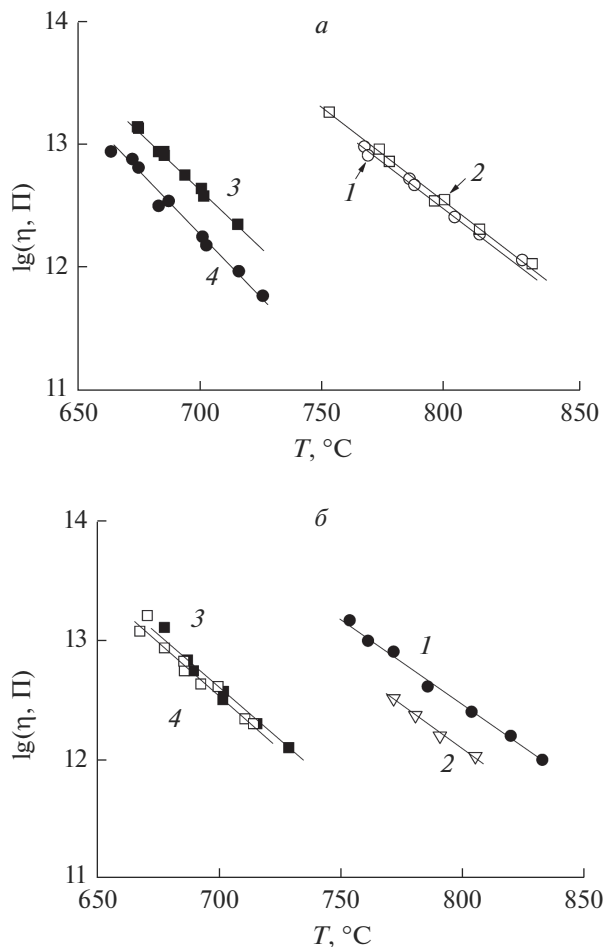


Рис. 2. Температурные зависимости логарифма вязкости $\lg(\eta, \Pi)$ (в режиме нагрева) кварцoidных стекол на основе ПС 8В-НТ (зависимости 1, 2) [24] и ПС НФФ-1 (зависимости 3, 4) до пропитки (зависимости 1, 3) и после пропитки (зависимости 2, 4) в растворе $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$. Температура термообработки ПС $T_{\text{т. о.}}$, °С: 120 (а), 650 (б – зависимости 3, 4), 750 (б – зависимости 1, 2).

вязкости ВКС из легированного НБС стекла незначительно (изменение T_{13} не превышает 5°C), тогда как в случае стекла 8В-НТ уменьшение значения T_{13} образцов ВКС составляет 10–15°C.

Для интерпретации полученных результатов требуется проведение дополнительных исследований, в ходе которых необходимо принимать во внимание положения актуальных до настоящего времени моделей спекания (вязкого течения) материалов с низкой плотностью, открытой пористостью и жесткими (неспекаемыми в ходе нагревания) включениями ([25–29] и обзоры в них).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы реологические свойства пористого стекла, полученного в результате выщелачивания двухфазного НБС стекла, легированного небольшими добавками оксида фосфора и фторид-ионов (~0.2 и ~0.5 мол. % соответственно), а также висмутсодержащих кварцоподобных стекол на его основе. Получены экспериментальные температурные зависимости усадки и вязкости образцов пористых стекол в ходе их нагревания от комнатной температуры до ~850°C в зависимости от их тепловой предыстории и пропитки в растворе нитрата висмута.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Firstov S.V., Alyshev S.V., Kharakhordin A.V., Riumkin K.E., Dianov E.M.* Laser-induced bleaching and thermo-stimulated recovery of luminescent centers in bismuth-doped optical fibers // *Optical Materials Express*. 2017. V. 7. № 9. P. 3422–3432.
2. *Ignatieva L.N., Marchenko Yu.V., Savchenko N.N., Merkulov E.B., Mirochnik A.G.* Bismuth containing fluorozirconate glasses doped with BiPO₄. A glass formation, structural, crystallization and luminescent properties // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2021. V. 152. P. 109979/1–109979/6.
