

УДК 541.123.3

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln - La, Nd, Sm, Yb, Y)**Ш.А.Гамидова, Э.С.Кули-заде, Ф.А.Новрузова, С.А.Мехтиева***Институт Катализа и Неорганической Химии им. акад. М.Нагиева
Национальной АН Азербайджана**AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 113; e-mail:chem.@science.az*

Методами физико-химического анализа исследованы тройные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln= La, Nd, Sm, Yb, Y), определены области стеклообразования и построены их ориентировочные диаграммы. Получены прозрачные стекла, определены их термические характеристики.

Ключевые слова: *стеклообразование, монотектика, гомогенность .*

Стеклообразное состояние присуще обширному классу неорганических веществ от отдельных элементов до сложных многокомпонентных систем. Стекло, как искусственный продукт, может включать в свой состав почти все элементы периодической системы.

Боратные стекла обладают некоторыми характерными свойствами, которые и делают их в отдельных случаях незаменимыми. Среди стеклообразующих оксидов можно считать V_2O_3 единственным, на основе которого получены стекла, поглощающие медленные нейтроны. С целью замедления быстрых нейтронов в боратные стекла вводят оксиды бериллия, лития, а для повышения поглощающей способности стекла - оксиды редкоземельных элементов и висмута.

Боратные стекла с участием редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют особый интерес. Введение в боратные стекла оксидов РЗЭ приводит к образованию тугоплавких, люминесцирующих стеклообразных материалов, перспективных для техники как преобразователи, люминофоры, лазерные материалы и др.

В системах, включающих оксиды редкоземельных элементов, лишь в незначительной степени объем области стеклообразования зависит от природы РЗЭ. Введение оксида висмута в тройные системы приводит к разрыхлению структурной сетки стекла [1], а в связи с этим включение Ln_2O_3 в систему

представляет возможность применения этих стекол в качестве активных сред для получения стимулированного излучения [2].

В боратных системах основным стеклообразователем является борный ангидрид. Но значительная роль в формировании стекол в этих системах принадлежит не только борному ангидриду, но и оксиду висмута, также бинарным и тройным соединениям. Некоторые из них способны расширить область стекла вплоть до составов с низким содержанием самого борного ангидрида.

Области стеклообразования в тройных $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ системах граничит с одной стороны с областями расщавивания, а с другой - областями кристаллизации.

Некоторые исследователи попытались объяснить причину расщавивания в расплавах боратных и силикатных системах их структурными особенностями. Согласно предложенной ими теории [3,4] в расплавах систем процесс расщавивания проявляется из-за стремления различных катионов обеспечить собственное окружение кислородом.

Стеклообразование в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$. Для исследования стеклообразования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ проведены синтезы по разрезам: $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 5\text{V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_3$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 5\text{V}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\cdot\text{V}_2\text{O}_3$.

Для уточнения границы

стеклообразования также были синтезированы необходимые составы. Синтезы проводились в платиновых тиглях при температуре 900°-1100°С в течение 8-10 ч. Расплавленные образцы выливались на титановую подложку при комнатной температуре. Полученные стекла - прозрачные, желтоватого цвета.

Методом ДТА изучены термические характеристики полученных стекол: $t_{\text{разм.}}$ - 480- 520⁰ С, $t_{\text{крис.}}$ 530-580°С.

На основе термических данных построена ориентировочная диаграмма области стеклообразования в системе. Граница однородных стекол берет свое начало от монотектики М₁ - 22 мол% до 66 мол% В₂О₃ (на стороне В₂О₃-В₂О₃) и простирается, огибая область раслаивания, и примыкает к монотектике М₂ -21.5 мол% La₂O₃ (на стороне La₂O₃ - В₂О₃).

Стеклообразование в системе ограничивается монотектическими кривыми: со стороны La₂O₃ - В₂О₃ ~ 21.5 мол% La₂O₃, со стороны В₂О₃-В₂О₃ - до 22.5 мол% В₂О₃.

Стеклообразование в системе В₂О₃-В₂О₃-Nd₂O₃ [5].

Стекла этих систем синтезированы в платиновых тиглях при температуре 1100° С. Полученные расплавы заданного состава отливались на титановую подложку при комнатной температуре на воздухе. До 15 мол% Nd₂O₃- стекла, гомогенные зеленоватокоричневые, от 15% до 25мол% - стекло-кристаллы, а при более высоких концентрациях – кристаллические.

Стеклообразцы на термограммах имели эффекты размягчения - 410 -420° С. Температуры кристаллизации также разнятся до 15 мол% Nd₂O₃ - 450° С, а при более высоких концентрациях оксида неодима - 530°С.

Стеклообразование в системе В₂О₃-В₂О₃-Sm₂O₃ [6].

С целью исследования стеклообразования и уточнения его границы в системе В₂О₃-В₂О₃-Sm₂O₃ были синтезированы необходимые составы при температуре 900- 1000° С в течении 6-8 ч. Полученные стекла - прозрачные , желтого цвета.

Методом ДТА изучены термические характеристики: температуры размягчения (в пределах 450-510° С) плавления и кристаллизации (550÷620° С).

