

VLIV Ga_2O_3 NA TERMICKÉ CHOVÁNÍ A VLASTNOSTI OLOVNATÝCH FOSFOREČNANOVÝCH SKEL

Antonín Račický, Petr Mošner, Ladislav Koudelka

Katedra obecné a anorganické chemie, Fakulta chemicko-technologická,
Univerzita Pardubice, 532 10 Pardubice, ČR

Souhrn

Byl studován vliv obsahu oxidu gallitého na termické chování a fyzikálně-chemické vlastnosti olovnatých fosforečnanových skel připravených v kompoziční řadě $(40-x)\text{PbO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ ($x=0-35$). Při záměně PbO za Ga_2O_3 klesá měrná hmotnost a index lomu skel, zatímco jejich molární objem roste. Odolnost skel vůči působení vody je vysoká. Z dilatometrických křivek vyplynulo, že s rostoucím obsahem Ga_2O_3 vzrůstá teplota skelné transformace a dilatometrická teplota měknutí skel, zatímco jejich teplotní roztažnost klesá. Studium skel pomocí DSC ukázalo, že přechlazené skelné taveniny při zahřívání krystalizují v teplotním rozmezí $\sim 400-800^\circ\text{C}$ za vzniku $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ a GaPO_4 .

1. ÚVOD

Čistý P_2O_5 je extrémně nestabilní na vlhkém vzduchu a přidavek většiny kovových oxidů proto zlepšuje chemickou stabilitu fosforečnanových skel. Poměrně výrazného zlepšení chemické odolnosti lze dosáhnout přidavkem trojmocných oxidů /1,2/. Gallitá fosforečnanová skla vykazují také vysokou oblast sklotvornosti a mají celou řadu unikátních vlastností jako například vysokou propustnost pro infračervené záření, nelineární optickou susceptibilitu a další /3/. V minulých desetiletích byla proto tato skla intenzivně studována pro potenciální aplikace v oblasti optoelektroniky, nelineární a IR optiky /4-7/. Celá řada dosavadních prací je věnována také studiu struktury těchto skel rentgenovými a neutronovými difrakčními metodami /8-10/. V práci /11/ byla zkoumána struktura skel kompoziční řady $x\text{Ga}_2\text{O}_3-(1-x)\text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 0,15-0,4$) také pomocí IČ a Ramanovy spektroskopie. Ve spektrech byly nalezeny vibrační pásy příslušející různým fosforečnanovým strukturním jednotkám, tetraedrům GaO_4 a vazbám Ga-O-P. Autoři dospěli k názoru, že struktura skel $\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ je tvořena vysoce polymerizovanou skelnou sítí fosforečnanových aniontů, navzájem propojených tetraedry GaO_4 . P. Subbalakshmi a N. Veeraiyah /12/ zkoumali dielektrické vlastnosti skel $(45-x)\text{PbO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3-55\text{P}_2\text{O}_5$, $x = 5-20$. Analýza výsledků, včetně studia optické absorpce, IR spekter a elastických vlastností ukázala, že elektrická a mechanická pevnost skel je poměrně vysoká, pokud je Ga_2O_3 přítomen ve skelné síti v množství do ~ 5 mol%. Koordinací kationtů ve sklech o systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ se zabývali autoři v práci /13/ pomocí ^{71}Ga a ^{23}Na MAS NMR, EXAFS a vibrační spektroskopie. Z jejich výsledků vyplynulo, že v orthofosforečnanových sklech je gallium koordinováno tetraedricky. Se zvyšující se délkou fosforečnanových řetězců se pak jeho koordinace postupně měnila na oktaedrickou. Do struktury těchto skel lze pak zabudovávat relativně vysoké množství oktaedricky koordinovaných kationtů jako například Fe^{3+} a Cr^{3+} .

Tato práce je zaměřena zejména na studium termického chování olovnatých fosforečnanových skel modifikovaných přísady Ga_2O_3 .

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V rámci práce bylo připraveno a studováno 8 skel v kompoziční řadě $(40-x)\text{PbO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$ s obsahem 0-35 mol% Ga_2O_3 .