3. *Pyntenkov A.A., Nishchev K.N., Kyashkin V.M., Tomilin O.B., Boyarkina O.V., Firstov S.V.* Near-infrared luminescent barium gallium-germanate glasses and glass-ceramics doped with bismuth // *J. Non-Crystalline Solids*. 2018. V. 480. P. 111–117.
4. *Романов А.Н., Хаула Е.В., Корчак В.Н.* Образование и оптические свойства ИК фотолюминесцентных центров в алюмофосфатном стекле, содержащем висмут // *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50. № 10. С. 910–916.
5. *Savelyev E.A., Butov O.V., Yapaskurt V.O., Golant K.M.* Near-Infrared Luminescence of Bismuth in Silica-Based Glasses with Different Additives // *Journal of Communications Technology and Electronics*. 2018. V. 63. № 12. P. 1458–1468.
6. *Yu P., Su L., Guo W., Xu J.* Broadband infrared luminescence in Bi-doped silicate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2017. V. 464. P. 34–38.
7. *Zhang Z., Cao J., Xue Y., Tan L., Xu S., Yang Z., Peng M.* Tunable luminescence from bismuth-doped phosphate laser glass by engineering photonic glass structure // *J. American Ceramic Society*. 2018. V. 101. № 5. P. 1916–1922.
8. *Song Z., Yang Z., Zhou D., Yin Z., Li C., Wang R., Shang J., Lou K., Xu Y., Yu X., Qiu J.* The effect of P₂O₅ on the ultra broadband near-infrared luminescence from bismuth-doped SiO₂–Al₂O₃–CaO glass // *J. Luminescence*. 2011. V. 131. P. 2593–2596.
9. *Saitoh A., Hayashi K., Hanzawa K., Ueda S., Kawachi S., Yamaura J.-i., Ide K., Kim J., Tricot G., Matsuishi S., Mitsui K., Shimizu T., Mori M., Hosono H., Hiramatsu H.* Origins of the coloration from structure and valence state of bismuth oxide glasses // *J. Non-Crystalline Solids*. 2021. V. 560. P. 120720/1–120720/14.
10. *Ehabey M.M., Rady K.E., Saad S.A., Higazy A.A.* Synthesis and characterization of bismuth phosphate nanoparticle in glass matrix // *J. Thermal Analysis Calorimetry*. 2017. V. 128. P. 755–764.
11. *Фирстова Е.Г., Буфетов И.А., Хопин В.Ф., Вельмискин В.В., Фирстов С.В., Буфетова Г.А., Нищев К.Н., Гурьянов А.Н., Дианов Е.М.* Люминесцентные свойства висмутовых активных ИК центров в стеклах на основе SiO₂ в спектральном диапазоне от УФ до ближнего ИК // *Квантовая электроника*. 2015. Т. 45. № 1. С. 59–65.
12. *Zhou S., Jiang N., Zhu B., Yang H., Ye S., Lakshminarayana G., Hao J., Qiu J.* Multifunctional Bismuth-Doped Nanoporous Silica Glass: From Blue-Green, Orange, Red, and White Light Sources to Ultra-Broadband Infrared Amplifiers // *Advanced Functional Materials*. 2008. V. 18. № 9. P. 1407–1413.
13. Пат. 2605711 Российская Федерация, МПК-2006.01 С 09 К 11/08, С 09 К 11/74, С 03 С 4/12; МПК-2011.01 В 82 Y 40/00. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцоподобного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / *Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.*; заявитель и патентообладатель Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. Заявка № 2015117713/05; заявл. 12.05.2015; опубл. 27.12.2016, Бюл. № 36. – 17 с.: ил.
14. *Втюрина Д.Н., Романов А.Н., Зараменских К.С., Васильева М.Н., Фаттахова З.Т., Трусов Л.А., Лойко П.А., Корчак В.Н.* ИК-люминесценция висмутсодержащих центров в материалах, полученных путем пропитки и термической обработки пористых стекол // *Химическая физика*. 2016. Т. 35. № 3. С. 26–30.
