

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКЛОЛ В СИСТЕМЕ PbV_2O_4 — $PbGeO_3$ — PbF_2

С. А. ГРИГОРЬЯН, Н. Б. КНЯЗЯН и В. Д. ХАЛИЛЕВ

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 20 I 1987

Исследованы стеклообразование и кристаллизационная способность стекол. Изучены концентрационные зависимости t_d , $\Delta t_{кр}$, d , α , t_d , n_D , R стекол. Проведен дифференциально-термический, рентгенофазовый, ИК спектроскопический анализы стекол и продуктов их кристаллизации. На основе полученных данных сделан вывод о характере влияния фторида свинца на свойства и структуру боргерманатных стекол.

Рис. 4, табл. 2, библиографические ссылки 9.

С целью изучения структуры стекол, полученных суперпозицией двух стеклообразователей, выявления характера влияния фторида свинца на боргерманатную матрицу, а также в качестве основы для получения новых практических материалов, объектом исследования выбрана система PbV_2O_4 — $PbGeO_3$ — PbF_2 , поскольку свинецсодержащие стекла являются наиболее технологичной основой для создания легкоплавких стекол [1].

На возможность введения PbF_2 в свинцовоборатные и -германатные стекла было указано в работах [2, 3] и показано, что при содержании в стекле 10—20 мол. % Al_2O_3 возможно введение в стекло максимального количества PbF_2 (до 80 мол. %), с учетом чего принято решение синтезировать стекла в корунде на воздухе по обычной методике при 700—1100° в течение 0,5—1 ч. Содержание Al_2O_3 в стекле по анализу составляло от 2 до 20 мол. % в зависимости от состава стекла. Количество Al_2O_3 , перешедшего в стекло из материала варочного сосуда, тем больше, чем выше содержание в нем фторида свинца.

В качестве исходных реактивов применялись материалы марок «х. ч.» и «ос. ч.». Стеклообразование определялось визуально отливкой стекла на холодную металлическую плиту. Термограммы стекол снимались на дериватографе Q—1500 системы «Паулик-Паулик-Эрдей», дилатометрические характеристики—на дилатометре ДКВ—4А, ИК спектры поглощения—по порошковой технологии на спектрометре R—20 в диапазоне 400—1500 $см^{-1}$. Дифрактограммы продуктов кристаллизации стекол снимались на «ДРОН-1,5» с использованием CuK_{α} -излучения и Ni фильтра. Для уменьшения потерь при стеклообразовании компоненты PbO , V_2O_5 , GeO_2 вводились в виде PbV_2O_4 и $PbGeO_3$.

Свойства стекол изучались по разрезам: псевдобинарному PbV_2O_4 — $PbGeO_3$ (разрез 1) и с соотношением компонентов PbV_2O_4 / $PbGeO_3$ =1 и 1/3 (соответственно разрезы 2 и 3).

Область стеклообразования в системе достаточно широка (рис. 1). Концентрация вводимого PbF_2 достигает в системах $PbV_2O_6-PbF_2$ и $PbGeO_3-PbF_2$ 85 и 80 мол. %, соответственно. Совместное присутствие двух стеклообразователей в значительной степени способствует расширению области стеклообразования. Результаты проведенных дифференциально-термического и рентгенофазового анализов (рис. 2, табл. 1)

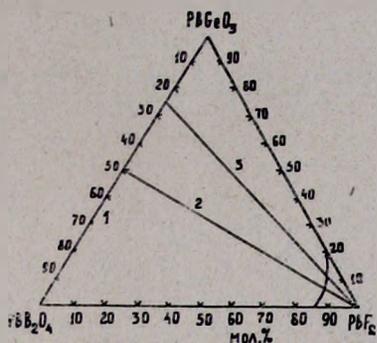


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $PbV_2O_6-PbGeO_3-PbF_2$.

