

Литература

1. I. Hobrecht. Glastechn. Berichte, 1926, 59, 2680—2691.
2. H. Lütge. Glastechn. Berichte, 1932, 10, 374—380.
3. Ф. Граве, С. Проктер. Рефераты IV Международного конгресса по стеклу в Париже. 1936.
4. V. Ctyrocy. Journ. Soc. Class. techn., 1940, 112—116.
5. В. Вейль. Окрашенные стекла. Шеффилд, 1951.
6. R. Vickerly. Amer. Ceram. Soc. 1958, 41, 11, 541—542.
7. М. А. Ельяшевич. Спектры редких земель. М., 1953.
8. С. Г. Ковчур. Исследование влияния окиси празеодима в присутствии окислов Со, Ni и Сг на спектральную абсорбцию и некоторые физико-химические свойства силикатных стекол. Канд. дисс. Минск, БПИ, 1968.

С. Г. КОВЧУР, С. Е. САВИЦКИЙ, А. П. ГАЙДУК, З. Е. КОВЧУР

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-АБСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ НИКЕЛЕВЫХ СТЕКОЛ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ Pr^{3+} И Nd^{3+}

С целью получения стекол, обладающих определенными оптическими характеристиками, нами проведена работа по изучению влияния NiO в присутствии ионов Pr^{3+} и Nd^{3+} на спектральную абсорбцию свинцовокальциевосиликатных, мало-свинцовых [1, 10] и натриевокальциевосиликатных стекол.

В связи с тем что ионы празеодима, неодима и других редкоземельных элементов имеют характерные спектры поглощения в узком диапазоне волн видимого спектра (рис. 1), они пригодны для активирования стекол с целью получения различных цветов и оттенков. Следует заметить, что влияние окисей празеодима и неодима в сочетании с закисью никеля на спектральное поглощение стекол, а также влияние состава стекла на эти характеристики изучено мало. В некоторых исследованиях указываются только качественные характеристики некоторых свойств стекол, активированных Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и другими окислами редкоземельных элементов [2—9].

Настоящее исследование представляет систематическое изучение влияния композиции активаторов NiO+ Pr_2O_3 и NiO+ Nd_2O_3 в различных соотношениях на спектры абсорбции четырех типов стекол. Составы указанных стекол приведены в табл. 1.

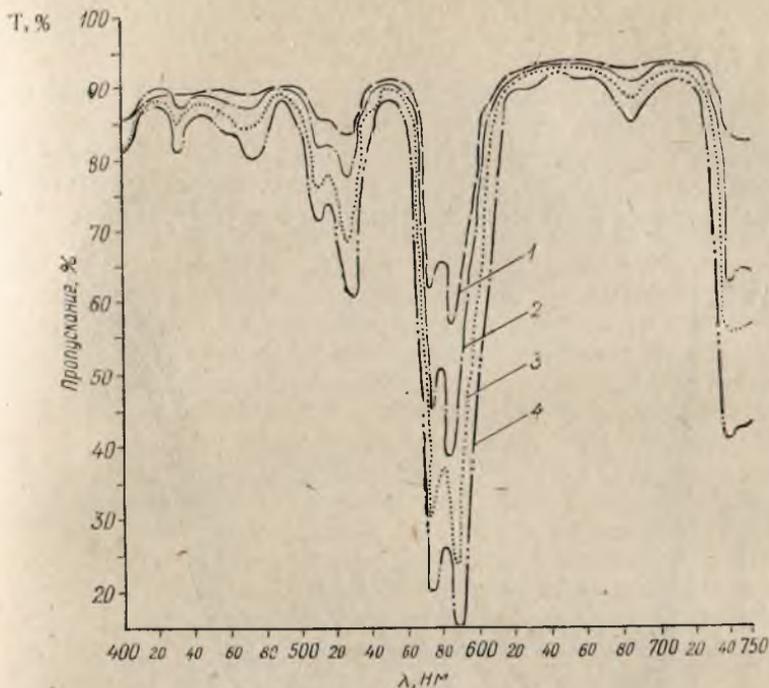


Рис. 1. Кривые пропускания стекол, легированных окисью неодима:

- 1 — стекло А, 1 вес. % Nd_2O_3 ;
 2 — стекло А, 2 вес. % Nd_2O_3 ;
 3 — стекло А, 3 вес. % Nd_2O_3 ;
 4 — стекло А, 4 вес. % Nd_2O_3 .

