

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 66, №1, 2013 Химический журнал Армении

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 666.112.7.262.3:535.343

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ ЛАНТАНОБОРАТНОЙ
СИСТЕМЫ $\text{LiF-PbO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Г. Л. КОЧАРЯН, Н. М. АРУТЮНЯН, В. П. ТОРОЯН и Н. Б. КНЯЗЯН

Институт общей и неорганической химии им .М.Г. Манвеляна
НАН Республики Армения
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2 пер., дом 10
Факс: (374 10) 231275, e-mail: ionx@sci.am

Поступило 31 X 2012

В работе приведены область стеклообразования и диаграмма плавкости исследованной системы $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-LiF}$, служащей основой для синтеза флинтгов с уменьшенной относительной дисперсией в синей части спектра. Методами ДТА и РФА исследованы процесс фазообразования при термообработке исходных компонентов и стеклование расплавов, являющихся ключевыми для понимания природы стеклообразного состояния систем, содержащих два полуторных оксида. Представлены рефрактометрические и дилатометрические характеристики стекол, дана структурно-химическая интерпретация изменения свойств от состава.

Рис. 4, библи. ссылок 17.

Развитие оптического приборостроения требует создания стекол с новыми оптическими постоянными и улучшенными физико-химическими свойствами. Вследствие низкого показателя преломления стеклообразного B_2O_3 ($n_D \sim 1.464$) в боратные стекла вводится значительное количество высокопреломляющих оксидов, повышающих показатель преломления, а также среднюю дисперсию и светопоглощение стекол.

Впервые оксиды редкоземельных элементов были применены в начале 40-х годов прошлого столетия. Оптические постоянные стекол боролантановых систем отличаются широким интервалом изменения благодаря весьма выгодному соотношению приращений n_D и средней дисперсии при введении оксидов или фторидов. На основе боролантановых систем впервые был синтезирован но

вый тип стекол – сверхтяжелые кроны ($n_D \sim 1.75$; $v_D \sim 45$). Наиболее интересные по оптическим постоянным стекла содержали большое количество оксида лантана, что обусловило их высокую кристаллизационную способность [1]. Поиски оксидов, аналогичных оксиду лантана по влиянию на оптические постоянные и способных частично заменить La_2O_3 в составе стекол, выявили способность Y_2O_3 и HfO_2 оптимально влиять на значения n_D и v_D и кристаллизационную способность стекол [2]. В боратных стеклах изменение оптических постоянных определяется не только оптическими постоянными вводимых в стекло оксида или фторида, но и вызываемым компонентами изменением равновесия между разными структурными формами боратных группировок BO_3 и BO_4 . Следовательно, для разработки новых составов стекол следует ориентироваться на результаты исследования стеклообразования и свойств относительно простых, ранее не исследованных систем. Большой интерес вызывают оксидные стеклообразующие системы, включающие фторсодержащие компоненты, что связано с нелинейными изменениями оптических, электрических и механических характеристик синтезированных стекол и эффектом понижения температуры ликвидуса системы [3-5].

В литературе нет сведений о диаграммах плавкости и равновесия фторсодержащих лантаноборатных систем, об оптических характеристиках стекол, позволяющих разработать практические составы оптических стекол с требуемыми параметрами и технологическими свойствами. Поэтому одной из основных целей работы явилось систематическое исследование области стеклообразования и диаграммы плавкости системы $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-LiF}$, кристаллизационной способности, оптических постоянных и физико-химических свойств стекол в зависимости от состава и температуры.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Для синтеза стекол использовались ортоборная кислота, оксиды лантана и свинца (свинцовый сурик) и фторид лития марки «х.ч.». Синтез стекол осуществлялся в корундовом и платиновом тиглях в температурном интервале 1050-1300°C. Потери при варке стекол были откорректированы химическим анализом. Дериватографические исследования проводились на дериватографе «Q-1500», измерения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и температуры стеклования (T_g) – на dilatометре «ДКВ-4», показателя преломления стекла – на рефрактометре «ИРФ-23», рентгеновские исследования закристаллизованных стекол – на дифрактометре «ДРОН-4» (CuK -излучение, Ni фильтр).

