

УДК 666.125.016.1

Х.А.ЧЕРЧЕС, д-р хим. наук, Н.Н.ЕРМОЛЕНКО,
д-р техн. наук, Т.Т.ЛУКЬЯНОВА, В.И.ШАМКАЛОВИЧ,
канд. техн. наук, А.В.КРАСНИК, В.Г.МИХАЛЕВИЧ,
канд. техн. наук, Р.П.КЕЛИНА, канд. техн. наук,
Л.В.КОЗЛОВСКАЯ (БПИ)

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СОСОАЖДЕННОЙ ШИХТЫ ДЛЯ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{BaO}$

Метод соосаждения использован рядом исследователей для получения стекол и керамических материалов различного назначения.

В связи с тем что плавление соосажденных шихт происходит при температуре ниже температуры плавления кристаллических компонентов, а следовательно, плавления аналогичной шихты, приготовленной традиционным способом, Ф.Киороси предложил использовать соосажденные шихты для изготовления тугоплавких стекол, в частности в системе $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ [6]. Р.Рой [7] получил гели и стекла из них в силикатной и алюмосиликатной системах с окислами Li, Na, K, Pb, Mg, Ca, Sr, Ga, In, Ti, Zr и другими. Он указал на то, что при использовании метода соосаждения в результате физико-химических процессов и перемешивания компонентов с последующим образованием геля получается смесь, из которой после первой варки синтезируются более гомо-

генные стекла, чем стекла, полученные из порошковых компонентов после нескольких повторных варок.

В.А.Блиновым с сотрудниками [1] были синтезированы стекла в системе $B_2O_3-ZnO-PbO$. Температура варки стекол из соосажденной гомогенной шихты была на $150-250^\circ C$ ниже, чем шихты, составленной по технологии сухого смешивания. При этом стекла отличались большей однородностью и сохранением в их составе летучих компонентов.

И.Д.Тыкачинский и сотрудники [2] изучали стеклообразование в соосажденной шихте боросиликатного состава с небольшими добавками Al_2O_3 и R_2O . На основании спектроскопических исследований был сделан вывод о полном структурном сходстве исходной шихты и полученного из нее стекла, а также стекла из шихты, изготавливаемой традиционным способом. Высказано мнение, что уже в осажденной шихте практически реализованы химические связи, присущие стеклу, и переход их в стекло не требует существенных структурных перестроек.

О.Ф.Бейнарович, Н.Г.Кондакова, Н.М.Павлушкин, Р.Я.Ходаковская [3-4] выполнили исследование процессов стеклообразования в лантаналюмосиликатной шихте, приготовленной соосаждением из растворов и смешиванием кристаллических оксидов. Авторами установлено, что процесс стеклообразования в аморфной синтетической шихте завершается на $100-150^\circ C$ ниже, чем в оксидной. Получение гомогенных стекол из соосажденных шихт описано также в ряде других работ.

В результате выполнения настоящей работы предложен способ получения соосажденной шихты для высококремнеземистого многокомпонентного оптического стекла в системе $SiO_2-Al_2O_3-Sb_2O_3-MgO-BaO$. По этому способу для получения шихты необходимо готовить два раствора. Первый раствор содержит хлориды бария, магния и алюминия, второй — силикат натрия и полтораокись сурьмы в виде взвеси. Оба раствора были слиты вместе при тщательном перемешивании. Полученный осадок отделяли на фильтре от маточного раствора и промывали 5 %-ным раствором NH_4Cl до удаления ионов натрия. В связи с тем что при промывке осадка часть соединений, содержащих барий, вымывается, в него дополнительно ввели $Ba(OH)_2$, необходимое количество которого определяли исходя из анализа стекла, сваренного из отдельной пробы шихты. Полученную гелеобразную массу тщательно перемешали и высушили при температуре $125-150^\circ C$.

Рентгенограммы образцов соосажденных шихт — исходной и подвергнутых термообработке в течение часа в интервале температур $1000-1500^\circ C$ — приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, исходная соосажденная шихта характеризуется дифракционными максимумами [8], которые можно приписать кристаллическим фазам Sb_2O_3 (3,49; 3,14; 3,12) и $Ba(OH)_2$ (3,71; 3,21; 2,73; 1,94; 1,58). При температуре $1000^\circ C$ на рентгенограммах наблюдаются пики дифрактограммы, характерные для $BaSb_2O_6$ (3,57; 2,65; 1,94) и цельзиана $BaAl_2Si_2O_8$ (3,96; 2,96; 2,65; 2,20; 1,85), интенсивность которых усиливается с повышением температуры. Последнее свидетельствует о количественном увеличении кристаллической фазы. При $1400^\circ C$ интенсивность рентгеновских линий снижается, а при $1500^\circ C$ образец становится рентгеноаморфным, что в достаточной степени соответствует стеклообразному состоянию.