Таблица 1

СОСТАВЫ СТЕКОЛ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Оксиды	Стекло А		Стекло Б		Стекло В		Стекло Г	
	цинцовокальцево-силикатное		малосвинцовое		малосвинцовый хрусталь		натриевокальцево-силикатное	
	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %	вес. %	мол. %
SiO_2	51,00	71,42	60,2	72,65	61,00	72,95	74,50	75,35
PbO	30,00	11,27	9,8	3,19	13,00	4,28	—	—
BaO	3,00	1,68	7,0	3,34	5,00	2,67	—	—
ZnO	3,00	3,11	3,0	2,68	3,00	3,11	—	—
B_2O_3	—	—	1,5	1,67	1,00	1,12	—	—
CaO	—	—	3,0	3,92	—	—	9,00	9,77
K_2O	11,00	9,83	14,00	10,81	—	—	4,00	2,62
Na_2O	—	—	—	—	15,0	11,5	11,75	11,53
Na_2O (селитрой)	2,0	2,62	1,5	1,74	2,00	2,37	0,75	0,72

В состав всех стекол Pr_2O_3 , Nd_2O_3 и NiO вводились сверх 100% основного состава в следующих количествах: Pr_2O_3 —3; 6; 9 и 12 вес. %, Nd_2O_3 — 1; 2; 3; 4 вес. %, а NiO — 0,15; 0,25; 0,50 и 0,75 вес. %.

Варка стекол производилась при температуре $1450 \pm 5^\circ$ в печах проблемной лаборатории стекла БПИ с последующей проверкой в производственных условиях на Борисовском стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского. Сырьевые материалы применялись химически чистыми. Светопропускание активи-

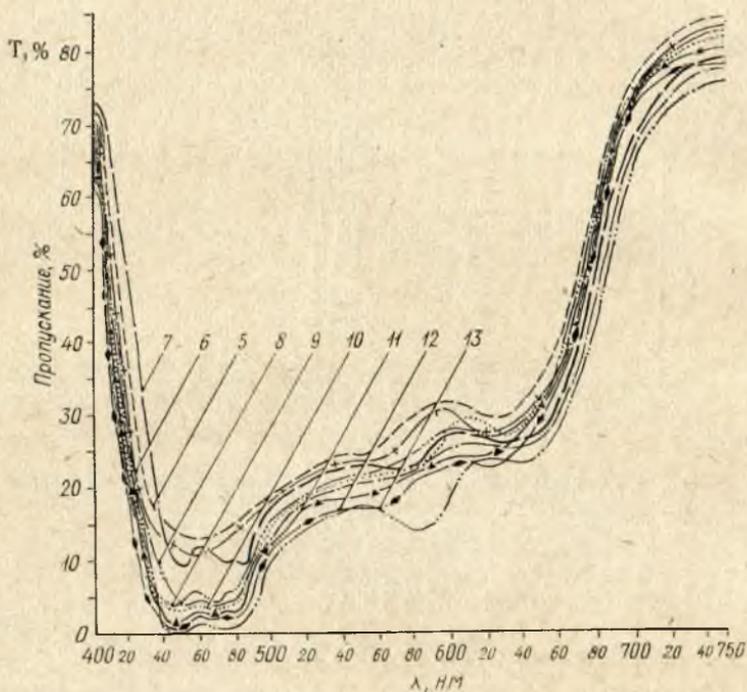


Рис. 2. Кривые пропускания празеодимовоникелевых стекол на основе состава А:

