

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОСОБО ЧИСТОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СВИНЕЦ-СОДЕРЖАЩЕЙ СИЛИКАТНОЙ КОМПОЗИЦИИ.

Н.Н. АЛИЕВ, С.С. АБДУЛЛАЕВА

Азербайджанский Медицинский Университет,
г. Баку, ул. Бакиханова, 23.

Методами ИК спектроскопии, дериватографии и рентгенофазового анализа изучены процессы формирования структуры композиции $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{SiO}_2$. Показано, что атомы легирующих добавок встраиваются в кремнеземную основу композиции и образуют металл-силоксановые связи, которые приводят к образованию линейных структур.

В последнее время все большее значение приобретают многокомпонентные синтетические композиции особой чистоты, являющиеся новыми перспективными исходными материалами для оптического стекловарения, волоконной оптики и лазерной техники. Технология производства таких композиций, основанная на зольгель методе, обеспечивает высокую равномерность распределения компонентов по объему материала и высокую чистоту. Характерным для таких материалов является особая чистота. Содержание в них таких красящих примесей, как ванадий, никель, хром, кобальт, марганец и медь не превышает 10^{-6} , а наиболее трудно извлекаемой примеси железа не более $10^{-4}+10^{-5}\%$ масс.

Настоящая работа посвящена изучению некоторых физико-химических и структурных характеристик композиции $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 71,84SiO₂-14,19PbO-2,50B₂O₃-10,34K₂O-1,13Na₂O (в моль %) методами ИК спектроскопии, дериватографии и рентгенофазового анализа.

Стеклообразные образцы композиции были получены путем согидролиза тетраэтоксисилана в присутствии нитратов натрия, калия, свинца и борной кислоты с последующей термообработкой, а кристаллические образцы композиции-согласно методике, приведенной в [1].

Методами ИК спектроскопии, дериватографии и рентгенофазового анализа изучены процессы формирования структуры композиции.

Для съемки ИК спектров образцы спрессовывали в таблетки с КВт под давлением 300 Гпа. Регистрацию спектров проводили на спектрофотометре UR-20. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе ОД-103 "МОМ". Эталонном сравнения служил прокаленный оксид алюминия. Скорость нагрева - 3 К/мин. Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием монохроматора Гинье-де-Вольфа на установке ДРОН-0,5 (CuK_α-излучение). В качестве внутреннего стандарта использовали германий.

В полученных образцах отношение $(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3 > 1$. Это указывает, согласно [2], на то, что большая часть атомов бора занимает в структуре композиции тетраэдрические позиции, замещая в них кремний, а остальные атомы бора находятся в октаэдрическом кислородном окружении. Это согласуется с данными ИК спектроскопии. Таким образом большие значения Ср композиции по отношению к значениям Ср для SiO₂, обусловленные образованием более "рыхлого", чем для SiO₂, каркаса в образцах композиции с участием

тетраэдров BO₄ [3]. Это приводит к некоторым искажениям характера связей Si-O и B-O, о чем свидетельствуют также и спектроскопические данные.

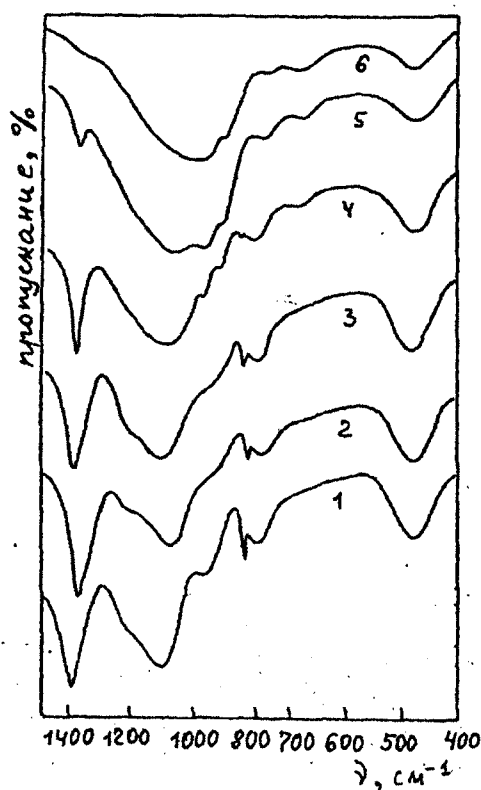


Рис. 1. ИК-спектры композиции $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ температура обработки стекла SiO₂(1) при 343 К, для стеклообразной композиций 343 (2); 543 (3); 643 (4); 963 (5); 1273 К(6)

