

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 539.213+546.45+546.65

ГИДРОЛИТИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ФТОРОБЕРИЛЛАТНЫХ СТЕКОЛ С ДОБАВКАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

А. А. МАРГАРЯН

Показано, что введение редкоземельных фторидов в состав фторобериллатных стекол вызывает заметное повышение их химической устойчивости.

Фторобериллатные кроны являются ослабленными моделями силикатных стекол. Основной стеклообразующий компонент — фтористый бериллий — обладает высокой гигроскопичностью.

Практическое применение фторобериллатных стекол в оптике требует от них значительной устойчивости к атмосферной влаге и к воде. В литературе приводятся данные о растворимости стеклообразных фторобериллатов щелочных металлов в воде [1], о растворимости кристаллических фторобериллатов лития и натрия [2]; Линнеллом [3] определена скорость растворения фтористого бериллия в воде и спирте при 25°C. Исследована кинетика растворения некоторых щелочных фторобериллатных стекол в воде и обнаружен недиффузионный характер растворения стекол [4].

Для наших исследований были выбраны стекла, состав которых представлен в таблице 1.

Таблица 1

№	С о с т а в ы в м о л. %				
	BeF ₂	AlF ₃	CaF ₂	SrF ₂	MgF ₂
1	35	20	20	15	10
2	34	24	20	15	7

Химическая устойчивость стекол определялась зерновым методом по потере веса. Величина испытуемых зерен находилась в пределах 0,60—0,90 мм. Для испытания во всех опытах брали один грамм стекла. Исследуемые стекла кипятили в стеклянных колбах с обратными холодильниками на водяной бане. Максимальная относительная ошибка между опытами составляла 5%; допускаемая ошибка — до 10%.

На рисунке 1 приводится кривая зависимости потери веса стекла № 1 от объема растворителя при длительности кипячения один час. Как видно, с увеличением объема до 350 *мл* увеличиваются и потери в весе стекла или потери веса одного грамма порошка. Только начиная с объема 350 *мл* и дальше растворимость приобретает постоянные значения. Для всех наших дальнейших исследований на один грамм порошка бралось 400 *мл* воды. Аналогичная зависимость потери веса — объем растворителя были получены и для многобериллиевых — щелочных стекол.

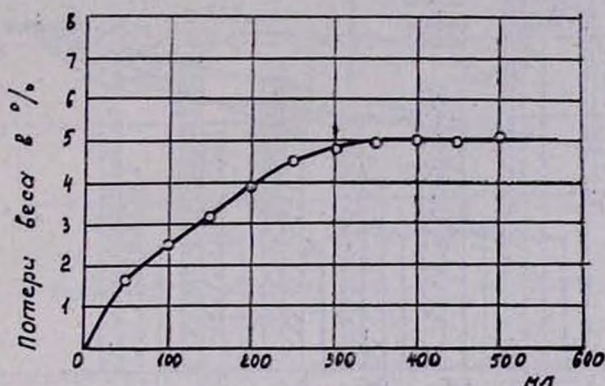


Рис. 1. Зависимость химической устойчивости стекла № 1 от количества растворителя (вода).

В литературе [5] отмечается, что химическую устойчивость фторобериллатных стекол повышают фториды лантана, церия и тория. Однако, количественных данных не приводится. Нами была определена химическая устойчивость к воде исходных стекол № 1 и № 2 с добавками редкоземельных фторидов цериевой группы. Редкоземельные фториды вводили в количестве 1, 3, 5, а в некоторых случаях до 7 мол. % сверх 100.

Химическая устойчивость по отношению к дистиллированной воде определялась для 1 г стекла в 50 и 400 *мл* воды. Результаты представлены на диаграмме рисунка 2. Из рисунка видно, что растворимость навески в один грамм в объеме 50 *мл* для всех исследуемых стекол одинакова. Иной характер разрушения у таких же навесок этих стекол в объеме 400 *мл*. Здесь обнаруживается повышение химической стойкости фторобериллатных стекол с внесением в их состав редкоземельных фторидов. Постоянство химической стойкости для малого объема (50 *мл*) воды связано с явлением ингибции. Для фторобериллатных стекол это впервые было обнаружено нами [6].

Для выяснения влияния редкоземельных фторидов на химическую устойчивость фторобериллатных стекол (№ 1 и № 2) были выбраны оптимальные условия — 400 *мл* воды и одночасовая экспозиция. На рисунках 3 и 4 приводятся кривые зависимости потери веса стекол от количества в их составе редкоземельных фторидов.

По мере увеличения содержания редкоземельных фторидов химическая устойчивость увеличивается. Даже введение 1 мол. % редкоземельных фторидов вызывает повышение химической устойчивости стекол. Нам удалось ввести в состав фторобериллатных стекол до 5 мол. % CeF_3 , NdF_3 и P_2F_5 и до 7 мол. % LaF_3 сверх 100. При большем содержании редкоземельных фторидов наблюдается кристаллизация стекла.

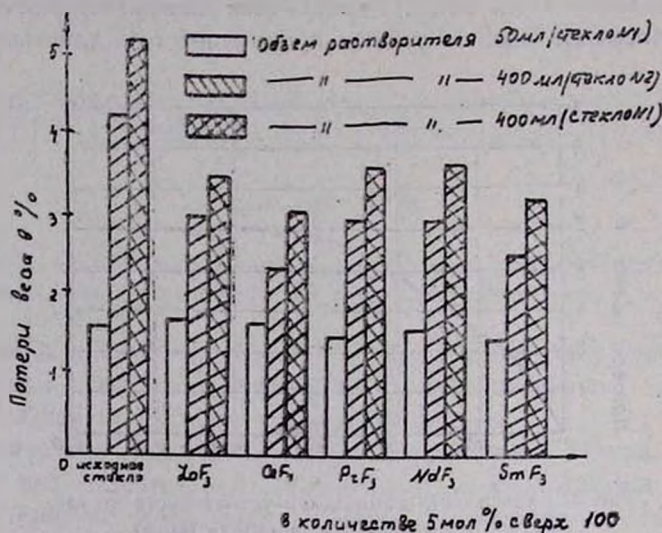


Рис. 2. Диаграмма химической устойчивости фторобериллатных стекол с добавками редкоземельных фторидов.