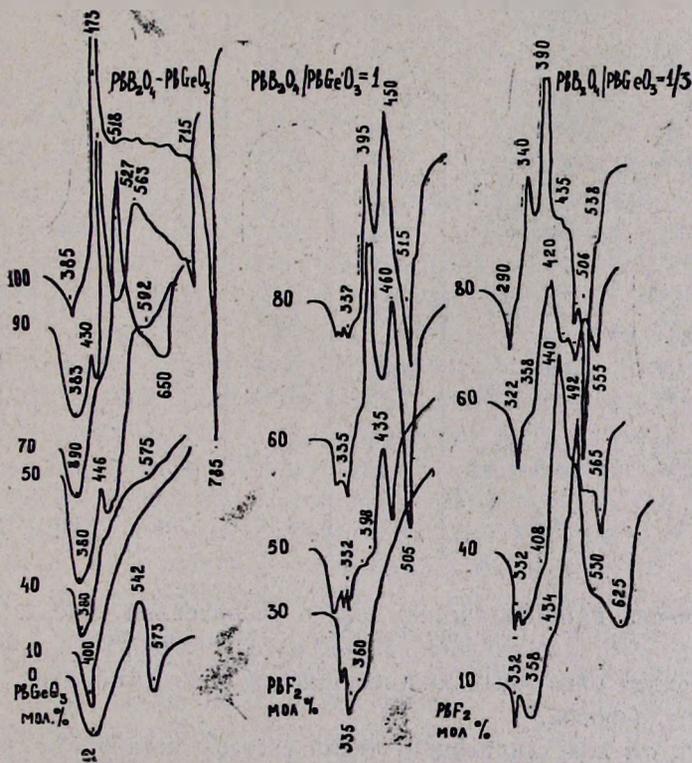


Рис. 2. Термограммы стекол системы по разрезам 1, 2, 3.

показали, что стекла псевдобинарного разреза $PbV_2O_6-PbGeO_3$, содержащие до 50 мол. % $PbGeO_3$, не кристаллизуются при выдержке в градиентной печи в течение 24 ч. Стекла разрезов 2 и 3, концентрация PbF_2 в которых не превышает 40 мол. %, отличаются низкой склонно-

стью к кристаллизации (не кристаллизуются в течение 8 ч). С увеличением содержания в стекле PbF_2 происходит усиление кристаллизационной способности по всем фторсодержащим разрезам. Одновременно увеличивается число экзотермических эффектов на термограммах, связанных с ростом числа выпадающих кристаллических фаз, и подтверждается результатами рентгенофазового анализа продуктов кристаллизации стекол.

Таблица 1

Кристаллические фазы, обнаруженные в продуктах термообработки стекол

Состав по синтезу, мол. %	Крист. фазы	$d, \text{Å}$			J		
PbGeO ₃ — 70 PbV ₂ O ₄ — 30	β -PbV ₂ O ₄ PbGeO ₃	3,31	3,17	2,86	100	45	70
		3,42	2,92	2,78	100	45	55
PbGeO ₃ — 90 PbV ₂ O ₄ — 10	PbGeO ₃	3,41	2,90	2,78	100	50	60
PbGeO ₃ — 100	PbGeO ₃ PbGe ₂ O ₅ Pb ₃ Ge ₂ O ₇	3,41	2,85	2,78	100	50	80
		2,72	3,11	2,97	45	50	60
		2,97	2,93	2,08	60	40	40
PbGeO ₃ — 25 PbV ₂ O ₄ — 25 PbF ₂ — 50	β -Pb ₂ V ₂ O ₅ Pb ₂ OF ₂	2,90	3,03	3,14	60	80	70
		3,04	5,50	3,39	100	40	30
		3,35	2,90	2,06	40	60	20
PbGeO ₃ — 20 PbV ₂ O ₄ — 20 PbF ₂ — 60	Pb ₄ GeO ₆ α -PbF ₂ PbO ₂	3,04	3,19	3,13	100	65	60
		3,28	3,04	3,21	100	100	65
		3,57	2,76	1,89	40	30	40
PbGeO ₃ — 10 PbV ₂ O ₄ — 10 PbF ₂ — 80	α -PbF ₂ α -PbO ₂ Pb ₄ GeO ₆	3,28	3,07	3,22	100	50	55
		3,51	2,78	1,87	100	35	30
		3,06	3,22	3,12	50	50	100
PbGeO ₃ — 67,5 PbV ₂ O ₄ — 22,5 PbF ₂ — 10	PbGeO ₃ β -PbV ₂ O ₄	3,41	3,92	2,78	100	45	50
		3,33	3,17	2,83	80	50	80
PbGeO ₃ — 45 PbV ₂ O ₄ — 15 PbF ₂ — 40	Pb ₂ GeO ₄ Pb ₂ OF ₂	2,91	3,02	3,11	100	80	80
		3,29	2,86	2,03	90	90	30
PbGeO ₃ — 30 PbV ₂ O ₄ — 10 PbF ₂ — 60	α -PbF ₂ Pb ₂ GeO ₄	3,25	3,05	3,20	100	90	70
		2,91	3,05	3,12	80	90	70
PbGeO ₃ — 15 PbV ₂ O ₄ — 5 PbF ₂ — 80	Pb ₂ GeO ₄ PbO · PbF ₂	2,92	3,06	3,13	40	60	55
		3,28	2,87	2,03	100	55	30
PbV ₂ O ₄ — 100	β -PbV ₂ O ₄	3,32	3,21	2,85	100	90	95