На рис. 1 представлены область стеклообразования и диаграммы состояния в псевдотройной системе $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ при скорости охлаждения расплава $\sim 10^2 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{с}^{-1}$. Из рассмотрения области стеклообразования видно, что она непре-

рывна и расположена между псевдобинарными системами $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ концентрационного треугольника. Эвтектические составы в бинарных системах образуются при содержании La_2O_3 и LiF 30 и 35 мол.%, соответственно. В данном случае проявляется «эффект температуры ликвидуса», а именно, относительное повышение стеклообразующей способности системы в области легкоплавких эвтектик, из чего следует, что для образования стекол из расплава нужны низкие температуры ликвидуса при высоких значениях энергии связей элементов системы. По сути, энергия одинарной связи не является четким и единственным критерием для стеклообразования. В частности, температура плавления является дополнительной информацией о структурно-химической стабильности стеклообразующего вещества. Относительно устойчивые к кристаллизации стекла образуются в областях бинарных и тройных эвтектик. Следовательно, для оценки стеклообразующей способности системы необходимо также учитывать фазовую диаграмму (или диаграмму плавкости), определяющую состояние, к которому расплав стремится при охлаждении. Стеклообразование в тройной оксидной системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ изучено в работе [1], где указывается также на возможность образования прозрачных стекол в бинарной системе $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ в вышеуказанной области составов. Сведения о диаграмме состояния и плавкости тройной системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ в литературе отсутствуют.

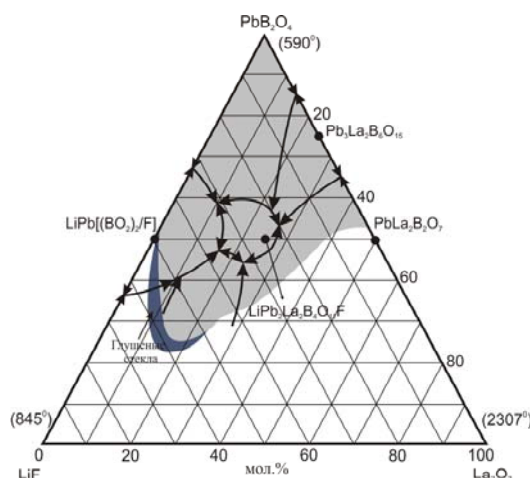


Рис. 1. Диаграмма плавкости и область стеклообразования в системе $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-LiF}$.

Псевдобинарная система $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ в области образования стекол характеризуется двумя эвтектическими составами при содержании 15 и 35 мол.% La_2O_3 . В исследованной области системы образуются два тройных конгруэнтно плавящихся соединения $\text{Pb}_3\text{La}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ и $\text{PbLa}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Ликвидус бинарной системы представлен полями первичной кристаллизации соединений PbB_2O_4 , $\text{Pb}_3\text{La}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ и $\text{PbLa}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где область кристаллизации фазы $\text{Pb}_3\text{La}_2\text{B}_6\text{O}_{12}$ занимает большую часть кристаллизационного поля в псевдобинарной системе. Прозрачные стекла в системе $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ образуются до 40 мол.% фторида, далее как в

бинарной, так и в тройной системе расположена область глушеных стекол [4]. В исследованной области системы образуется конгруэнтно плавящееся соединение $\text{LiPbB}_2\text{O}_4\text{F}$. Отличительной особенностью системы является расширение области стеклообразования при совместном введении La_2O_3 и LiF , что связано с увеличением возможностей в расплаве для возникновения различных кислородных и фторкислородных структурных групп с различной энергией единичных связей, способствующих стеклованию расплава. Область глушеных стекол при высоком содержании LiF связана с образованием групп $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$, структурно не совместимых с боратными группами.