Инфракрасные спектры поглощения соосажденной шихты, прошедшей последовательную термообработку, и полученного из нее при 1500 °С стекла, представлены на рис. 2. Сравнивая спектры поглощения, необходимо отметить, что уже в исходной шихте содержатся те структурные элементы, которые характерны и для основной кристаллической фазы, и для стекла. Подтверждением этому может служить сохранение таких основных полос поглощения, как 950–1200 и 450–500 см⁻¹. Основная широкая полоса (950–1200 см⁻¹) в шихтах и стекле свидетельствует о наличии высококремнеземистых силикат-

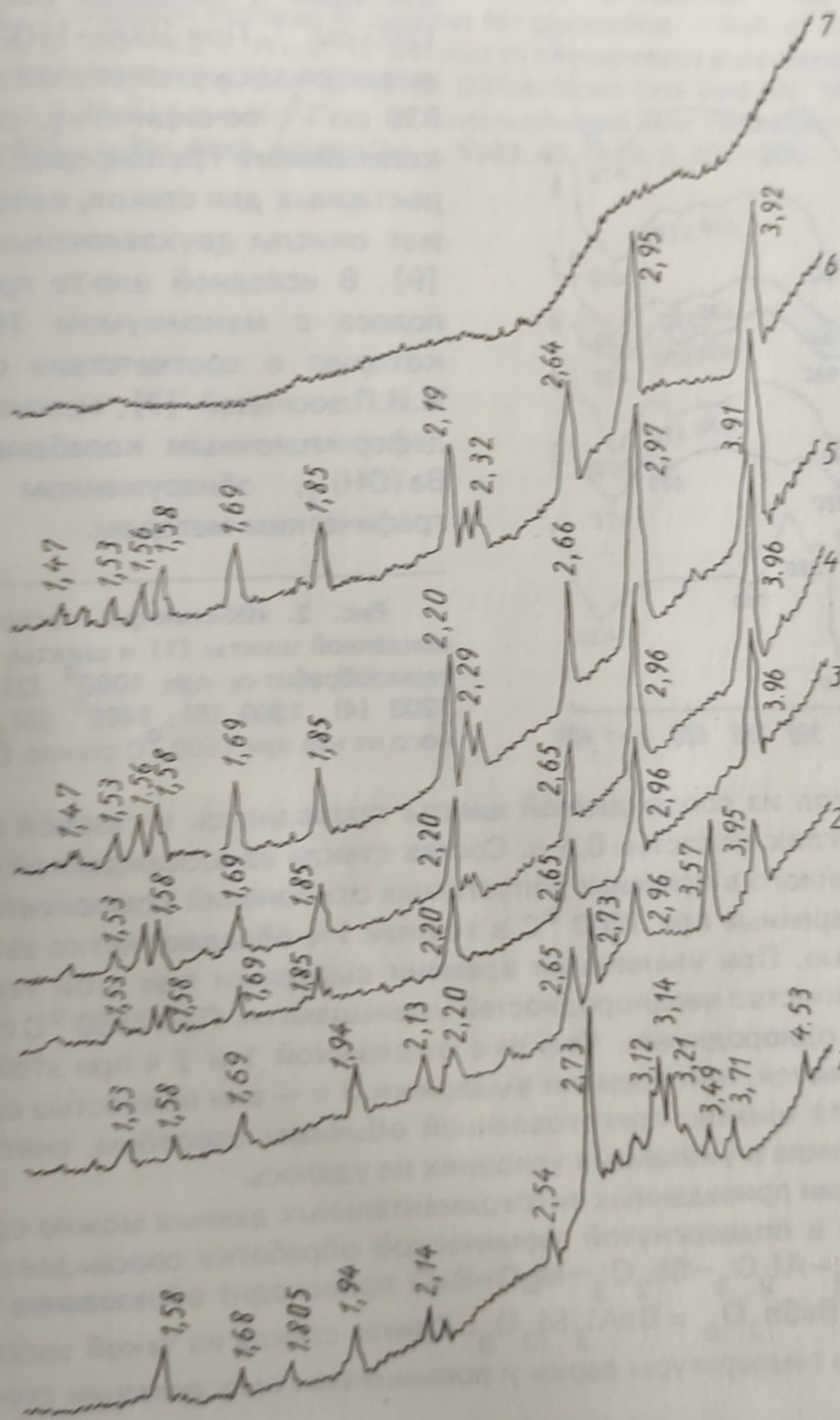


Рис. 1. Рентгенограммы соосажденной шихты (1) и шихты, прошедшей одночасовую термообработку при температуре 1000 (2), 1100 (3), 1200 (4), 1300 (5), 1400° (6), и полученного из нее при 1500° стекла (7).

ных группировок, характеризующихся наличием связей Si—O—Si [5]. У исходной шихты эта полоса уже, с максимумом 1040 см^{-1} .

По мере повышения температуры термообработки шихты основная полоса становится более размытой и ее максимум смещается до 1090 см^{-1} . Это свидетельствует об образовании непрерывного структурного каркаса из мостиковых связей Si—O—Si. По данным рентгенофазового анализа, при температуре $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ обнаруживается цельзиан, полоса поглощения для которого (по Планцу и Мюллеру—Гессе) наблюдается в области 966 см^{-1} , что

совпадает с основной полосой $950\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$. При $1000\text{--}1400^\circ\text{C}$ прослеживается также появление полос 570 и 630 см^{-1} , по-видимому, связанных с колебаниями группировок атомов, характерных для стекол, которые содержат окислы двухвалентных металлов [9]. В исходной шихте присутствует полоса с максимумом 1650 см^{-1} , которую в соответствии с данными И.И.Плюсниной [7], можно отнести к деформационным колебаниям OH в $\text{Ba}(\text{OH})_2$, обнаруженном рентгенографическим методом.

