

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ, ВЯЗКОСТИ И ПЛОТНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $PbO-GeO_2$

О. К. ГЕОКЧЯН и К. А. КОСТАНЯН

Поступило 1 VII 1970

Приведены результаты исследования электропроводности, вязкости и плотности стекол системы $PbO-GeO_2$ в зависимости от состава и температуры. Данные сопоставлены с данными для стекол бинарных систем $PbO-B_2O_3$, $PbO-SiO_2$ и $PbO-P_2O_5$.

Отмечается влияние координационного изменения германия на свойства стекол системы $PbO-GeO_2$.

Рис. 5, табл. 1, библиографических ссылок 16.

Исследование свойств германатных стекол представляет практический и теоретический интерес.

Имеющиеся в литературе данные относятся к щелочно-германатным и щелочно-алюмо-германатным стеклам [1—5]. Работ, посвященных свинцово-германатным стеклам, сравнительно мало [6—9] и они в основном относятся к свойствам твердых стекол. Эта система интересна для выяснения роли GeO_2 в этих стеклах и сопоставления свойств этой системы со свойствами бинарных систем $PbO-SiO_2$, $PbO-B_2O_3$ и $PbO-P_2O_5$.

В настоящей работе приведены данные по исследованию электропроводности, вязкости и плотности стекол системы $PbO-GeO_2$.

Варка стекол производилась в лабораторной электропечи с силовыми нагревателями в платиновых тиглях из химически чистых и специально чистых материалов.

В таблице приведены составы сваренных стекол, значения их электропроводностей при 300 и 1200°, вязкостей и плотностей. Измерение электропроводности производилось методом, описанным в работе [10]. Для твердых стекол наши данные по электропроводности и плотности показывают хорошую сходимость с данными Евстропьева и Иванова [8] (кр. 2 рис. 2 и кр. 1 рис. 5).

Вязкость и плотность стекол в расплавленном состоянии были измерены по методу удерживаемого шара [11] в корундовых тиглях.

Для нескольких стекол были сняты ИКС на автоматическом спектрометре ИК-10 в области частот 1200—1400 $см^{-1}$. Образцы готовились вакуум-прессовкой стекол в бромистом калии.

Косвенным доказательством ионной природы проводимости стекол системы $PbO-GeO_2$ может служить тот факт, что на графике $E_{\Sigma} \rightarrow \lg \rho$ [12] данные стекла находятся в поле ионной проводимости.

Таблица 1

Значения $\lg \rho$, $\lg \eta$ и d для стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$

PbO, мол. %	300°	1200°	1100°		20°
	$\lg \rho$	$\lg \rho$	$\lg \eta$	$d, \text{г/см}^3$	$d, \text{г/см}^3$
5,0	10,6	2,68	—	—	—
10,0	10,9	2,10	—	—	4,29
15,0	11,0	1,54	—	—	4,63
20,0	10,8	1,30	1,32	4,59	5,00
25,0	10,3	1,00	0,88	4,96	5,43
30,0	10,0	0,79	0,88	5,30	5,69
33,3	9,6	0,75	0,70	5,47	5,91
40,0	9,0	0,68	0,68	5,74	6,25
50,0	8,3	0,50	0,66	—	6,80

* Второй компонент — GeO_2 .

На рисунке 1 сопоставлены кривые $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для стекол четырех бинарных систем с одинаковым содержанием PbO в мол. %. Данные для стекол системы $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ и $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ взяты из работы [13], для $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$ получены нами. Из рисунка видно, что зависимость $\lg \rho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ имеет вид вытянутой S-образной кривой. Кривые для систем $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ отличаются от других тем, что их высокотемпературный участок не строго прямолинейный, а обладает некоторой кривизной. Для расплавленного состояния электропроводность возрастает в следующем порядке:

$$x_{\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5} > x_{\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3} > x_{\text{PbO}-\text{GeO}_2} > x_{\text{PbO}-\text{SiO}_2}.$$

Для твердого состояния этот ряд имеет вид:

$$x_{\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5} > x_{\text{PbO}-\text{SiO}_2} > x_{\text{PbO}-\text{GeO}_2} > x_{\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3}.$$

Соотношение $E_{x_{\text{твр.}}} / E_{x_{\text{расп.}}}$ при одинаковом содержании PbO в стекле принимает следующие значения: для стекол системы $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3 \approx 3$, $\text{PbO}-\text{GeO}_2 \approx 2$ и $\text{PbO}-\text{SiO}_2 \approx 1,2-1,5$.