На рисунке 1 представлены изменения ИК спектра образца композиции при термообработке. Из спектральных данных следует, что кремнеземная матрица образца аморфна. Это подтверждается диффузным характером полос колебаний связей Si-O(Si) 1100, 800 и 465 см⁻¹ в спектре этого образца (кривая 1). Наличие в спектре полос 1390 и 820-840 см⁻¹, ответственных за колебания нитрат-иона [4], указывает на присутствие в образце нитратов калия и свинца, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Отсутствие в ИК спектрах и на рентгенограммах признаков наличия борной кислоты в виде отдельной фазы можно объяснить или недостаточной чувствительностью этих методов для обнаружения

малых количеств H_3BO_3 в композиции (содержание B_2O_3 не превышает 3 % масс), или вхождением атомов бора в основу SiO_2 .

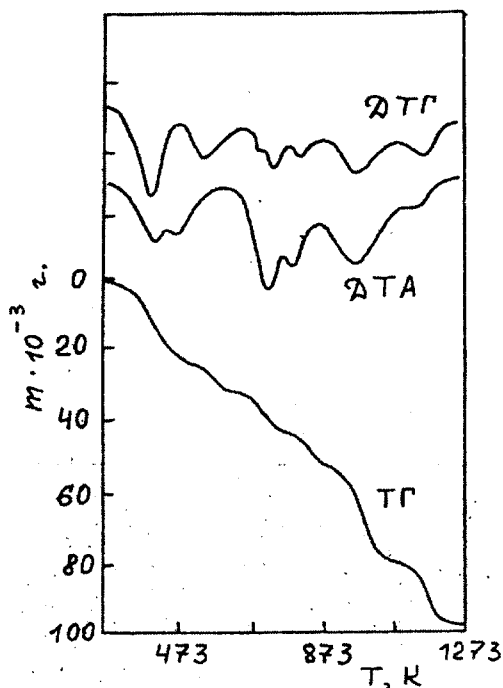


Рис. 2. Термогравиметрические кривые стеклообразной композиции:

ДТА - дифференциальный термический анализ
 ДТГ - дериватограмма
 ТГ - термограмма

Согласно термогравиметрическим данным (рис.2), нагрев образца композиции до 1273 К сопровождается пятью ступенями потери массы. Первые две ступени потери массы в интервале температур 343-673 К сопровождаются эндотермическим эффектом на кривой ДТА с максимумом около 423 К (максимум скорости процесса при 423 и 543 К). Сопоставление дериватограмм SiO_2 , $Pb(NO_3)_2$, H_3RO_3 и RNO_3 с дериватограммой образца композиции показало, что этот эффект обусловлен протеканием процессов удаления молекул воды из композиции и разложением борной кислоты. Три ступени потери массы образцом композиции, проявляющиеся в интервале 673-873 К с максимумами скорости процесса при 713, 743 и 814 К, обусловлены разложением $Pb(NO_3)_2$ и взаимодействием продуктов разложения с кремнеземной основой. Последнее подтверждается как данными рентгенофазового анализа, так и ИК спектрами. На рентгенограммах образца, обработанного до 773 К, отсутствуют

линии, относящиеся к фазе $Pb(NO_3)_2$, а в ИК спектрах проявляются полосы около 970, 920 и 675-680 cm^{-1} . Полоса 920 cm^{-1} наблюдалась в спектрах всех изученных многокомпонентных композиций, содержащих бор, а также бинарной системы $B_2O_3-SiO_2$ [5] и связывалась с наличием в структуре образцов связей $SiO(B)$.

Полоса в области 675-680 cm^{-1} также может быть связана с наличием связей $B_2O(Si)$.

Полоса 970 cm^{-1} наблюдается в спектрах образцов композиции (рис.1), а также в спектрах образцов системы $Pb-SiO_2$ [6]. Все это свидетельствует в пользу отнесения ее к колебаниям связей $Si-O$.