Выявлено образование нового тройного конгруэнтно плавящегося соединения $\text{LiPb}_2\text{La}_2\text{B}_4\text{O}_{11}\text{F}$, поле кристаллизации которого расположено в центре области стеклообразования. Относительно устойчивые к кристаллизации стекла образуются вблизи областей бинарных и тройных эвтектик системы.

Наличие в структуре стекла свободных объемов между структурными элементами предопределяет возможность оптимального перераспределения ионов в каркасе стекла, и поэтому в большинстве случаев рефрактометрические характеристики стекол являются объемно-аддитивными величинами [6,7]. На рис. 2 показано изменение плотности (d) и мольного объема (V) стекол в псевдобинарных системах $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ в зависимости от состава. Видно, что с уменьшением плотности стекол при увеличении в стекле концентрации LiF значения мольного объема практически линейно снижаются, что является суммарным влиянием замены тяжелого компонента – метабората свинца, на более легкий фторид, а также отражением увеличивающейся плотности упаковки боратных, металлокислородных и металлоксифторидных структурных групп [8,9].

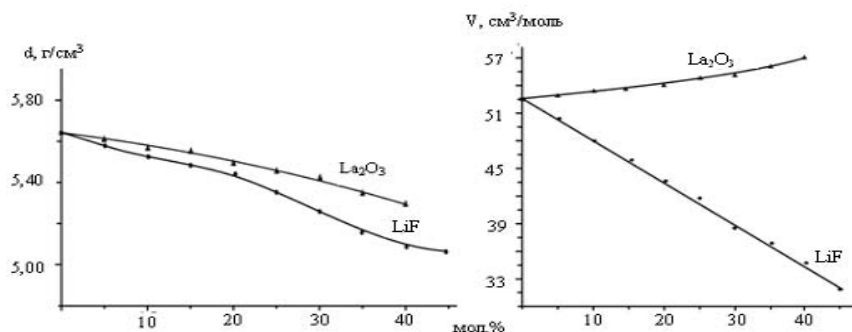


Рис. 2. Изменение плотности (d) и мольного объема (V) стекол систем $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$.

Уменьшение плотности и мольного объема стекол при введении LiF связано с высокой активностью ионов лития строить тетраэдрические $\text{Li}(\text{O},\text{F})_4$ груп-

пы с немостиковыми атомами фтора или кислорода. Если предположить для атома лития возможность парного донорно-акцепторного взаимодействия, сопровождающегося сближением борокислородных цепей, то станет понятным ход кривых, из которых видно, что увеличение фторида приводит к одновременно уменьшению плотности стекол из-за нарушения пространственно-увязанной структуры стекла и более плотной упаковки структурных полиэдров.

При трехмерном сочленении областей ближнего порядка степень эффективного заполнения в пространственной структуре стекла меньше и, следовательно, мольный объем стекла больше. Значения плотности стекол с La_2O_3 более высокие, и наблюдается антибатная зависимость изменения мольного объема от концентрации вводимого оксида. Уменьшение компактности упаковки структуры стекла объясняется значительной разницей длины связей La-O ($2.40\text{\AA}$) в LaO_6 и B-O в группах BO_3 и BO_4 (1.53 и $1.36\text{\AA}$, соответственно) [10].

Несмотря на уменьшение V и рефракции фторсодержащих стекол, уменьшение n_D (рис. 3) связано с постепенным снижением концентрации иона свинца с одновременной заменой кислорода (рефракция – Ro^{2-} в боратных стеклах равна $3.45\text{ см}^3/\text{г-ион}$) на слабополяризующийся фтор ($R_F^- < 2.44\text{ см}^3/\text{г-ион}$) [11,12]. На графике приведены также расчетные величины показателя преломления синтезированных стекол (пунктирные линии), используя формулы аддитивности Ап-пена для многокомпонентных бороалюмосиликатных стекол. Показатель преломления стекол определяется относительно высокой точностью $\sim 0.02\%$, и несоответствие экспериментальных и расчетных данных объясняется низкой относительной долей четырехкоординированных атомов бора в связи с координационными переходами $\text{B(O,F)}_4 \rightleftharpoons \text{B(O,F)}_3$ при высоких концентрациях модификатора (парциальные числа n_i для BO_4 и BO_3 групп соответственно равны 1.610 и 1.464) [6].