Как видно из рисунка 1, все кривые пересекаются в области высоковязкого состояния.

На рисунке 2 приведены изотерма $\lg \rho$ (кр. 2) и энергии активации электропроводности E_x (кр. 3) в зависимости от содержания окиси свинца для твердого состояния (при 300°), а на рисунке 3 сопоставлены изотермы $\lg \rho$ и энергии активации E_x для бинарных систем с различными стеклообразующими окислами в расплавленном состоянии (при 1000°).

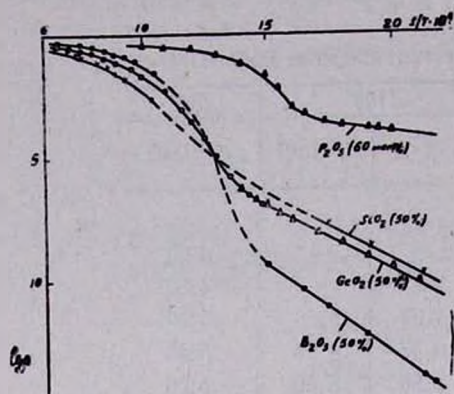


Рис. 1. Зависимость $\lg \rho - \frac{1}{T}$ в широком температурном интервале для некоторых стекол.

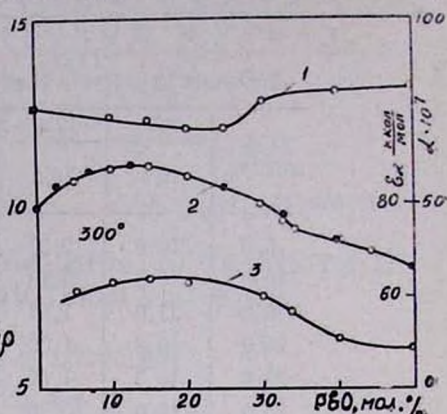


Рис. 2. Зависимость коэффициента термического расширения (кр. 1), электропроводности (кр. 2) и энергии активации (кр. 3) от содержания PbO в твердом состоянии. $\circ$ — данные авторов; $\bullet$ — данные [8].

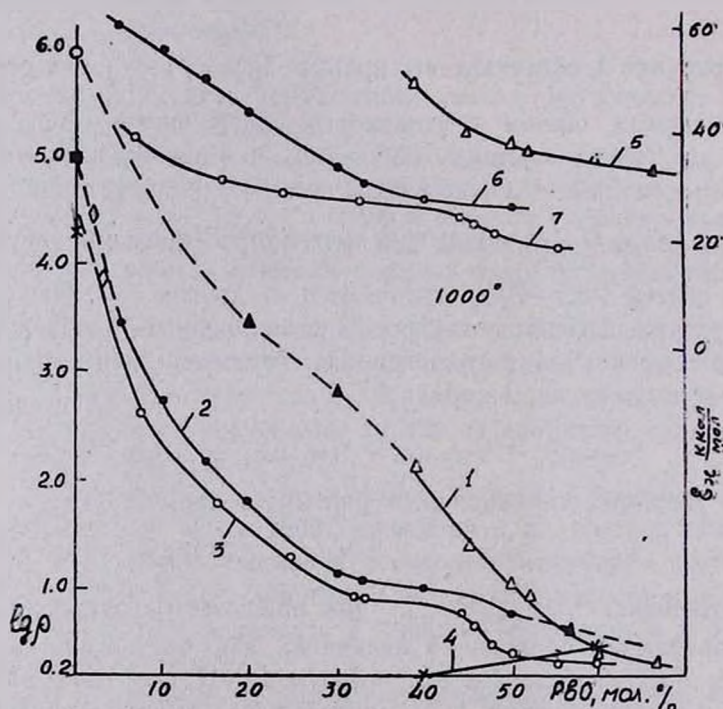


Рис. 3. Зависимость логарифма удельного сопротивления (кр. 1, 2, 3, 4) и энергии активации электропроводности (кр. 5, 6, 7) в расплавленном состоянии от содержания PbO . Значения $\lg \rho$: 1 — система $\text{PbO}-\text{SiO}_2$; 2 — $\text{PbO}-\text{GeO}_2$; 3 — $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$; 4 — $\text{PbO}-\text{P}_2\text{O}_5$. Значения E_a : 5 — $\text{PbO}-\text{SiO}_2$; 6 — $\text{PbO}-\text{GeO}_2$; 7 — $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$. $\circ$ $\bullet$ $\triangle$ — данные настоящей работы, $\blacktriangle$ — данные работы [14], $\blacksquare$ — данные работы [15], $\diamond$ — данные работы [10], $\times$ — данные работы [16].