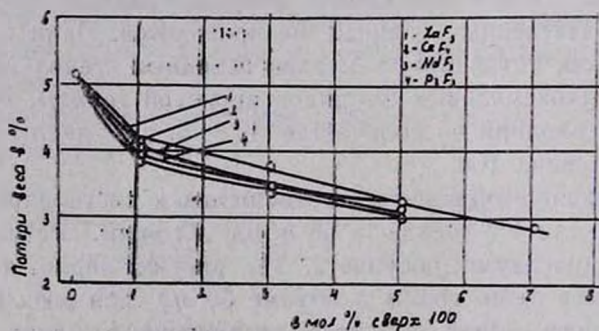


Рис. 3. Химическая устойчивость стекла № 1 с добавками редкоземельных фторидов.

Стекла № 1 и № 2, в которых добавки редкоземельных фторидов были произведены взамен BaF_2 , а не сверх 100%, обладают повышенной устойчивостью к воде. В последнем случае значения потери веса близки к значениям, приведенным на рисунках 3 и 4. Было замечено, что зерна исходных стекол № 1 и № 2 после кипячения в воде приобретают сильно матированную поверхность.

Стекла с добавками редкоземельных фторидов, по сравнению с исходными, после кипячения остаются блестящими, а в некоторых

случаях (в случае черня) слабо матированными, опалесцирующими. Чем больше в стеклах содержание редкоземельных фторидов, тем стекла остаются более прозрачными. Визуальные наблюдения проводили под микроскопом МБИ-1. Таким образом, в результате проведенных экспериментов были получены сравнительно устойчивые к воде фторобериллатные стекла с добавками редкоземельных фторидов цериевой группы.

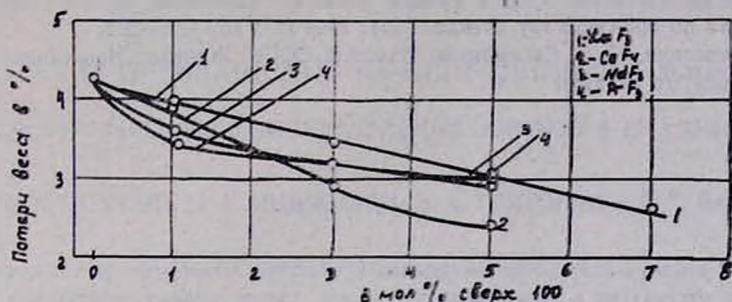


Рис. 4. Химическая устойчивость стекла № 2 от добавок редкоземельных фторидов.

Редкоземельные фториды не только повышают химическую устойчивость фторобериллатных стекол, но и вызывают люминесценцию этих стекол, что позволяет получить новые люминесцирующие материалы в оптике.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета,
кафедра технологии стекла

Поступило 20 V 1966

ՀԱՋՎԱԴՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՖՏՈՐԻԴՆԵՐԻ ՀԱՎԵԼՈՒՄՆԵՐՈՎ ՖՏՈՐԲԵՐԻԼՈՒՄԱԿԱՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՀԻԴՐՈԼԻՏԻԿ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա. Ա. ԽԱՐԳԱՐՅԱՆ

Ա. Մ. Փ. Ն. Փ. Ն. Ա. Մ.

Ֆտորբերիլլումական ապակիները սիլիկատային ապակիների թուլացրած մոդելներ են հանդիսանում: Ապակի վիճակ գոյացնող կոմպոնենտի՝ բերիլլումի ֆտորիդի հիդրոլիտիկ կայունությունը ցածր է: Այնինչ ֆտորբերիլլումական ապակիների հիդրոլիտիկ կայունության բարձրացման հարցը օպտիկայի բնագավառում գործնական նշանակություն ունի:

Ֆտորբերիլլումական ապակիների մեջ հազվագյուտ հողային ֆտորիդներ մտցնելը զգալի չափով բարձրացնում է նրանց հիդրոլիտիկ կայունությունը (նկ. 3 և նկ. 4):

Կատարված փորձերի հետևանքով ստացված են ցերիումի խմբի հազվագյուտ հողերի հավելուրդներով ջրի նկատմամբ կայուն ֆտորբերիլլումական ապակիներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. I. Minory, J. Ceram. Assoc. of Japan (Jogyo Kuokai shi) 62, № 691, 38 (1954).
2. А. В. Новоселова, Ю. П. Симонова, Е. И. Ярембаш, ЖОХ, 26, 1244 (1952);
О. И. Воробьева, А. В. Новоселова, ЖОХ, 18, 567 (1948); А. В. Новоселова,
ЖОХ, 4, 1206 (1934).
3. R. H. Linnell, H. M. Haendler, J. Phys. Coll. Chem., 52, 819 (1948).
4. Н. И. Гребенщикова, Г. Т. Петровский, ЖПХ, 36, 1199 (1963).
5. J. Kocik, D. Kocikova, Veda a Vyzkum prumysly Sklarskem, № 6, 7 (1960); Справочник по производству стекла. ГСИ, 1963 г., I том, стр. 221.
6. А. А. Маргарян, К. С. Евстропьев, Изв. АН СССР, Журнал "Неорганические материалы" (в печати).