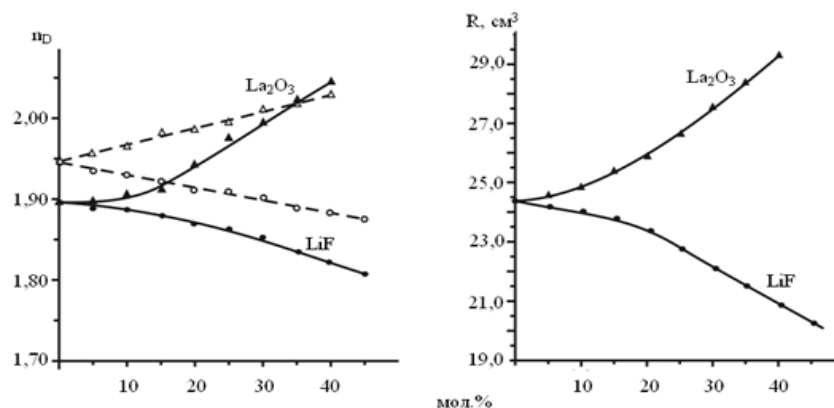


Рис. 3. Изменение показателя преломления (n_D) и мольной рефракции (R) стекол систем $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$.

Из всех элементов, входящих в стекла систем $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3$, кислород в наибольшей степени влияет на величину молярной рефракции (исключение Pb^{2+}), которая прямо пропорциональна ионной поляризуемости. Под влиянием вторичной поляризации O^{2-} слабым катионом лантана расстояние В-О увеличивается и связь ослабляется. Исходя из сказанного следует, что увеличение рефракции с увеличением концентрации La_2O_3 в стекле связано с большей поляризуемостью кислорода в структурных элементах В-О-Ла по сравнению с первоначальными элементами В-О-В [13]. На рис. 3 представлены как экспериментальные, так и расчетные данные показателя преломления стекол в зависимости от состава стекла.

Термическое расширение кристаллических и стеклообразных материалов обусловлено ангармоничностью колебаний ионов в пространственной решетке. Ослабление упругих сил решетки из-за уменьшения степени связности стеклообразного каркаса за счет образования концевых связей предопределяет увеличение ТКЛР и уменьшение температуры стеклования стекол. Концентрация катион-модификаторов, их анионное окружение и структурное положение в каркасе стекла играют наиболее существенную роль при увеличении амплитуды ангармонических колебаний атомов в твердом стекле, вызывающих тепловое расширение [14]. Из рис.4 видно, что высокими значениями ТКЛР и низкими значениями T_g отличаются стекла системы $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-LiF}$. Совместное присутствие в составе стекол ионов модификаторов Pb^{2+} и Li^+ , различающихся ионным радиусом и зарядом, отражается на процессах изменения координации ионов бора и лантана. Структурная интерпретация влияния фторида на характер зависимостей указанных теплофизических свойств объясняется уменьшением в структуре стекла количества тетраэдров $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$, образованием BO_3 и $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ групп с немостиковыми анионами, характеризующимися пониженной прочностью связей [15,16]. В такой структуре увеличивается возможность ионов Pb^{2+} и Li^+ окружить себя энергетически выгодным образом, образуя неравноценные структурные фрагменты $\text{Pb-O-B}^{\text{III}}\text{-O}(\text{F})\text{-}$, $\text{Pb-O-B}^{\text{IV}}\text{-O}(\text{F})\text{-}$, $\text{Li-O-B}^{\text{III}}\text{-O}(\text{F})\text{-}$ и $\text{Li-O-B}^{\text{IV}}\text{-O}(\text{F})\text{-}$. Особенности расположения и пространственная связность указанных координационных полиэдров определяют свойства стекла. Повышение координации катиона-модификатора способствует понижению T_g и увеличению ТКЛР стекла. Стекла лантанборатной системы имеют более низкие значения ТКЛР, причем значения коэффициентов расширения находятся в обратной зависимости от концентрации катиона, а величина температуры стеклования – в прямой. Из хода кривых можно заключить, что упрочняющее воздействие лантан-кислородных полиэдров начинается проявляться уже при первых добавках La_2O_3 .

