ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXIV, № 11, 1971

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 54-161.6+666.112.2

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ SiO_2—Nd_2O_3 И SiO_2—La_2O_3—R_2O

А. А МАРГАРЯН, М. Г. МАНВЕЛЯН и Р. В. АКОПЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 1 III 1971

Высокая прозрачность в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра кварцевого стекла позволяет осуществлять генерацию стимулированного излучения, активированного ионами редкоземельных элементов, а также получать кварцевые светофильтры, применяемые в оптике и космонавтике [1—3].

Цель наших исследований—изыскание путей расширения областей стеклообразования окиси неодима и лантана в системах SiO_2—Nd_2O_3 и SiO_2—La_2O_3—R_2O.

Система SiO_2—Nd_2O_3 изучалась в вакуумной печи сопротивления ТВВ-4 и солнечной печи. Исследованию подвергались смеси синтетического аморфного кремнезема, получаемые комплексной переработкой нефелиновых сиенитов Армении в ИОНХ АН Армянской ССР, и Nd_2O_3 в следующих пропорциях: SiO_2—97,0 ÷ 99,5; Nd_2O_3—0,5 ÷ 3 (вес. %).

Температура солнечной печи колебалась в пределах 2300—2500°. Между данными, полученными на гелиоустановке и на печи ТВВ-4, принципиальной разницы не наблюдается. Образцы, содержащие более 2,5 вес. % Nd_2O_3, получались неоднородными по составу всей массы, а образцы, содержащие не более 2 вес. % Nd_2O_3,—прозрачными, окрашенными в сиреневый цвет.

Сделан вывод о том, что на вид оптического спектра Nd^{3+} большое влияние оказывает не только симметрия локального окружения, но и характеры химических связей Nd^{3+} с лигандами.

Наши данные согласуются с работой [4], согласно которой неодим входит в решетку кварцевого стекла крайне неоднородно. По-видимому, в области стекол системы SiO_2—Nd_2O_3 образуется собственная микрофаза, чем объясняется очень слабая интенсивность люминесценции Nd^{3+} в кварцевом стекле.

Учитывая результаты [5—9], дальнейшие исследования нами проводились на образцах следующих составов: SiO_2 — 94—98, Nd_2O_3 — 3—4, Al_2O_3 — 1—2 (вес. %).

Наличие в расплаве третьего компонента (Al_2O_3 или AlF_3) даже в малых количествах снижает его вязкость. Показано [5], что Al_2O_3 до 2 вес. % незначительно влияет на ультрафиолетовую прозрачность кварцевого стекла. С другой стороны, Al_2O_3 проявляет качества стеклообразователя с координационным числом четыре. Тетраэдры (AlO_4) изотопно могут заменять (SiO_4) в кристаллических силикатах и силикатных стеклах. Учитывая тесную взаимозависимость угла Si—O—Si и межатомного расстояния Si—O, можно предположить, что введение в состав кварцевого стекла окиси алюминия в ограниченных количествах образует в решетке неравноценные связи атомов кислорода, что приводит к разрыхлению жесткоковалентной матрицы кварцевой основы.

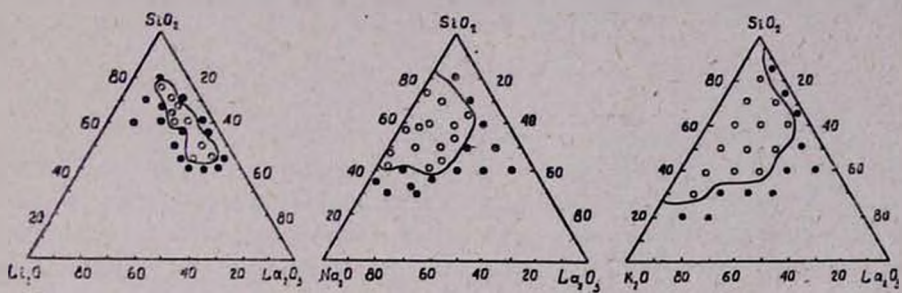

Рис. Концентрационные треугольники областей стеклообразования. ○ — стекло; ◎ — част. кристалл; ● — кристалл.

Определены также области стеклообразования в системах SiO_2—La_2O_3—Li_2O, SiO_2—La_2O_3—Na_2O, SiO_2—La_2O_3—K_2O, найдены в них границы кристаллизующихся составов (рис.).

В системе SiO_2—La_2O_3—Li_2O стекло образуется в узкой области составов, смещенной в сторону SiO_2—La_2O_3. Содержание Li_2O колеблется в пределах 8—18 вес. %.

В системе SiO_2—La_2O_3—Na_2O область стеклообразования больше, чем в литиевой, смещена в сторону SiO_2—$Na_2O \cdot Na_2O$ составляет 12—50, максимальное содержание La_2O_3 — 20 вес. %. В этой системе в области составов Na_2O—SiO_2 стекло образуется в пределах Na_2O — 20 — 50 и SiO_2 — 50 — 80 вес. %. В третьей системе SiO_2—La_2O_3—K_2O имеется широкая область стеклообразования, которая расширяется в ряду $Li^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow K^+$. Увеличение силы поля модификатора ($K^+ \rightarrow Na^+ \rightarrow Li^+$) ведет к росту степени ковалентности связей стеклообразователь — лиганд — модификатор. Влияние модификатора в стеклах проявляется, как правило, через тэтраэдрические узлы стеклообразователей, т. е. стеклообразователь — лиганд.

Чем прочнее связь стеклообразователь—лиганд—модификатор, тем более вероятен вариант наименьшего энергетического состояния системы, что характерно в основном для кристаллических композиций. В действительности, литиевая система находится энергетически в более выгодном положении, чем натриевая и калиевая, о чем свидетельствуют границы стеклообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Ф. Бурмистров, И. А. Жмырева, А. А. Каленов, В. П. Колобков, В. Т. Корнев, П. И. Кудряшов,* ЖПС, 10, 73 (1966).
2. *E. F. James, W. J. Alexander,* Brit. pat., № 1036726 (1966).
3. *Конай Сигэмаса, Тогава Эйдзи,* Яп. пат., № 2638 (1966).
4. *А. В. Амосов, В. К. Захаров, Г. Т. Петровский, Т. И. Прохорова, Д. М. Юдин,* ЖПС., 11, 742 (1969).
5. *Б. В. Тарасов, Л. Н. Козлова, Г. А. Юманкина,* Материалы к Всес. симпозиуму по исследованию новых стеклообразных систем и стекол на их основе, Минск, 1967.
6. *G. R. Levi, G. Petronel,* Z. Kristallogr., 92, 190 (1935).
7. *В. Эйтель,* Физическая химия силикатов, Изд. ИЛ, Москва, 1962.
8. *J. F. MacDowebl, G. H. Beall,* J. Amer. Ceram. Soc., 52, 17 (1969).
9. *А. А. Маргарян, А. Ф. Мелик-Ахназарян, А. Б. Погосян-Мелконян,* «Промышленность Армении», № 6, (1971).