Рост числа кристаллических фаз с увеличением содержания фторида свинца в стекле свидетельствует о сосуществовании в многофторидных стеклах различных многосвинцовых, многофторидных, оксифторидных группировок.

Продуктом кристаллизации стекла состава метабората свинца является β -PbV₂O₄. Нарастание в стекле концентрации PbGeO₃ до 50 мол. % приводит к получению практически не кристаллизующихся стекол, что проявляется на термограммах. Дальнейшее введение PbGeO₃ сопровождается возрастанием тугоплавкости стекол ($t_{\text{ж}}$ 570÷785°) и температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$ 160÷÷365°) (рис. 3), в пределах которого кристаллизуются две фазы

β - PbV_2O_4 и PbGeO_3 . В продуктах термообработки стекла состава метагерманата свинца нами обнаружены, помимо основной фазы PbGeO_3 , еще два соединения, идентифицированных как PbGe_2O_5 и $\text{Pb}_3\text{Ge}_2\text{O}_7$.

Введение в стекло PbF_2 (разрез 2) приводит к общему снижению температуры ликвидуса и уменьшению температурного интервала кристаллизации. Минимальные значения этих характеристик достигаются при содержании в стекле 40 мол. % PbF_2 , а продуктами кристаллизации являются Pb_2GeO_4 , β - $\text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_5$ и $\text{PbO} \cdot \text{PbF}_2$. При дальнейшем увеличении в стекле концентрации PbF_2 тл и $\Delta t_{\text{кр}}$ несколько увеличиваются, а продуктами термообработки являются Pb_4GeO_6 , α - PbF_2 и α - PbO_2 .

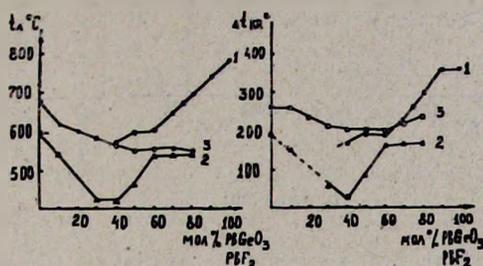


Рис. 3. Изменение температуры ликвидуса (t_L) и температурного интервала кристаллизации ($\Delta t_{\text{кр}}$) стекол системы по разрезам 1, 2, 3.

По разрезу 3 введение PbF_2 до 40 мол. % сопровождается монотонным снижением тугоплавкости и $\Delta t_{\text{кр}}$. Дальнейшее нарастание в стекле концентрации PbF_2 приводит к росту температурного интервала кристаллизации. При содержании в стекле 10 мол. % PbF_2 продуктами кристаллизации являются PbGeO_3 и β - PbV_2O_4 . В продуктах термообработки стекол, содержащих до 80 мол. % PbF_2 , образуются Pb_2GeO_4 , α - PbF_2 и $\text{PbO} \cdot \text{PbF}_2$. Повышение концентрации фторида свинца в расплаве свыше 80 мол. % приводит к прекращению стеклообразования.

На ИК спектрах поглощения псевдобинарной системы PbV_2O_4 — PbGeO_3 (рис. 4) четко прослеживается наличие полос поглощения, принадлежащих валентным колебаниям связей В—О в треугольниках VO_3 (1400 — 1200 см^{-1}) и тетраэдрах VO_4 (1100 — 900 см^{-1}) и деформационным колебаниям связей В—О в группах VO_3 и VO_4 (700 — 400 см^{-1}), а также полос в областях 730 и 550 см^{-1} , связываемых с проявлением валентных и деформационных колебаний связей в тетраэдрах GeO_4 полигерманатных фрагментов стекла [5]. С увеличением в стекле концентрации PbGeO_3 соотношение интенсивностей полос, соответствующих колебаниям связей в VO_3 (1400 — 1200 см^{-1}) и VO_4 (1100 — 900 см^{-1}) группах, не меняется; одновременно наблюдается усиление полосы поглощения в области 700 — 900 см^{-1} , отвечающей колебаниям связей Ge—O в GeO_4 тетраэдрах. Смещение полос поглощения в сторону более низких частот связано, вероятно, с возможностью возникновения промежуточных связей В—О—Ge между тетраэдрами VO_4 и GeO_4 в результате воздействия германия на колебания связей В—О в группах VO_4 , колебания которых в интервале частот 1100 — 900 см^{-1} будут