- 5 — стекло Г, 0,2 вес. % NiO ;
- 6 — стекло А, 0,25 вес. % NiO ;
- 7 — стекло А, 0,25 вес. % NiO , 3 вес. % Pr_2O_3 ;
- 8 — стекло А, 0,25 вес. % NiO , 6 вес. % Pr_2O_3 ;
- 9 — стекло А, 0,25 вес. % NiO , 9 вес. % Pr_2O_3 ;
- 10 — стекло А, 0,25 вес. % NiO , 12 вес. % Pr_2O_3 ;
- 11 — стекло Г, 0,50 вес. % NiO , 3 вес. % Pr_2O_3 ;
- 12 — стекло Г, 0,50 вес. % NiO , 6 вес. % Pr_2O_3 ;
- 13 — стекло Г, 0,50 вес. % NiO , 12 вес. % Pr_2O_3 .

рованных стекол в видимой области спектра определялось на спектрофотометре СФ-4а. Измерения производились на образцах $20 \times 10 \times 1$ мм.

Свинцовокалиевосиликатные и натриевокальциевосиликатные стекла (рис. 2) с содержанием 0,25 и 0,50 вес. % окиси никеля и переменными количествами Pb_2O_3 имеют четыре максимума на фоне широкой полосы поглощения в видимой области спектра при λ 443, 470, 480 и 580 нм, что соответствует светопоглощению стекол, активированных Pb_2O_3 [6, 11, 12]. Таким образом, мы имеем комбинированные кривые, полученные наложением спектров пропускания стекол, активированных Pb_2O_3 , и стекол, легированных NiO. Поэтому величина спектрального пропускания в интервале длин волн 400—500 нм, где поглощает Pb_2O_3 , отличается от величин пропускания стекол, активированных только NiO. Максимумы поглощения этих стекол сглажены, так как большая оптическая плотность образцов обеспечивает практически полное поглощение света в области максимумов. Сдвигов в сторону коротких или длинных лучей не наблюдается. Увеличение концентрации Pb_2O_3 до 12 вес. % при концентрации NiO 0,25 вес. % приводит к еще большему увеличению оптической плотности по всему видимому спектру для стекла, а в интервале длин волн 440—660 нм пропускание вообще отсутствует. Стекла этой серии прозрачны лишь частично для фиолетовых и красных лучей.

Как видно из сравнения кривых, увеличение оптической плотности в красной области нельзя связать только с наличием иона Pb^{3+} . По-видимому, происходит изменение спектра поглощения и иона Ni^{2+} . Увеличение концентрации окиси никеля до 0,5 вес. % при тех же концентрациях Pb_2O_3 в свинцовых стеклах приводит к резкому уменьшению пропускания по всему спектру и лишь для стекол с 3 и 6% Pb_2O_3 заметны максимумы поглощения при λ 580 и 640 нм. Увеличение содержания NiO в свинцовокалиевосиликатных стеклах до 0,75 вес. % в сочетании с Pb_2O_3 приводит к уменьшению пропускания по всему видимому спектру до полного поглощения (рис. 3).

Нами установлено также, что на малосвинцовые стекла на основе составов Б и В сочетание колорантов $Pb_2O_3 + NiO$ оказывает аналогичное действие по активированию, как на свинцовокалиевосиликатные стекла на основе состава А. Как видно из рис. 3, характер кривых спектрального пропускания

натриевокальциевосиликатных стекол, легированных $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, такой же, как и у свинцовокалиевосиликатных стекол. Сравнивая кривую спектрального пропускания нат-