Характер изменения электропроводности от содержания окиси свинца для твердых стекол сильно отличается от такового для расплавленного состояния. В твердых стеклах введение PbO до 20 мол. % приводит к некоторому уменьшению электропроводности, а свыше 20 мол. % PbO — к увеличению. На изотермах $\lg \gamma$ для твердого состояния на участке 34 мол. % PbO наблюдается скачкообразное изменение электропроводности. Такое изменение проводимости было наблюденно также Евстропьевым и Ивановым [8]. Из рисунка 3 видно, что в расплавленных стеклах введение первых же порций PbO во всех стеклах приводит к сильному снижению их сопротивления. Самыми высокими значениями электропроводности обладают свинцово-фосфатные, затем свинцово-боратные, свинцово-германатные и свинцово-силикатные стекла (рис. 3). Отмеченный порядок сохраняется примерно до 50 мол. % PbO , выше этого количества кривые пересекаются и отмеченный порядок изменения электропроводности меняется. Интересно отметить, что кривые зависимости энергии активации E_k от содержания PbO имеют симбатный ход с кривыми $\lg \gamma = f(\text{PbO})$ для твердого (рис. 2, кр. 3) и расплавленного состояний (рис. 3, кр. 5, 6, 7).

Интересно отметить также, что при частичной кристаллизации стекол, содержащих 5, 10, 15 мол. % PbO , вблизи температур $920-980^\circ$ (в зависимости от содержания PbO) наблюдается повышение проводимости, связанное, по-видимому, с выпадением кристаллического GeO_2 и обогащением оставшейся стеклофазы окисью свинца.

Наблюдается резкое изменение вязкости при содержании 30—40 мол. % PbO (кр. 2, рис. 4). Минимум на изотерме наблюдается вблизи области составов эвтектической смеси на диаграмме состояния системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ [6]. Из рисунка 4 видно, что значения $\lg \eta$ расплавленных стекол снижаются в ряду $\lg \eta_{\text{PbO}-\text{SiO}_2} > \lg \eta_{\text{PbO}-\text{GeO}_2} > \lg \eta_{\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3}$ и что изокомы вязкости системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ и $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ имеют сходный ход, а $\text{PbO}-\text{SiO}_2$ резко снижаются в виде прямой [4]. Вблизи составов 40 мол. % PbO для стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ наблюдается минимум на изотерме при 1000° . Увеличение количества PbO более 45 мол. % приводит к уменьшению вязкости стекол.

Из рисунка 5 и таблицы 2 видно, что для стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ в твердом (кр. 1) и расплавленном (кр. 7) состояниях при увеличении содержания PbO плотность увеличивается. Как в случае электропроводности и вязкости, в области содержания PbO 30—40 мол. % излом кривых плотностей, наблюдаемый при твердом состоянии, в расплавленном выражен слабее.

Приведенные на рисунке 5 данные по плотности отмеченных систем для твердых и расплавленных стекол подтверждают, что

$$d_{\text{PbO}-\text{GeO}_2} > d_{\text{PbO}-\text{SiO}_2} > d_{\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3}.$$

На основе значений плотностей расплавленных стекол системы $\text{PbO}-\text{GeO}_2$ нами были рассчитаны молярные объемы стекол и концент-

рации кислородных анионов в этих стеклах в зависимости от содержания PbO при 1000° (кр. 8 рис. 5).

Как видим, при добавке PbO до 35 мол. % в стеклах системы $PbO-GeO_2$ наблюдается уменьшение мольного объема. В этой же области составов наблюдается увеличение концентрации кислородных анионов.