накладываться на колебания связей В—О—Ge. Дальнейшее увеличение концентрации PbGeO_3 приводит к возрастанию интенсивности полосы 730 см^{-1} и исчезновению поглощения $730\text{—}760 \text{ см}^{-1}$. Наряду с этим усиливается интенсивность полосы 1170 см^{-1} и уменьшается поглощение у 1030 см^{-1} , связанное с колебаниями связей В—О в тетраэдрах VO_4 и связей В—О—Ge в тетраэдрах VO_4 и GeO_4 .

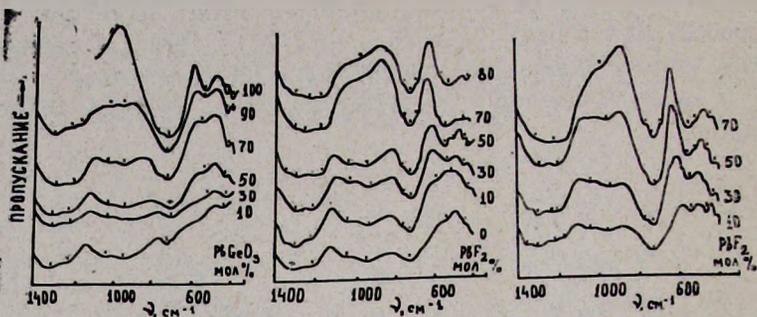


Рис. 4. ИК спектры поглощения стекол системы $\text{PbV}_3\text{O}_4\text{—PbGeO}_3\text{—PbF}_2$ по разрезам 1, 2, 3.

Введение в состав стекла PbF_2 по разрезам 2 и 3 (рис. 4) приводит к изменению поглощения в интервале длин волн $1100\text{—}800 \text{ см}^{-1}$: уменьшается общая интенсивность полос, исчезают полосы поглощения в области 1030 и $700\text{—}400 \text{ см}^{-1}$, приписываемые колебаниям связей В—О—В в VO_4 тетраэдрах, что служит доказательством уменьшения количества тетраэдров VO_4 в стекле за счет образования VO_3 треугольников. Координационные переходы $\text{VO}_4 \rightarrow \text{VO}_3$ происходят во всем интервале вводимого PbF_2 , что коррелирует с результатами ИК спектроскопического исследования стекол системы $\text{ZnV}_2\text{O}_4\text{—PbF}_2$ [6]. Наряду с этим введение PbF_2 сопровождается усилением интенсивности полосы в области $700\text{—}800 \text{ см}^{-1}$, отвечающей колебаниям связей Ge—O в GeO_4 тетраэдрах, т. е. приводит к деполимеризации цепочечных дюртоструктурных группировок Ge_2O_7 и образованию более коротких цепочек [2]. Дальнейшее нарастание в стекле содержания PbF_2 приводит к последующему увеличению короткоцепных мотивов, состоящих из треугольника VO_3 и тетраэдров GeO_4 , и образованию фторидных, оксифторидных структурных единиц типа $[\text{Pb}(\text{O},\text{F})_4]$, а также, возможно, и групп типа $[\text{Al}(\text{O},\text{F})_4]$. Нарастание в стекле количества фторидных и оксифторидных группировок сопровождается усилением приписываемой им полосы поглощения в области $600\text{—}400 \text{ см}^{-1}$. Данные группировки способствуют образованию непрерывного каркаса стекла и, тем самым, расширению области стеклообразования вплоть до 85 мол. % вводимого фторида. Предположение об образовании во многофторидных стеклах многофторидных и оксифторидных структурных групп подтверждается результатами РФА, указывающими на наличие в закристаллизованных стеклах наряду с Pb_2GeO_4 также $\alpha\text{-PbF}_2$ и $\text{PbO} \cdot \text{PbF}_2$.