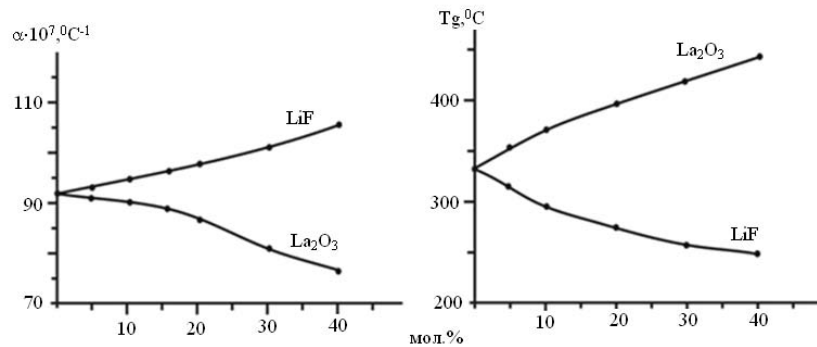


Рис. 4. Изменение ТКЛР и Tg стекол систем PbB₂O₄-LiF (La₂O₃) в зависимости от состава.

Увеличение температуры стеклования связано как с уменьшением концентрации катиона-модификатора, так и с увеличением количества лантанкислородных полиэдров, упрочняющих структуру стекол, и, по-видимому, степень связности стеклообразного каркаса [17]. Причиной монотонного понижения ТКЛР стекол, вероятнее всего, является образование LaO₆ групп, в которых компенсация избыточного заряда происходит за счет катионов-модификаторов, а при координационном переходе бора образуется BO₃ с мостиковым кислородом. При увеличении концентрации La₂O₃ в стекле количество боратных групп становится недостаточным для увеличения термического расширения, а замена боратных групп термически более устойчивыми лантанкислородными полиэдрами увеличивает температуру стеклования стекол.

В результате проведенных исследований выявлены область образования и область устойчивых к кристаллизации стекол в системе PbB₂O₄-La₂O₃-LiF. Определено поле первичной кристаллизации нового тройного конгруэнтно плавящегося соединения LiPb₂La₂B₄O₁₁F. Оценены приращения оптических постоянных и термофизических свойств при совместном введении в стеклообразующую систему LiF и La₂O₃. Показано, что вследствие низкого показателя преломления стеклообразователя B₂O₃ для синтеза флинтгов в состав стекол следует вводить значительные количества высокопреломляющих оксидов.

ԼԱՆԹԱՆԲՈՐԱՏՍՅԻՆ LiF-PbO-La₂O₃-B₂O₃ ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՕՊՏԻԿԱԿԱՆ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Գ. Լ. ՔՈՉԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ,
Վ. Պ. ԹՈՐՈՅԱՆ և Ն. Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ

Աշխատանքում բերված են ուսումնասիրված PbB₂O₄-La₂O₃-LiF համակարգի ապակեգոյացման տիրույթը և հալման դիագրամը: Համակարգը ծառայում է որպես հիմք սպեկտրի կապույտ տիրույթում ցածր հարաբերական դիսպերսիայով ֆլինտերի սինթեզի համար: ԴԹԱ և ռեֆրակտոմետրիկ եղանակներով ուսումնասիրված է ֆազագոյացման գործընթացն ելային կոմպոնենտների ջերմամշակման ժամանակ և հալույթների ապակեգոյացումը, որոնք հանդիսանում են առաջնային եռավալենտ տարրերի օքսիդներ պարունակող համակարգերի ապակեացման երևույթների