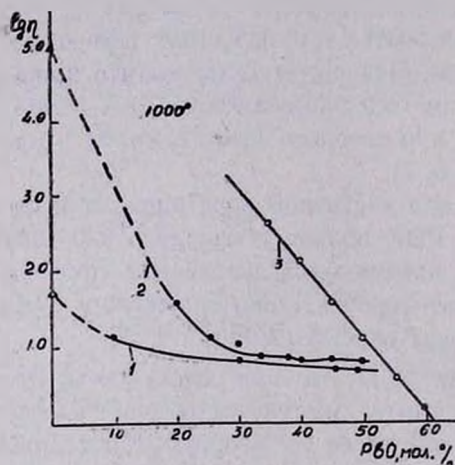


Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости от содержания PbO для стекл системы $PbO-B_2O_3$ (кр. 1), $PbO-GeO_2$ (кр. 2) и $PbO-SiO_2$ (кр. 3) в расплавленном состоянии. ● — данные авторов; ○ — данные [14]; △ — данные [16].

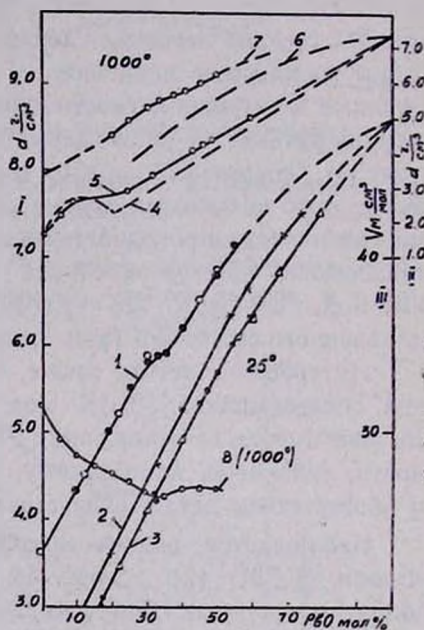


Рис. 5. Зависимость плотности стекол в твердом (кр. 1, 2, 3) и расплавленном (кр. 4, 5, 6, 7) состояниях от содержания PbO . При 20° : 1 — $PbO-GeO_2$; 2 — $PbO-SiO_2$; 3 — $PbO-B_2O_3$; при 1000° : 4 — $PbO-B_2O_3$ [17]; 5 — $PbO-B_2O_3$; 6 — $PbO-SiO_2$ [17]; 7 — $PbO-GeO_2$.

При увеличении содержания PbO до 25 мол. % коэффициенты линейного расширения уменьшаются, а дальнейшее прибавление PbO приводит к их некоторому увеличению (рис. 2, кр. 1). В участке 25—35 мол. % PbO наблюдается их скачкообразное изменение.

Обобщая все данные для системы $PbO-GeO_2$, можно сказать, что все отмеченные свойства претерпевают своеобразное изменение вблизи состава с содержанием до 35 мол. % PbO .

Отмеченное аномальное поведение этой системы, по-видимому, можно связать с координационным изменением германия типа $GeO_4 \rightleftharpoons GeO_6$. О возможных координационных изменениях в германатных стеклах свидетельствуют и данные работ [1—4, 7].

Снижение электропроводности твердых стекол системы $PbO-GeO_2$ при добавке PbO объясняется тем, что введение первых порций PbO

приводит к образованию отрицательно заряженных структурных узлов и общему уплотнению германий-кислородной решетки за счет изменения координационного числа германия. Как отмечается в работе [2], только при концентрациях PbO , при которых становится возможным контакт полярных структурных узлов, начинается возрастание электропроводности. Этот участок для исследованных нами стекол соответствует составам, содержащим примерно 20 мол. % PbO (рис 2, кр. 2). При малых содержаниях PbO для механизма проводимости твердых стекол большую роль играет, по-видимому, и фактор подвижности; ионы свинца, находясь в более плотной упаковке, обладают меньшей подвижностью, что приводит к уменьшению проводимости. Если в твердом состоянии переход $GeO_4 \rightarrow GeO_6$ введением PbO приводит к общему уплотнению структуры и снижению подвижности ионов свинца, то с переходом в расплавленное состояние такие узлы становятся причиной первичного разрыхления решетки, распадаясь на малоподвижные анионы и катионы свинца. Этим и можно объяснить повышение проводимости исследуемых расплавов с повышением содержания окиси свинца.