Отмеченные закономерности структурных изменений, происходящих в стекле с введением фторида свинца, сказываются на зависимостях свойств исследованных стекол от состава, приведенных в табл. 2.

Таблица 2

Рефрактометрические и дилатометрические характеристики стекол

Состав стекла по синтезу, мол. %			n_D	d , г/см ³	R , см ³ /моль	$\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	t_g , °C
PbV ₂ O ₄	PbGeO ₃	PbF ₂					
Р а з р е з 1							
100	—	—	1,905	5,564	12,29	90,5	330
90	10	—	1,914	5,812	12,07	87,3	337
80	20	—	1,923	5,903	12,08	92,7	335
70	30	—	1,932	6,047	12,08	93,0	340
60	40	—	1,941	6,149	11,99	87,7	343
50	50	—	1,950	6,309	11,88	90,2	341
40	60	—	1,959	6,326	12,05	87,0	340
30	70	—	1,968	6,382	12,16	85,8	343
20	80	—	1,977	6,530	12,09	86,2	341
10	90	—	1,986	6,662	12,06	85,3	345
—	100	—	2,000	6,689	12,24	84,5	353
Р а з р е з 2							
45	45	10	1,970	6,266	12,48	101,2	326
40	40	20	1,994	6,344	12,93	104,1	311
35	35	30	2,021	6,406	13,52	115,2	312
30	30	40	2,050	6,507	14,09	123,4	300
25	25	50	2,083	6,660	14,27	139,2	253
20	20	40	2,121	6,788	15,20	140,0	225
15	15	70	2,165	6,955	16,16	146,8	220
10	10	80	2,217	6,983	17,45	147,3	216
Р а з р е з 3							
22,5	67,5	10	1,992	6,629	12,32	105,9	314
20,0	60,0	20	2,014	6,685	12,62	113,0	316
17,5	52,5	30	2,037	6,745	13,01	117,7	298
15,0	45,0	40	2,060	6,716	13,60	124,1	274
12,5	37,5	50	2,090	6,945	14,25	126,2	273
10,0	30,0	60	2,130	7,045	15,09	133,5	249
7,5	22,5	70	2,176	7,120	16,02	135,5	230
5,0	15,0	80	2,224	7,168	17,19	139,2	226

В псевдобинарной системе PbV₂O₄—PbGeO₃ по мере увеличения концентрации PbGeO₃ в стекле наблюдается монотонное возрастание

n_D (1,89—2,00) и плотности (6,5—7,2 г/см³), снижение ТКЛР (α (92—85) 10^{-7} град⁻¹, а значения мольной рефракции при этом практически не меняются. Поскольку ИК спектроскопический анализ показал, что при введении в боратное стекло метагерманата свинца (разрез 1) не происходит изменения соотношения интенсивностей полос поглощения, соответствующих колебаниям связей в VO_3 и VO_4 группировках, но усиливается интенсивность полосы поглощения, отвечающей колебаниям связей Ge—O в GeO_4 тетраэдрах (730 см⁻¹), то возрастание плотности и показателя преломления, а также незначительное снижение значений ТКЛР стекол можно объяснить нарастанием в стекле содержания более тяжелой составляющей GeO_2 , а также близостью структурных параметров свинцовоборатных и -германатных мотивов.

Введение в состав стекла фторида свинца и нарастание его концентрации (разрезы 2 и 3) приводит к увеличению содержания в стекле слабополяризованного иона фтора, ослаблению связей в каркасе стекла, в результате чего наблюдается более резкий характер изменения n_D (1,95—1,84), R (12—16 см³), а также d (6,25—7,18 г/см³) и t_g (320—216°). Более резкое изменение значений свойств стекол по разрезам 2 и 3 после 40 мол.% вводимого PbF_2 связано с переходом во многосвинцовую область составов стекол, в структуре которых преобладают свинецсодержащие группировки с низкой энергией колебания связей.

Таким образом, на основе анализа проведенных исследований можно сделать вывод о том, что фторид свинца в системе PbV_2O_4 — $PbGeO_3$ — PbF_2 воздействует как на боратную, так и на германатную составляющие структуры стекла, способствуя деполимеризации каркаса и образованию короткоцепных мотивов их группировок типа VO_3 , VO_4 , GeO_4 , а также фторидных и оксифторидных структурных единиц типа $[Pb(O,F)_4]$, $[Al(OF)_4]$, которые в значительной степени способствуют стеклообразованию. Предполагается, что алюминия, переходящего в расплав из материала варочного сосуда, оказывается достаточно (для многофторидных составов стекол) для участия его в стеклообразовании [8].