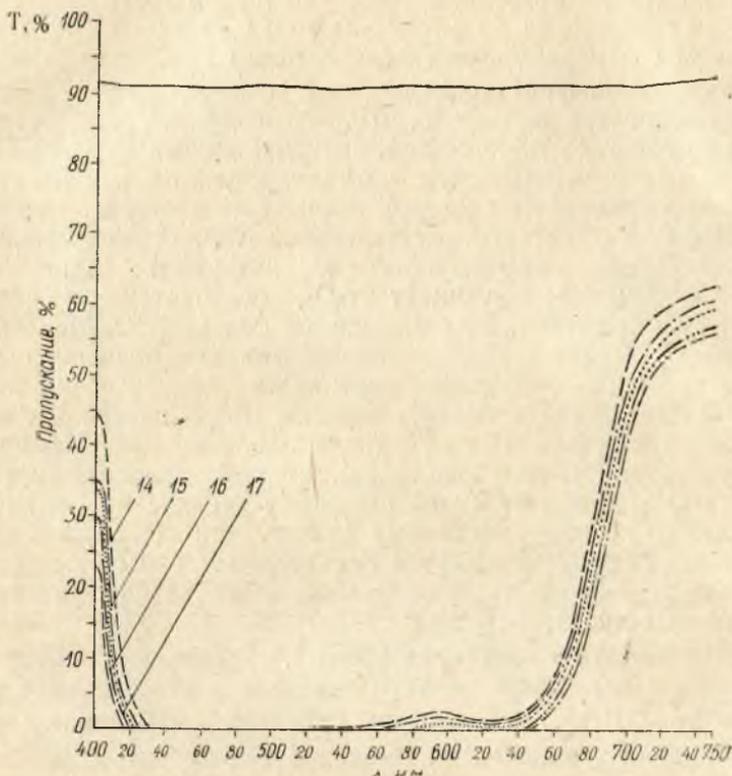


Рис. 3. Кривые пропускания празеодимоникелевых стекол на основе Г:

- 14 — стекло Г, 0,75 вес. % NiO , 3 вес. % Pr_2O_3 ;
- 15 — стекло Г, 0,75 вес. % NiO , 6 вес. % Pr_2O_3 ;
- 16 — стекло Г, 0,75 вес. % NiO , 9 вес. % Pr_2O_3 ;
- 17 — стекло Г, 0,75 вес. % NiO , 12 вес. % Pr_2O_3 .

риевокальциевосиликатного стекла, легированного только закисью никеля в количестве 0,25 вес. %, с кривыми пропускания стекол с празеодимом, можно видеть, что первый максимум поглощения никелевого стекла с длиной волны 453 нм совпадает с избирательной синей полосой поглощения иона празеодима в интервале длин волн 440—480 нм. Этим обстоятельством мы объясняем усиление окрашивания празеодимово-

никелевых стекол, а также сглаживание и приближение по интенсивности максимумов поглощения в синей части видимого спектра. Увеличение концентрации закиси никеля до 0,50 и до 0,75 вес. % при тех же концентрациях Pr_2O_3 в натриевокальциевосиликатных стеклах приводит к резкому уменьшению пропускания по всему спектру. Эти стекла прозрачны лишь в узкой фиолетовой и крайней красной области спектра.

Нами исследовался также характер спектрально-абсорбционных кривых свинцовокалиевосиликатных, малосвинцовых и натриевосиликатных стекол, активированных закисью никеля в композиционном сочетании с окисью неодима в различных соотношениях в интервале длин волн 400—750 нм .

В случае активирования свинцовых стекол сочетанием $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, как и $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$, имеем комбинированные спектрально-абсорбционные кривые, полученные наложением спектров пропускания стекол, легированных Nd_2O_3 , и стеклом активированных NiO . Оптическая плотность их велика, и просматриваются лишь максимумы поглощения при λ 574 и 586 нм . Эти стекла прозрачны лишь частично для фиолетовых и красных лучей, как и при активации празеодимом.

На основании полученных экспериментальных данных по активированию свинцовокалиевосиликатных стекол NiO отдельно, а также $\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ и $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ мы считаем, что окислы редкоземельных элементов празеодима и неодима в этих стеклах способствуют упрочнению структуры и противодействуют появлению дополнительного максимума поглощения с длиной волны 432 нм в фиолетовой области спектра в результате сдвига его из ультрафиолетовой области в видимую, а также из инфракрасной в видимую с длиной волны 747 нм (рис. 4). На рисунке изображены кривые пропускания свинцовокалиевосиликатных и малосвинцовых стекол, легированных только NiO .