Směs výchozích surovin (PbO , Ga_2O_3 a 85% H_3PO_4) byla nejprve homogenizována a poté postupně kalcinována až na teplotu 600°C s prodlevou 2 hodiny. Kalcináty byly následně taveny v Pt kelímku s víčkem při teplotách $1000\text{--}1450^\circ\text{C}$. Tavicí teplota se zvyšovala s rostoucím obsahem Ga_2O_3 . Při maximální teplotě byla tavenina ponechána 10 minut, mícháním zhomogenizována a poté ochlazená vytlitím do předehřáté grafitové formy ($T \cdot T_g$).

Měrná hmotnost skel, ρ , byla stanovena Archimédovou hydrostatickou metodou s použitím toluenu. Molární objem, V_M , byl jako $V_M = M_s / \rho$ ($M_s = aM(\text{PbO}) + bM(\text{Ga}_2\text{O}_3) + cM(\text{P}_2\text{O}_5)$; $a+b+c = 1$). Chemická odolnost skel byla posuzována na základě měření rychlosti rozpouštění, DR, objemových vzorků skel ($\approx 5 \times 5 \times 5$ cm) v destilované vodě (25°C). Index lomu skel byl analyzován metodou mezního úhlu (METRICON 2010/M) při vlnových délkách 452,9; 532 a 637,3 nm). Ze získaných disperzních křivek byly vypočteny hodnoty Abbeova čísla.

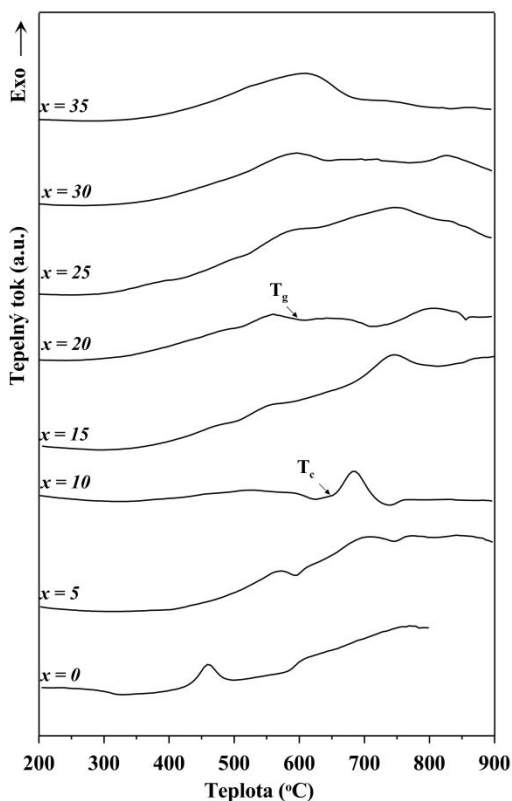
Termické chování skel bylo studováno pomocí tepelně-vodivostní DSC (100 mg vzorku o střední velikosti $\approx 10 \mu\text{m}$) na přístroji DTA 404 PC (NETZSCH) při rychlosti ohřevu $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Termodynamické (TD) křivky byly získány pomocí analyzátoru DIL 402 PC (NETZSCH) při rychlosti ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$ na hranolech o velikosti $\approx 5 \times 5 \times 10$ mm. Žárově-mikroskopické (ŽM) analýzy byly prováděny na mikroskopu EM 201 (Hesse Instruments). ŽM křivky byly získány analýzou zkušebního tělíska vylišovaného z práškového vzorku pomocí ručního lisu do tvaru válečku o průměru a výšce 3 mm. Analýzy byly prováděny na korundové podložce při rychlosti ohřevu $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ve statické vzduchové atmosféře. Z DSC křivek byly odečteny teploty skelné, T_g (onset a midpoint), teploty krystalizace, T_c (onset), teploty v maximech krystalizačních píků, T_p . Z TD křivek byly dále dilatometrické teploty měknutí, T_d , a lineární koeficienty teplotní roztažnosti skel, α ($150\text{--}250^\circ\text{C}$). Analýza krystalických fází připravených temperací skelných vzorků byla prováděna na rentgenovém difraktometru BRUKER D8 Advance.