Отмеченные закономерности изменений в структуре стекла, наблюдаемые с возрастанием содержания вводимых $PbGeO_3$ и PbF_2 , находят свое отражение на концентрационных зависимостях их физико-химических свойств. Стекла легкоплавкие, отличаются высокими значениями показателя преломления и позволяют варьировать ТКЛР в широких пределах.

PbV_2O_4 — $PbGeO_3$ — PbF_2 ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ՀԱՏՎՈՒՅՈՒՆՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ս. Ա. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ, Ն. Բ. ԿՆՅԱԶՅԱՆ և Վ. Դ. ԿԱԼԻԿ

Հետազոտված է ապակեգոյացումը և ապակիների բյուրեղացման ընդունակությունը: Ուսումնասիրված են ապակիների t_g , $\Delta t_{кр}$, α , d , t_d , n_D , R կոնցենտրացիոն կախվածությունները: Կատարված են ապակիների և նրանց

բյուրեղացման արդյունքների դիֆերենցիալ-թերմիկ, ռենտգենաֆազային և իկ սպեկտրոսկոպիական անալիզները: Ստացված տվյալների հիման վրա արված է եզրակացություն բորգերմանատային ապակիների հատկությունների վրա կապարի ֆտորիդի ազդեցության բնույթի մասին:

A STUDY OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF GLASSES IN $\text{RbB}_2\text{O}_4\text{—PbGeO}_3\text{—PbF}_2$ SYSTEM

S. A. GRIGORIAN, N. B. KNYAZIAN and V. D. KHALILEV

The glass formation and crystallization tendencies in $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{—PbGeO}_3\text{—PbF}_2$ system have been studied. The concentration dependences of t_e , Δt_{cr} , d , α , tg , n_D , R of glasses have been studied. The differential-thermic X-ray. IR-spectral analysis of glasses and their crystallization products as well have been carried out. On the basis of data obtained the conclusion about the nature of lead fluoride influence on the properties and structure of boron germanate glasses has been made.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. — Легкоплавкие стекла. М., 1970, с. 144.
2. Чеховский В. Г., Карапетян А. Х., Сизоненко А. П., Халилев В. Д. — Физ и хим. стекла, 1982, т. 8, № 2, с. 371.
3. Арутюнян Н. М., Оганесян Р. М., Халилев В. Д. — Физ. и хим. стекла, 1986, т. 12, № 5, с. 579.
4. Структура и физико-химические свойства неорганических стекол /Под ред. А. Г. Власова и В. А. Флоринской. Химия, Л., 1974, с. 123.
5. Плюсчина И. Н. — Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967, с. 183.
6. Князян Н. Б., Халилев В. Д. — Арм. хим. ж., 1980, т. 33, № 2, с. 122.
7. Jzumtani T., Terai R — Fundamental studies of new optical glasses Bull. Osaka Ind. Res. Inst, 1952, v. 3, № 1, p. 21.
8. Shibata S., Kanamori T., Mitachi S., Manale T. — New binary $\text{PbF}_2\text{—AlF}_3$ glasses — Mat. Res. Bull, 1980, v. 15, № 2, p. 129.
9. Анпен А. А. — Химия стекла. Л., Химия, 1974.

Армянский химический журнал, т. 41, № 6, стр. 335—339 (1988 г.)

УДК 547.278 : 546.818 : 546.28

КОМПЛЕКСОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА (II) И СВИНЦА (IV) В НЕКОТОРЫХ СИЛИКАТСОДЕРЖАЩИХ ОБРАЗЦАХ

С. П. ЛЕБЕДЕВА, В. М. ТАРАЯН и В. М. МКРТЧЯН

АФ ВНИИ ИРЕА «РЕАХРОМ», Ереван

Поступило 19 XI 1986

Разработан метод определения свинца (II) и свинца (IV) в силикатсодержащих материалах на одной навески без предварительного отделения кремния. Методика позволяет почти вдвое уменьшить затраты труда и продолжительность определения. Табл. 2, прибл. ссылок 5.