Влияние исходного состава стекла на активирование никелем В. Вейль [15] объясняет тем, что в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ силикатов ионы никеля меняют свою координацию от шестикратной к четырехкратной в указанном порядке от лития к рубидию. В силикате рубидия ион Ni^{2+} склонен к образованию центра тетраэдра $[\text{NiO}_4]$. Вследствие более слабых сил притяжения у иона рубидия (ионный радиус равен 1,49) ион двухвалентного никеля образует собственный координационный комплекс. С уменьшением величины ионов щелочных металлов и увеличением их потенциала ионизации иону Ni^{2+}

становится все более трудно сохранять свое решеткообразующее положение. Из активного центра координационного полиэдра он переходит в положение модификатора структур-

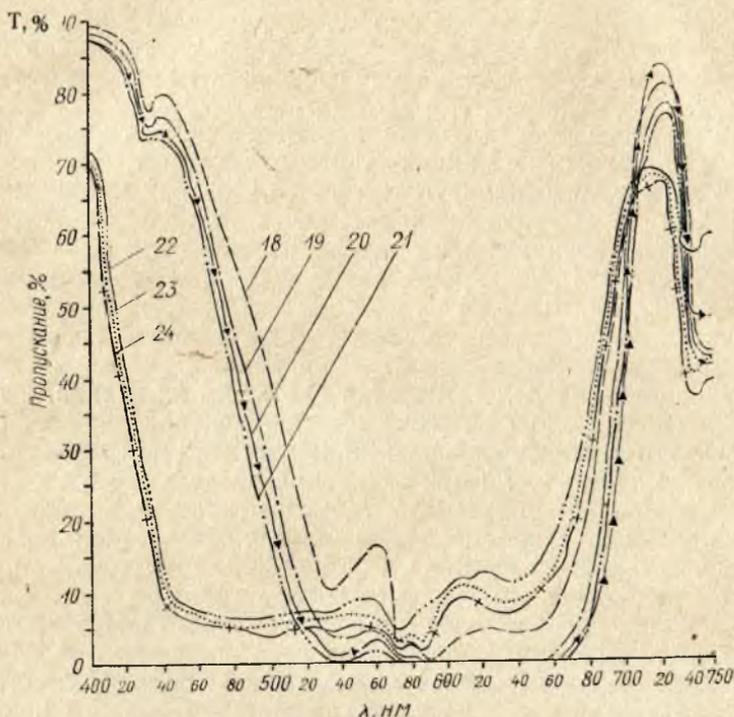


Рис. 4. Кривые пропускания празеодимовоникелевых стекол на основе:

- 18 — стекло А, 0,15 вес. % NiO;
- 19 — стекло А, 0,25 вес. % NiO;
- 20 — стекло А, 0,50 вес. % NiO;
- 21 — стекло А, 0,75 вес. % NiO;
- 22 — стекло Б, 0,25 вес. % NiO;
- 23 — стекло Б, 0,50 вес. % NiO;
- 24 — стекло Б, 0,75 вес. % NiO.

ной решетки, удаляясь при этом дальше от окружающих его ионов кислорода, а в стекле, содержащем окись лития, группы $[\text{NiO}_4]$ совсем не могут образовываться, так как ионный радиус лития равен 0,68.

Композиционное сочетание $\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{NiO}$ оказывает аналогичное действие на активирование малосвищовых и натрие-

вокальциевосиликатных стекол, как и на свинцовокалиево-силикатные стекла на основе состава А. Празеодимовоникелевые стекла окрашены в фиолетовый, оранжевый, чистый пурпурный, желтый и оранжево-красный цвет с различными оттенками. Неодимовоникелевые стекла окрашены в чистый пурпурный, оранжево-желтый и пурпурный цвет.

Выводы

Изменение концентрации закиси никеля при активировании стекол разного состава без легирующих добавок приводит не только к сдвигу максимумов поглощения, но и к изменению характера кривых спектральной абсорбции. Этот факт свидетельствует о том, что в одних стеклах преобладает комплекс $[\text{NiO}_6]$, а в других — $[\text{NiO}_4]$. Поэтому ион никеля в структурной решетке в одних стеклах играет роль решеткообразователя, а в других — роль модификатора.