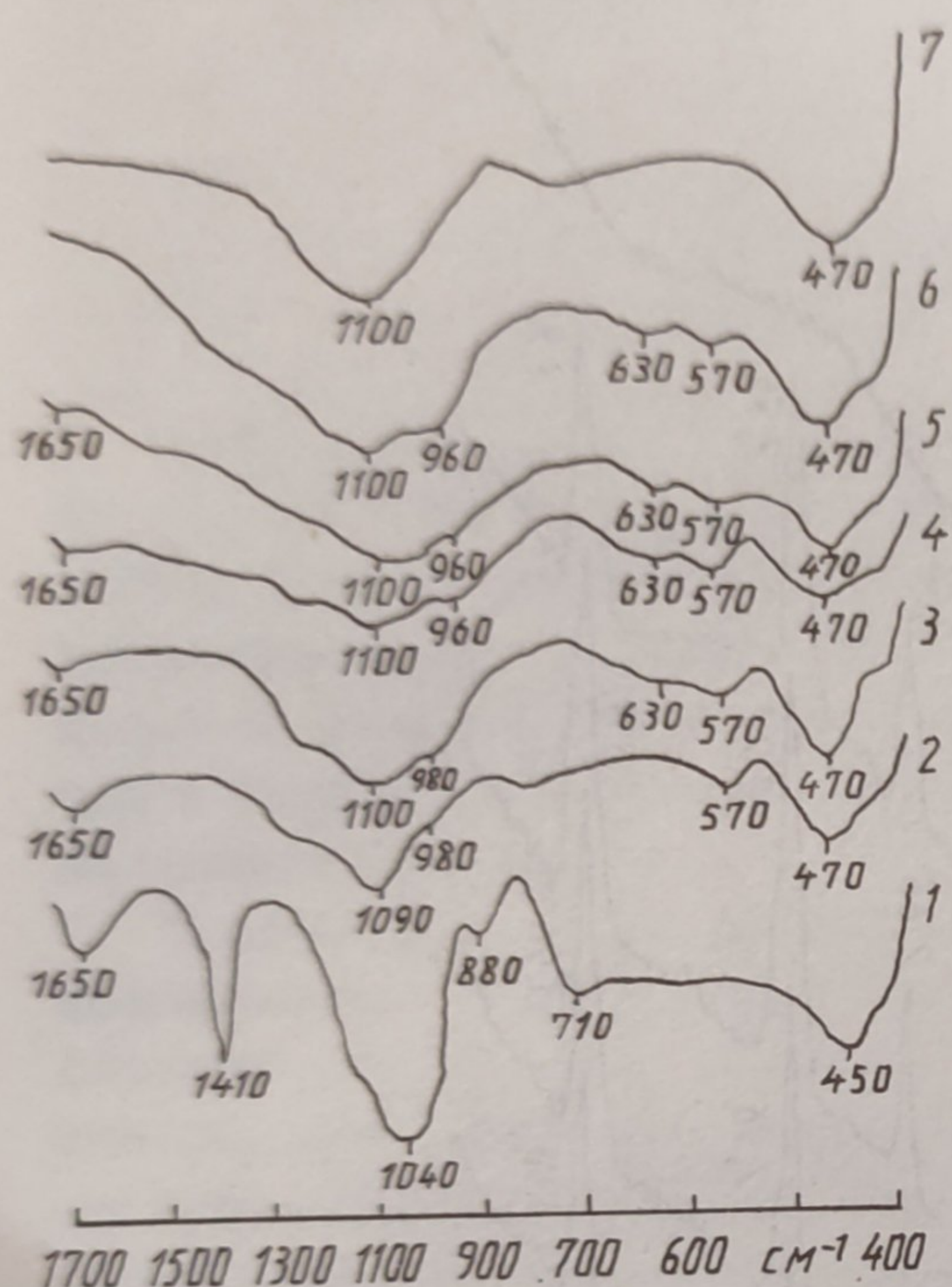


Рис. 2. ИК-спектры поглощения соосажденной шихты (1) и шихты, прошедшей термообработку при 1000° (2), 1100 (3), 1200 (4), 1300 (5), 1400° (6), и полученного из нее при 1500°C стекла (7).

Варка стекол из соосажденной шихты проводилась в газовой печи в корундизовых тиглях емкостью 0,6 л. Состав стекла из соосажденной шихты отличался от заданного в пределах допустимых отклонений компонентов.

Стекла, сваренные при 1500°C в течение 1 ч, обладают четко выраженной неоднородностью. При увеличении времени выдержки при этой температуре размеры и количество неоднородностей уменьшаются. При 1550°C стекла становятся более однородными. Стекла с выдержкой 1 и 2 ч при этой температуре не освещаются, при времени выдержки 3 ч — они полностью однородны и освещены. Из шихты, приготовленной обычным способом, синтезировать освещенные стекла в указанных условиях не удалось.

На основании приведенных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что в подвергнутой термической обработке соосажденной шихте в системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—Sb}_2\text{O}_3\text{—MgO—BaO}$ происходит образование таких соединений, как BaSb_2O_6 и $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Синтез стекла из такой шихты приводит к снижению температуры варки и повышению гомогенизации стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Повышение качества стекла / В.А.Блинов, В.В.Сахаров, О.В.Сорокина и др. — В кн.: Технология проблем изготовления прецизионных электровакуумных и электрооптиче-