Стеклообразная система на основе боратов висмута, самария и борного ангидрида ограничивается монотектическими кривыми: со стороны Sm₂O₃-В₂О₃ раслаивание распространяется до 26,5 мол% Sm₂O₃ со стороны В₂О₃-В₂О₃ - до 22,5мол% В₂О₃. Полученные в этой области все стекла раслаиваются и при охлаждении ликвируют.

На основе данных термического исследования построена ориентировочная диаграмма области однородных стекол в тройной системе В₂О₃-В₂О₃-Sm₂O₃.

Граница стеклообразования однородных стекол в системе берет свое начало от монотектики М₁-22мол% -до 66 мол% В₂О₃- на стороне (В₂О₃-В₂О₃) и простирается: огибая область раслаивания и примыкается к монотектике М₂ -26,5 мол % Sm₂O₃ (на стороне Sm₂O₃ - В₂О₃).

Стеклообразование в системе В₂О₃-В₂О₃-Yb₂O₃ [7]. Исследование проводили методами физико-химического анализа по сечениям: В₂О₃·3В₂О₃-Yb₂O₃·В₂О₃, 3В₂О₃·5В₂О₃-Yb₂O₃·В₂О₃, В₂О₃·В₂О₃-Yb₂O₃·В₂О₃ при температуре 1100°-1150°С. Цвет стекол меняется от светло желтого до оранжевого.

В системе выявлены три области: область гомогенных стекол, кристаллических образцов, ликвации. Гомогенные стекла содержат 24-48 мол% : В₂О₃, 52-75мол% В₂О₃ и 1-15мол% Yb₂O₃. Температуры размягчения - 450 ÷ 550⁰ С, кристаллизации - 630°С, метатектическое превращение происходит при 970°С.

Стеклообразование в системе В₂О₃-В₂О₃-Y₂O₃ [8].

Исследовано сечение тройной системы В₂О₃- В₂О₃-Y₂O₃, одним из компонентов является ортоборат иттрия YBO₃, а другим - бораты висмута: В₂О₃·3В₂О₃ или 3В₂О₃·5В₂О₃. Для уточнения границы стеклообразования дополнительно синтезированы необходимые составы. Выбранную систему изучали рентгенофазовым методом.

Синтезы проводили в платиновых тиглях при температуре 1000-1100°C. Для синтеза использовали: оксиды висмута и иттрия марки «ч.д.а.» и борную кислоту марки «х.ч.». Термообработку составов проводили ступенчато при 500,700,800 и 1000°C. Образцы составов до 22,5 мол% Y_2O_3 при отливке застывали в виде стекол, а при более высоких концентрациях образовывались стеклокристаллы.

ДТА стекол, приведенный по кривым нагревания образцов, позволил определить их термические характеристики: температуры размягчения ~440-480°C, и температуры кристаллизации: 550, 600 и 665°C. Температура кристаллизации стекол этой системы с введением компонента $Y_2O_3 \cdot V_2O_5$ повышается до 620°C.

Поскольку в системе имеет место образование перитектического соединения $Y_2O_3 \cdot 3V_2O_5$, значительную область занимает расслаивание, определена концентрационная граница области стекол.

Таким образом, в системах: $Bi_2O_3 - V_2O_5 - Ln_2O_3$ ($Ln=La, Nd, Sm, Yb, Y$) определены температуры стеклования и кристаллизации. Установлено, что образование соединения $Ln_2O_3 \cdot V_2O_5$ в значительной степени влияет на температуру кристаллизации в исследуемых системах.

Температурные характеристики стекол систем: $Bi_2O_3 - V_2O_5 - Ln_2O_3$ ($Ln=La, Nd, Sm, Yb, Y$) в области концентрации до 15 моль% Ln_2O_3 близки, что свидетельствует о ведущей роли боратов висмута в стеклообразовании указанных систем.

По ИК-спектрам поглощения начиная от 20 моль% Ln_2O_3 , в составе образцов бор

фиксируется только в тройной координации. Выявляются полосы поглощения 772 и 712 cm^{-1} в образцах с меньшим содержанием Ln_2O_3 , также присутствие полос 616 и 1496 cm^{-1} указывает на наличие четырехкоординированного бора.

Во всех системах область стеклообразования ограничивается монотектическими кривыми, происходит расслаивание и две несмешивающиеся жидкие фазы затвердевают слоями.

Монотектики в системах:

- 1) $La_2O_3 - V_2O_5$ от 0 -до 21.5 мол % La_2O_3
темп, монотектики $t \sim 1136^\circ C$
- 2) $Nd_2O_3 - V_2O_5$ до 22.4 мол % Nd_2O_3
темп, монотектики $t \sim 1148^\circ C$
- 3) $Sm_2O_3 - V_2O_5$ от 0-до 26.7 мол% Sm_2O_3
темп, монотектики: $t = 1150^\circ C$
- 4) $Yb_2O_3 - V_2O_5$; от 0 до 31 мол % Yb_2O_3
темп, монотектики $t = 1445^\circ C$
- 5) $Y_2O_3 - V_2O_5$ от 0 до 30.1 мол % Y_2O_3
темп. монотектики $t = 1373^\circ C$.