Нагрев образца композиции в интервале температур 873-1273 К сопровождается тремя ступенями потери массы с максимумами скорости процесса при 963, 1003 и 1193 К. Сравнение дериватограммы композиции с дериватограммой KNO_3 показывает, что эти ступени потери массы связаны с основой композиции. Одновременно на рентгенограммах образца, обработанного до 1073 К, уменьшаются до полного их исчезновения линии, принадлежащие фазе KNO_3 , а в ИК спектрах уменьшаются и исчезают полосы колебаний нитрат-ионов 840 и 1390 cm^{-1} .

Таким образом, обработка образцов композиции при 973-1073 К приводит к практически полному завершению химических превращений.

Из результатов исследования следует, что свинецсодержащая композиция представляет собой аморфную систему, в которой атомы легирующих добавок встраиваются в кремнеземную основу с образованием металл-силоксановых связей, которые приводят к образованию линейных структур, обуславливающих линейную температурную зависимость Ср. Это согласуется с нашими данными, полученными в [7].

Было показано, что характер температурной зависимости теплоемкости образцов пятикомпонентной силикатной композиции не изменяется при изменении химического состава, а величина теплоемкости увеличивается при усложнении состава образцов и обусловлена изменением позиции атомов В в структуре.

Автор благодарит сотрудников Московского института ИРЕА Шалумова Б.З. и Дьякова С.В. за оказанную помощь в проведении эксперимента.

ВЫВОД

Показано, что свинецсодержащая композиция представляет собой аморфную систему, в которой атомы легирующих добавок встраиваются в кремнеземную основу с образованием металл-силоксановых связей, которые приводят к образованию линейных структур.

[1] Б.З.Шалумов, В.В.Дьяконова, Е.А.Рябенко, А.И. Кузнецов, В.А.Головкина, Б.И.Поляков. Диоксид кремния, легированный оксидом бора. Тр.ИРЕА. Химия и технология особо чистых веществ для волоконной оптики. М., 1980, с.37-43.
 [2] В.В.Горбачев, В.Н.Петраков, О.Г.Галустян, С.К. Васильев, Т.Н. Яковлева. Физ. и хим. стекла. 1985, т.11, №4, с.410.
 [3] К.К.Мамедов, Н.Н.Алиев, Б.З.Шалумов, М.И. Мехтиев, И.Г.Керимов, М.А.Алджанов. Физ. и хим. стекла. 1983, т.9, № 1 с.11.

[4] К.О.Накомто ИК спектры неорганических и координационных соединений. М.Мир. 1996. 406 с.
 [5] С.С. Дьяконов, В.И. Лыгин, Б.З. Шалумов, Е.А. Рябенко, В.В. Дьяконов. Коллоид жур. 1982, т.44, № 5, с.557.
 [6] Б.А.Колесова, Н.Е.Калинина. Физ. и хим. стекла. 1977, т.3, № 4, с.324.
 [7] Н.Н.Алиев Fizika 1998, cild 4, № 1, с.6-7..

N.N. Aliyev, S.S. Abdullayeva

**TƏRKİBİNDƏ QURĞUŞUN OLAN XÜSUSİLƏ TƏMİZ ÇOXKOMPONENTLİ SİLİKAT
KOMPOZİSİYALARIN KİMYƏVİ ANALİZİ**

İlk dəfə tərkibində qurğuşun olan kompozisiyaların İQ – spektroskopiya, derivatografiya və rəngli faza analiz üsullarla bə'zi fiziki-kimyəvi və quruluş xarakteristikası öyrənilib. Göstərilib ki, B - atomu koordinasiyasını dəyişərək SiO₂ – karkasa daxil olub metal-siliksan rabitəsi yaradaraq amorf sistemi əmələ gətirir.

N.N. Aliyev, S.S. Abdullayeva

**PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF PURE MULTICOMPONENT SILICATE
COMPOSITION CONTAINING Pb**

The processes of formation of Na₂O-K₂O-B₂O₃-PbO-SiO₂ composition structure have been studied by IR-spectroscopy method and methods of derivatography and roentgeno-phase analysis. It was shown that doping atoms are located in SiO₂-base of composition and create metallo-silioxanic bonds which lead to formation of linear structures.

Дата поступления: 20.06. 2000

Редактор: М.К. Керимов