ских приборов. Керамика, ситаллы, стекло. М., 1975, с. 102–106. 2. Стеклообразование в шихте, полученной химическим синтезом/И.Д.Тыкачинский, И.П.Дайн, Е.Г.Раевская и др. — Физика и химия стекла. М., 1978, 4, № 5, с. 629–631. 3. Бейнарович О.Ф., Павлушкин Н.М., Ходаковская Р.Я. Области образования стекол на основе химически синтезированных шихт в системах $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. — В кн.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов. Ярославль, 1978, вып. 6, с. 7–12. 4. Бейнарович О.Ф. Синтез лантансодержащих термостойких стекол методом соосаждения из растворов: Автореф. дис.... канд. техн. наук. — М., 1980. — 16 с. 5. Плюснина И.Н. Инфракрасные спектры минералов. — М., 1977. — 174 с. 6. Кёросу F. Colloidal mixtures as batches for glassmelting. — Bull. of Amer. Ceram. Soc., 1941, 20, N 5, p. 162–163. 7. Рой R. Gel rout to homogeneous glass preparation. — J. Amer. Ceram. Soc., 1969, 52, N 6, p. 344. 8. ASTM. Diffraction data card file, 1970, S. 240–258. 9. Планз J.E. Müller-Hesse H. Untersuchungen über Festkörperreaktion im System $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. — Ber. dtsh. keram. Ges. e. 1963. 40, N 43, S. 191–200.