3. VÝSLEDKY A DISKUSE

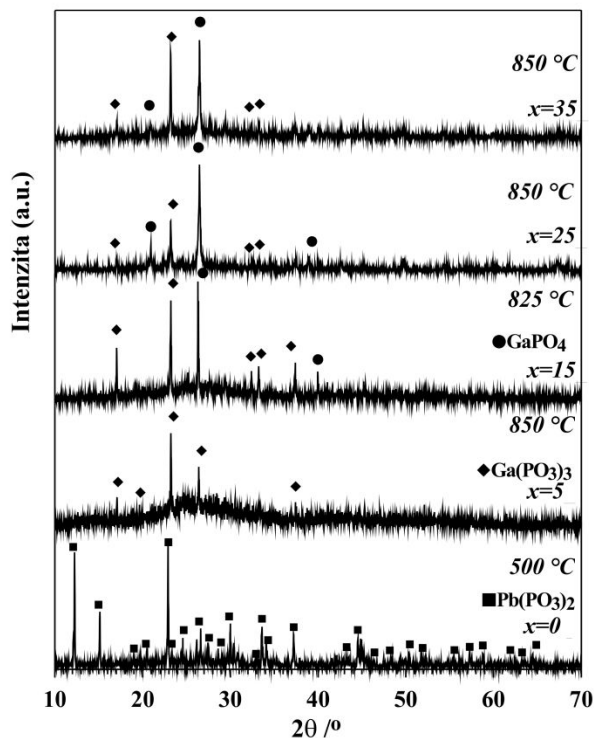
Všechna připravená skla byla čirá a bezbarvá. Ze zjištěných hmotnostních úbytků během přípravy lze předpokládat, že se teoretické a výsledné složení skel příliš neliší. Při záměně PbO ($M_r = 223,2$; 2 atomy) za Ga_2O_3 ($M_r = 187,4$; 5 atomů) pozvolna klesá měrná hmotnost skel, zatímco jejich molární objem roste. Odolnost skel vůči působení vody je vysoká, zjištěná rychlost rozpouštění je $\sim 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$. Index lomu skel klesá s rostoucí vlnovou délkou použitého laseru a také při záměně Ga_2O_3 za PbO . Nejvyšší hodnota indexu lomu (1,68; $\lambda = 587,6$ nm) byla zjištěna u výchozího olovnatého fosforečnanového skla $40\text{PbO}\text{--}60\text{P}_2\text{O}_5$. Hodnoty Abbeova čísla skel se pohybují v rozmezí 35,3–60,0. Skla obsahem 0–20 mol% Ga_2O_3 lze zařadit mezi skla flintová, zbývající skla pak mezi skla korunová.

Z DSC křivek vyplynulo (obr. 1), že všechna skla resp. jejich přechlazené kapaliny sice při zahřívání krystalizují, jejich termická stabilita je však poměrně vysoká. Je to patrné z rtg difraktogramů dlouhodobě temperovaných vzorků uvedených na obrázku 2. Krystalizační teploty (Tab. I) rostou s obsahem Ga_2O_3 . Produktem krystalizace výchozího olovnatého skla je $\text{Pb}(\text{PO}_3)_2$. S rostoucím obsahem Ga_2O_3 jsou v rtg difraktogramech difrakční linie odpovídající přítomnosti této krystalické fáze postupně nahrazovány liniemi sloučenin $\text{Ga}(\text{PO}_3)_3$ a GaPO_4 (obr. 2).

Dále bylo zjištěno, že teplota skelné transformace, T_g , získaná z TD křivek, se pohybuje v rozmezí $295\text{--}517^\circ\text{C}$ a dilatometrická teplota měknutí, T_d , v rozmezí $321\text{--}542^\circ\text{C}$. S rostoucím obsahem Ga_2O_3 se obě teploty výrazně zvyšují. Výchozí fosforečnanové sklo o složení $40\text{PbO}\text{--}60\text{P}_2\text{O}_5$ vykazuje ve srovnání s běžně vyráběnými olovnatými křemičitými skly ($\alpha_{20\text{--}300} = 9\text{--}10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$) relativně vysokou teplotní roztažnost ($\alpha_{150\text{--}250} = 15,2 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$). S rostoucí koncentrací



Obr.1. DSC křivky práškových vzorků skel řady $(40-x)\text{PbO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$.



Obr.2. Rtg difraktogramy krystalických vzorků řady $(40-x)\text{PbO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$.

Tab. 1: Teplota skelné transformace, T_g , teplota krystalizace, T_c , teplota v maximu krystalizačního píku, T_p , deformační teplota, T_{def} , a teplota tečení, T_f , získané s DSC a HSM křivek skel kompoziční řady $(40-x)\text{PbO}-x\text{Ga}_2\text{O}_3-60\text{P}_2\text{O}_5$.