Монотектическое равновесие в присутствии лантаноидов от лантана до самария происходит с их метаборатами: $La(BO_2)_3$ 1145°C, $Nd(BO_2)_3$ 1175°C, $Sm(BO_2)_3$ 1116°C, а у остальных с ортоборатами - $LnBO_3$. Это связано с инконгруэнтным плавлением (разложением) их метаборатов.

ИК - спектры поглощения у метаборатов одинаковые, их структура состоит из борокислородных тетраэдров и треугольников в виде полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гамидова Ш.А., Агаев А.М., Заргарова М.И. // «Трансформирование структурных фрагментов в стекле на основе дибората лития». V Респ. науч. конф. «Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение», сб. статей. Баку. 1993. С. 165-166.
2. Аппен А.А. «Химия стекла». 1970. С. 221.
3. Ликвационные явления в стеклах. Сборник трудов симпозиума. Изд. Наука. 1969.
4. Levin E.M. *Liquid immiscibility in the rare earth oxide-boric systems.* // *Phys. Chem. Classes.* 1967. P.90-93.
5. Гамидова Ш.А. // «Стеклообразование в системе $Bi_2O_3 - V_2O_5 - Nd_2O_3$ ». Аз. хим. журн. Баку. 2002. т 4. С. 130-132.
Gamidova Sh.A. // «*Stekloobrazovanie v sisteme $Vi_2O_5 - V_2O_5 - Nd_2O_3$* ». *Az. him.*

- zhurn. Baku. 2002. t 4. S. 130-132.*
6. Танрывердиев В.С.// «Физико-химические исследования системы: « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$ и свойства фаз». Баку. 1996. ИНФХ АН. Аз. Респ. Дисс... к.х.н.
 7. Ахмедова Н.А., Мустафаев Н.М., Заргарова М.И. // «Фазовые взаимодействия в системах ортобората иттербия - многоборатные висмутовые соединения ($\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{B}_2\text{O}_3$). IV Республиканская конф. по физико-хим. анализу и неорганического материаловедения. БГУ. Баку. 1998. С. 71-74. *Ahmedova N.A., Mustafaev N.M., Zargarova M.I. // «Fazovye vzaimodejstvija v sistemah ortoborata itterbija - mnogoboratnye vismutovye soedinenija ($\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$, $3\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{B}_2\text{O}_3$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{B}_2\text{O}_3$). IV Respublikanskaja konf. po fiziko-him. analizu i neorganicheskogo materialovedenija. BGU. Baku. 1998. S. 71-74.*
 8. Кули-заде Э.С., Заргарова М.И.// «Характер фазовых взаимодействий ортобората иттрия с боратами висмута». Сб. статей мат. III республиканской конференции. БГУ. 1997. С. 110-113. *Kuli-zade Je.S., Zargarova M.I.// «Harakter fazovyh vzaimodejstvij ortoborata ittrija s boratami vismuta». Sb. statej mat. III respublikanskoj konferencii. BGU. 1997. S. 110-113.*
 9. Заргарова М.И., Гамидова Ш.А., Кули-заде Э.С.// «Особенности стеклообразования в тройных боратных системах лития, висмута и РЗЭ (Y, Yb, Nd)». III Респ. конф. Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение. Сб. статей Баку 1997.С. 110-113. *Zargarova M.I., Gamidova Sh.A., Kuli-zade Je.S.// «Osobennosti stekloobrazovanija v trojnyh boratnyh sistemah litija, vismuta i RZJe (Y, Yb, Nd)». III Resp. konf. Fiziko-himicheskij analiz i neorganicheskoe materialovedenie. Sb. statej Baku 1997.S. 110-113.*

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln-La, Nd, Sm, Yb, Y) SİSTEMLƏRİNDƏ ŞÜŞƏMƏLƏGƏLMƏ

Ş.F.Həmidova, E.S.Qulu-zadə, F.A.Novruzova, S.A.Mehdiyeva

AMEA-nın akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: chem.@science.az

Fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln= La, Nd, Sm, Yb, Y) üçlü sistemləri analiz edilmişdir, şüşə əmələgəlmə sahələri təyin edilmiş və onların təxmini diaqramları qurulmuşdur. Şəffaf şüşələr alınmış və onların termiki xassələri təyin edilmişdir.

Açar sözlər: şüşəmələgəlmə, monotektika, homogenlik.

GLASS FORMATION IN THE SYSTEMS $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln-La, Nd, Sm, Yb, Y)

Sh.F.Hamidova, E.S.Kuli-zade, F.A.Novruzova, S.A.Mehdiyeva

Acad. M.Nagiyev Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry, ANAS
AZ 1143, Bakı, H.Cavid pr., 113; e-mail: chem.@science.az

Ternary systems $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ (Ln-La, Nd, Sm, Yb, Y) have been examined by physical-chemical methods; glass formation areas established and their approximate diagrams designed. Transparent glasses obtained and their thermal properties determined.

Keywords: glass formation, monotectic, homogeneity.

Поступила в редакцию 22.03.2015.