մեկնաբանման համար: Ներկայացված են ապակիների ռեֆրակտոմետրիկ և դիֆրակտոմետրիկ բնութագրերը, սրված է կառուցվածքա-քիմիական մեկնաբանությունը կախված բաղադրություն-հատկություն փոփոխությունից:

OPTICAL PROPERTIES OF GLASSES OF LANTHANUM-BORATE SYSTEMS $\text{LiF-PbO-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

G. L. KOCHARYAN, N. M. HARUTYUNYAN, V. P. TOROYAN and N. B. KNYAZYAN

M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, d.2, Argutyan Str., Yerevan, 0051, Armenia
Fax: (37410)231275, e-mail: ionx@sci.am

In paper glass formation area and the fusibility diagram of the investigated $\text{PbB}_2\text{O}_4\text{-La}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ system serving as basis for synthesis of flints with reduced relative dispersion in dark-blue part of the spectrum is presented. With differential thermal analysis DTA and refractometric analysis RFA methods investigated the process of phase formation at initial components heat treatment and glass-formation bathes which is the key factor for understanding the nature of vitrescence systems containing two sesquioxides. Refractometric and dilatometric characteristics of glasses, and structural-chemical interpretation of changes of properties depending on the structure are presented.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Ефимов А.М.* Стекла на основе редких элементов / в кн: Свойства и разработка новых оптических стекол. Л., 1977, с. 216.
- [2] *Генрих М.С., Игнатъева Л.И.* // Труды ГОИ, 1963, т.31, вып.160, с.153.
- [3] *Boyd R. W.* Nonlinear Optics. Oxford, UK, 2008, p. 613.
- [4] *Костанян К.А., Князян Н.Б., Мурадян С.Г., Гаспарян Л.Ф.* // Хим. ж. Армении, 2004, т. 57, №1-2, с. 14.
- [5] *Авдеев С.П., Петров С.Н., Сербя П.В., Гусев Е.Ю.* // Прикладная физика, 2012, №3, с. 140.
- [6] Физико-химические основы производства оптического стекла / под ред. Л.И. Демкиной. Л., Химия, 1976, 456 с.
- [7] *Kaur A., Khanna A., Pesquera C., Gonzalez F., Sathe V.* // J. Non-Cryst. Solids, 2010, v. 356, p. 864.
- [8] *Князян Н.Б.* // Хим. ж. Армении, 2011, т. 64, '2, с. 258.
- [9] *Ushida H., Iwadata Y., Hattori T., Nishiyama S., Fukushima K., Ikeda Y., Yamaguchi M., Misawa M., Fukunaga T., Nakazawa T.* // J. Alloys Compd. 2004, v. 377, p. 167.
- [10] *Сайто К., Хаякава С., Такеи Ф., Ямадера Х.* Химия и периодическая таблица. М., Мир, 1982, 320 с.
- [11] *Аппен А.А.* Химия стекла. Л., Химия, 1974, 351 с.
- [12] *Sidek H.H.H., Rosmawati S., Talib Z.A., Halimah M.K., Daud W.M.* // Am. J. Appl. Sci., 2009, v. 6, p. 1489.
- [13] *Jensen W.B.* // J. Chem. Educ., 1982, v. 59, p. 634.
- [14] *Фельц А.* Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. // М., 1986, 558 с.
- [15] *Князян Н.Б.* / Материалы Международной конференции по химии и химической технологии, Ереван, 2010, с. 31.
- [16] *Киприанов А.А., Карпущина Н.Г.* // Физика и химия стекла, 2006, т. 32, №1, с. 1.
- [17] *Колобкова Е.В.* // Физика и химия стекла, 1988, т. 14, №4, с. 490.