PbO	Ga ₂ O ₃	P ₂ O ₅	DSC				HSM	
			$T_o(o) \pm 2$	$T_o(m) \pm 3$	$T_c \pm 2$	$T_n \pm 1$	$T_{def} \pm 8$	$T_f \pm 3$
mol%			°C					
40	0	60	293	299	436	461	360	594
35	5	60	359	364	569	571	-	695
30	10	60	390	395	657	683	457	823
25	15	60	431	450	692	745	488	863
20	20	60	470	473	743	805	501	859
15	25	60	493	504	-	-	522	912
10	30	60	494	495	799	825	530	923
5	35	60	525	526	-	-	551	-

oxidu gallitéto však teplotní roztažnost skel poměrně výrazně klesá až na hodnotu 9,2 ppm/°C, zjištěnou u skla o složení 5PbO-35Ga₂O₃-60P₂O₅. Pozorovaný nárůst hodnot T_g resp. pokles hodnot α pravděpodobně souvisí s nárůstem vazebných sil ve skelné struktuře s rostoucím obsahem Ga₂O₃.

Ze žárově-mikroskopických (ŽM) křivek bylo zjištěno, že v závislosti na složení se teplota odpovídající první deformaci analyzovaných vzorků skel, T_{def}, pohybuje v rozmezí 360-551°C (Tab. I), což je o 18-62 °C více než hodnoty teploty skelné transformace, T_g(m) zjištěné z DSC křivek. Teplota tečení, T_p (výška analyzovaného vzorku se snížila na 1/3) byla zjištěna pouze u vzorků s obsahem 0-30 mol% Ga₂O₃ a s rostoucím obsahem oxidu gallitého se zvyšuje v rozmezí 594-923°C (Tab. I).

LITERATURA

- /1/ B. Zhang, Q. Chen, L. Song, H.P. Li, F.Zh. Hou, J.Ch. Zhang, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 1948–1954.
- /2/ S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids 292 (2001) 150–157.
- /3/ W. H. Dumbough, J. C. Lapp, J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 2315.
- /4/ E. M. Vogel, J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 790.
- /5/ J. C. Lapp, W. H. Dumbough, M. L. Powley, Riv. Staz. Ser. Vetro 1 (1989) 91.
- /6/ J. E. Shelby, J. Am. Ceram. Soc. 71 (1988) 254.
- /7/ T. Nishida, S. Kubuki, Y. Takashima, J. Non-Cryst. Solids 177 (1994) 193.
- /8/ K. Fukumi, S. Sakka, J. Non-Cryst. Solids 95&96 (1987) 193.
- /9/ F. Miyaji, T. Yoko, J. Jin, S. Sakka, T. Fukunaga, M. Misawa, J. Non-Cryst. Solids 175 (1994) 211.
- /10/ A. Hannon, J. Parker, B. Vessal, J. Non-Cryst. Solids 196 (1996) 187.
- /11/ D. Ilieva, B. Jivov, G. Bogachev, Ch. Petkov, I. Penkov, Y. Dimitriev, J. Non-Cryst. Solids 283 (2001) 195.
- /12/ P. Subbalakshmi, N. Veeraiah, Mater. Lett. 56 (2002) 880.
- /13/ A. Belkébir, J. Rocha, A.P. Esculcas, P. Berthet, S. Poisson, B. Gilbert, Z. Gabelica, G. Llabres, F. Wijzen, A. Rulmont, Spectrochim. Acta Part A 56 (2000) 423.

Práce vznikla za finanční podpory grantu MŠMT (SG 360003).

Thermal behaviour and properties of PbO-Ga₂O₃-P₂O₅ glasses

Antonín Račický, Petr Mošner, Ladislav Koudelka

University of Pardubice, Faculty of Chemical Technology, 532 10 Pardubice, Czech Republic

The effect of Ga₂O₃ on thermal behaviour and properties of glasses in compositional series (40-x)PbO-xGa₂O₃-60P₂O₅ (x=0-35) was investigated. DSC, TD and hot-stage microscopy studies showed that glass transformation temperature, dilatometric softening temperature, crystallization temperature and flow temperature increases with increasing Ga₂O₃ content, whereas thermal expansion coefficient decreases. Most of glasses crystallize under heating within the range of ~400-800°C. Compounds formed by crystallization were Pb(PO₃)₂, Ga(PO₃)₃ and GaPO₄.

Keywords: phosphate glasses - Ga₂O₃ - thermal behaviour - DSC -TD - hot-stage microscopy.