Уменьшение мольного объема, увеличение концентрации кислородных анионов и уменьшение коэффициента линейного расширения тоже подтверждает координационное изменение германия в исследованных стеклах. Прямым доказательством этого могут служить данные ИК и ЭПР спектроскопии [7].

Наши данные по ИК спектроскопии стекол системы $PbO-GeO_2$ показали, что основная полоса поглощения по мере увеличения содержания PbO перемещается в сторону низких частот на величину порядка $100-120 \text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о координационном изменении германия в стекле [5, 7].

Таким образом, полученные в настоящей работе данные показывают, что координационные изменения германия в свинцово-германатных стеклах могут оказать значительное влияние на их физико-химические свойства.

$PbO-GeO_2$ սիստեմի ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱԶԱՂՈՐԴԱԿԱՆՈՒԹՅԱՆ,
ՄԱԾՈՒՑԻԿՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԽՏՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ

Օ. Ղ. ԳՅՈՎԶՅԱՆ և Կ. Ա. ԿՈՍՏԱՆՅԱՆ

Ա. Մ. Գ. Ն. Փ. Ն. Ի. Մ.

Ուսումնասիրված են $PbO-GeO_2$ սիստեմի ապակիների էլեկտրահաղորդականությունը, մածուցիկությունը, խտությունը և մի քանի այլ ֆիզիկա-քիմիական հատկությունները, կախված ապակու բաղադրությունից և շերմաստիճանից:

Ստացված տվյալները համեմատված են գրականության մեջ եղած $PbO-B_2O_3$, $PbO-SiO_2$ և $PbO-P_2O_5$ իրկակի սիստեմների ապակիների

հատկությունների հետ: Ցույց է տրված, որ 30—40 մոլ. % PbO պարունակող բաղադրությունների դեպքում նկատվում է հատկություն—բաղադրություն կորերի ընթացքի շեղում, կամ էքստրեմալ կետեր: Կորերի նշված անոմալ ընթացքները բացատրված են տվյալ ապակիներում դոլուրություն ունեցող գերմանիումի կոորդինացիոն թվի փոփոխմամբ: Կոորդինացիոն թվի փոփոխությունը հաստատված է նաև ինֆրակարմիր սպեկտրասկոպիկ և մոլալին փափայլների ու թթվածնի իոնների կոնցենտրացիայի մասին եղած օժանդակ տվյալներով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. K. Murthy, B. Scroggle, Phys. Chem. of Glasses, 6, 5 (1965).
2. А. О. Иванов, К. С. Евстропьев, ДАН СССР, 145, 797 (1962).
3. E. F. Riebling, J. Chem. Phys., 39, 3022 (1963).
4. E. F. Riebling, S. Cabellnlex, J. Electrochem. Soc., 112, 882 (1965).
5. M. K. Murthy, E. M. Kirby, J. Phys. Chem. of Glasses, 5, 5 (1964).
6. B. Phillips, M. G. Scroger, J. Am. Ceram. Soc., 48, 8 (1965).
7. К. С. Евстропьев, Ю. С. Крупкин, Д. Т. Галимов, А. М. Шемяков, Н. В. Иконичкин, ДАН СССР, 188, 1104 (1969).
8. К. С. Евстропьев, А. О. Иванов, Оптико-механическая промышленность, № 9, 1 (1959).
9. Е. И. Сперанская, Изв. АН СССР. ОХН, 1959, 162.
10. К. А. Костанян, Докт. дисс., Ереван, 1968.
11. Р. С. Сарингюлян, К. А. Костанян, Арм. хим. ж., 22, 11 (1969).
12. И. Н. Зарцалова, Е. А. Файнберг, Л. А. Гречаник, Электрические свойства и строение стекол, Изд. «Химия», Москва—Ленинград, 1964, стр. 30.
13. К. А. Костанян, О. К. Геокчян, Арм. хим. ж., 21, 3 (1968).
14. А. С. Коновалов, К. С. Евстропьев, ЖФХ, 15, 109, (1944).
15. Kurjlan, Douglas, J. Chem. Phys., 39, 1889 (1953).
16. E. F. Riebling, J. Am. Ceram. Soc., 49, 19 (1966).
17. J. O. Boskrls, G. M. Mellors, J. Phys. Chem., 60, 1321 (1956).