Во всех празеодимовоникелевых и неодимовоникелевых стеклах никель находится в виде решеткообразующего комплекса $[\text{NiO}_4]$, а окислы редкоземельных элементов празеодима и неодима способствуют упрочнению структуры свинцовых стекол и противостоят образованию в этих стеклах комплекса $[\text{NiO}_6]$.

Полученные стекла нашли широкое применение для производства декоративно-художественных изделий. Эти стекла также пригодны для производства драгоценных камней и стекол специального назначения.

Литература

1. С. Г. Ковчур. Хрустальные стекла с малым содержанием. Стекло и керамика, 1963, № 5, стр. 31—34.
2. J. Hobrecht. Glastechn. Berichte, 1926, 59, 2680—2691.
3. H. Lütge. Glastechn. Berichte, 1932, 10, 374—380.
4. V. Ctyrocy. Journ. Soc. glass techn., 1940, 112—116.
5. R. Stair, C. Faick. Journ. Res. Nat. Bur. Standards, 1947, 1, 38.
6. A. Gattere. S. Krishramury. Journ. Optic Soc. Amer., 1952, 42, № 2, 143.
7. I. Löffler. Verres a forte teneur en oxides de terres rares. Fr. Pat. 1046507, Dec. 7, 1953, 1955, 29601.
8. R. Vickery. Journ. Amer. Ceram. Soc., 1958, 41, № 11, 341—542.
9. F. Rosentahl. Journ. Optic Soc. Amer., 1960, 50, 508—510.
10. С. Е. Савицкий, Я. В. Шкляр, С. Г. Ковчур, А. П. Гайдук. Малосвинцовые стекла. Промышленность Белоруссии, 1970, № 9.
11. И. И. Китайгородский, Н. В. Артамонова. Изучение влияния добавок окиси празеодима на свойства некоторых стекол. ДАН СССР, 1960, 130, № 4.

12. Г. О. Карапетян, А. Л. Рейхшахрихт. Люминесцирующие стекла как материал для оптических квантовых генераторов. Неорганические материалы, 1967, № 2, 217.

13. В. В. Варгин. Производство цветного стекла. М.—Л., 1940, 94—97.

14. И. И. Китайгородский. Крашение и глушение стекла. М., 1935, 42—51.

15. В. Вейль. Окрашенные стекла. Шеффилд, 1951.

С. Г. КОВЧУР, А. П. ГАИДУК, З. Е. КОВЧУР

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАЛОСВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ

По литературным данным, зарубежные заводы сортовой посуды длительное время работали на составах хрустальных стекол, приведенных в табл. 1.

Таблица 1
СОСТАВЫ ХРУСТАЛЬНЫХ СТЕКОЛ, ВЕС %

Окислы	SiO ₂	PbO	BaO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O (селитрой)
Стекло А	51,00	30,00	3,00	3,00	11,00	2,00
Стекло Б	67,00	10,00	3,00	3,00	15,00	2,00

Однако в результате варки стекол в лабораторных и производственных условиях на Борисовском стекольном заводе им. Ф. Э. Дзержинского оказалось, что стекло Б обладает повышенной склонностью к образованию камней и свилей, в результате чего не может быть использовано в производстве. Поэтому авторы поставили своей целью синтезировать хрустальные стекла с малым содержанием окиси свинца, не нарушив в основном тех свойств, которыми характеризуются хрустальные стекла. При разработке рациональных составов малосвинцовых хрусталей учитывалась реальная возможность образования свилей и камней в свинцовокалиевосиликатных стеклах. Изучение качества свинцовокалиевосиликатных стекол позволило установить наиболее распространенные пороки стекла в виде белых контактных камней, которые состоят из щелочных алюмосиликатов лейцита и карнегита; камней тяжелой фракции песка в виде отдельных разбросанных зерен природного силлиманита и кианита и глиноземистой свили.