15. *Дианов Е.М., Янг Л., Исхакова Л.Д., Вельмискин В.В., Пластинин Е.А., Милович Ф.О., Машинский В.М., Фирстов С.В.* Использование нанопористых стекол для изготовления активных

- волоконных световодов, легированных висмутом с высокой концентрацией // Квантовая электроника. 2018. Т. 48. № 7. С. 658–661.
16. Гурсова М. А., Фирстов С. В., Антропова Т. В. Влияние концентрации висмута и тепловой обработки на свойства висмутсодержащих высококремнеземных стекол. II. Люминесцентные свойства // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 111–119.
 17. Iskhakova L.D., Mashinsky V.M., Milovich F.O., Velmiskin V.V., Plastinin E.A., Firstov S.V., Lukashova M.V., Somov P.A., Dianov E.M. Microstructure, composition, and luminescent properties of bismuth-doped porous glass and optical fiber preforms // J. Non-Crystalline Solids. 2019. V. 503–504. P. 28–35.
 18. Антропова Т. В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. “ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии”. Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. С. 117–137.
 19. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro- and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 190. P. 128–138.
 20. Antropova T.V., Volkova A.V., Petrov D.V., Stolyar S.V., Ermakova L.E., Sidorova M.P., Yakovlev E.B., Drozdova I.A. Effect of structure parameters and composition of high-silica porous glasses on their thermal and radiation resistant properties // Optica Applicata. 2005. V. 35. № 4. P. 717–723.
 21. Shilov A.L., Stolyar S.V., Stolyarova V.L., Ojovan M.I. The viscosity of $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ glasses and melts // Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology. Part A. 2019. V. 60. № 4. P. 105–110.
 22. Столяр С. В., Антропова Т. В., Петров Д. В., Анфимова И. Н. Вязкость и усадка пористых и кварцоидных стекол, получаемых на основе системы $\text{Na}_2\text{O--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Журн. прикладной химии. 2008. Т. 81. № 6. С. 935–938.
 23. Столяр С. В., Антропова Т. В., Гурсова М. А., Конон М. Ю., Анфимова И. Н., Куриленко Л. Н. Усадка висмутсодержащих пористых стекол в процессе спекания и вязкость кварцоидных стекол, полученных на их основе // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 41–48.
 24. Клюев В. П., Черноусов М. А. Автоматический кварцевый dilatometer с малым измерительным усилием // Тез. докл. III Всесоюзн. совещания. “Методы и приборы для точных dilatометрических исследований материалов в широком диапазоне температур”. Ленинград, 23–25 октября 1984 г. Л.: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1984. С. 53–54.
 25. Scherer G.W. Sintering of Low-Density Glasses: I. Theory // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 5–6. P. 236–239.
 26. Scherer G.W., Bachman D.L. Sintering of Low-Density Glasses: II. Experimental Study // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 5–6. P. 239–243.
 27. Scherer G.W. Sintering of Low-Density Glasses: III. Effect of a Distribution of Pore Sizes // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. № 5–6. P. 243–246.
 28. Scherer G.W. Viscous sintering of a bimodal pore-size distribution // J. Am. Ceram. Soc. 1984. V. 67. № 11. P. 709–715.
 29. Scherer G.W. Sintering with Rigid Inclusions // J. Am. Ceram. Soc. 1987. V. 70. № 10. P. 719–725.
 30. Elmer T.H. Sintering of Porous Glass // Am. Ceram. Soc. Bull. 1983. V. 62. № 4. P. 513–516.
 31. Ovechko V.S., Dmytruk A.M., Fursenko O.V., Lepeshkina T.P. Ellipsometry and spectroscopy of porous glass surfaces // Vacuum. 2001. V. 61. P. 123–128.
 32. Antropova T.V., Baran J., Gavrilko T., Gnatyuk I., Morawska-Kowal T., Melnik V., Puchkovska G., Vorobjev V. Interface interactions and optical properties of novel photonics nanocomposites consisting of porous glasses doped with organic luminophore molecules // Optica Applicata. 2005. V. 35. № 4. P. 725–733.