

РАЗРАБОТКА ФОТОХРОМНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $V_2O_5-Al_2O_3-LiF$

А.Б. Матевосян

Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА

Исследованы фазовая диаграмма и область образования стекол системы $V_2O_5-Al_2O_3-LiF$. Выявлено наличие широкой области метастабильной ликвации в области содержания LiF 25...55%. Изучено поведение прозрачных и ликвирующих стекол при термической обработке и представлены продукты кристаллизации. Показано влияние метастабильной ликвации на фотохромные свойства стекол и стеклокристаллических материалов, активированных AgCl и Cu_2O . Получены фотоситаллы с температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР) в пределах $40...45 \cdot 10^{-1} K^{-1}$, высокой микротвердостью 550 МН/мм^2 и высокой прозрачностью в видимой области спектра. Разработан технологический режим двухступенчатой термообработки (450 и 650 °С) без введения катализаторов кристаллизации для получения фотоситаллов.

Ключевые слова: диаграмма состояния, стеклообразование, кристаллизация, фотохромное стекло, ситалл.

Введение. Фотохромные стекла, активированные галогенидами серебра, меди и кадмия, являются наиболее фотохимически чувствительными материалами, способными изменять спектральные свойства при воздействии излучений оптического диапазона. Практическое значение имеют фотохромные стекла, отличающиеся высокой разрешающей способностью: модуляторы света, светозащитные пластинки и стекла для оптической записи информации. Активированные стекла представляют собой двухфазную систему, состоящую из светочувствительных микрокристаллов – “носителей фотохромизма” и матричного стекла. От размера мелкодисперсной светочувствительной кристаллической фазы зависит прозрачность или интенсивность рассеяния света ввиду опалесценции или “глушения” стекла. Оптические и релаксационные свойства этих стекол зависят от их состава и светочувствительной фазы, размера частиц, условий дополнительной термообработки и т.д. [1,2]. В настоящее время подробно исследованы свойства и процессы фазового разделения оксидных, силикатных, боросиликатных и алюмоборосиликатных фотохромных стекол, однако влияние микроструктуры матричных стекол на спектральные характеристики и фоточувствительность фотохромных стекол

изучено недостаточно. Выявление общих закономерностей взаимосвязи состава и структуры исходного стекла с его фотохромными свойствами дает возможность синтезировать стекла и стеклокристаллические материалы с заданными свойствами.

Фотоситаллы получают из светочувствительных стекол, содержащих такие ингредиенты, которые в результате облучения и термической обработки образуют стеклокристаллические материалы. Для получения прозрачных ситаллов кристаллы должны быть размером не более 200 нм. Характерно, что прозрачные ситаллы могут иметь весьма низкие значения ТКЛР и быть слабо чувствительными к тепловым ударам [3,4].

С целью получения стеклообразной матрицы для прозрачных фотоситаллов следует синтезировать стекла, в которых светочувствительные материалы и сенсбилаторы распределены равномерно. Что касается структуры матричного стекла, то следует выбирать стекла с микроликвационной структурой, способствующей в результате облучения образованию структурных дефектов и метастабильного состояния фотоэлектрона, который устойчив и сохраняет свою структуру при обычных температурах.

Для процесса метастабильной ликвации характерны все закономерности фазового разделения. С целью получения стеклокристаллических материалов на основе фторсодержащего стекла следует при низкотемпературной обработке обеспечить количество зародышей в единице объема стекла и регулировать скорость роста кристаллов.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Учитывая низкие значения температуры ликвидуса литийборатных стекол, стекла варились на 200°C выше температуры ликвидуса состава шихты, и для равных составов температура варки изменялась в пределах 900...1350 °C с освещением в течение 30...45 мин. Потери массы расплава стекла определялись по разнице весов шихты, загружаемой в платиновый тигель из расчета на 50 г стекла. Тигель после изотермической выдержки охлаждался на воздухе и взвешивался на весах ВЛКТ-500. Летучесть расплава стекла оценивали в процентах как отношение потерь на улетучивание к весу шихты.

Стеклообразование в изученных системах определялось визуально, а также бинокулярным микроскопом БМП путем отливки 15...20 г расплава на холодную металлическую плиту со скоростью охлаждения расплава $\approx 10 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$. Кристаллизовавшиеся поверхностно в виде корки или пленки составы стекол относились к границе стеклообразования. Кристаллизационная способность стекол определялась методом дифференциально-термического анализа.

Рентгенографическое исследование проводилось по порошковому методу при комнатной температуре на дифрактометре URD-63 с CuK α -излучением.

Использовалось излучение ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), отфильтрованное через Ni фильтр. Скорость регистрации составляла 2 %/мин.

Светопропускание, поглощение и фотохромные свойства (скорость потемнения и просветления, величина оптической плотности) определялись на спектрофотометре СФ-26 на плоскопараллельных полированных образцах. В качестве источника активирующего излучения применялась ртутная лампа ДРШ-250 (мощность – 300 Вт). Дериватографические исследования характеристических температур стекол, термических эффектов кристаллизации и плавления, температуры ликвидуса системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ проводились на венгерском дериватографе Q-1500 в платиновом тигле. Скорость нагрева шихт составляла 10...15 °С, а скорость нагрева порошков – 10...20 %/мин. Эталонном служил прокаленный при 1200°С Al_2O_3 .

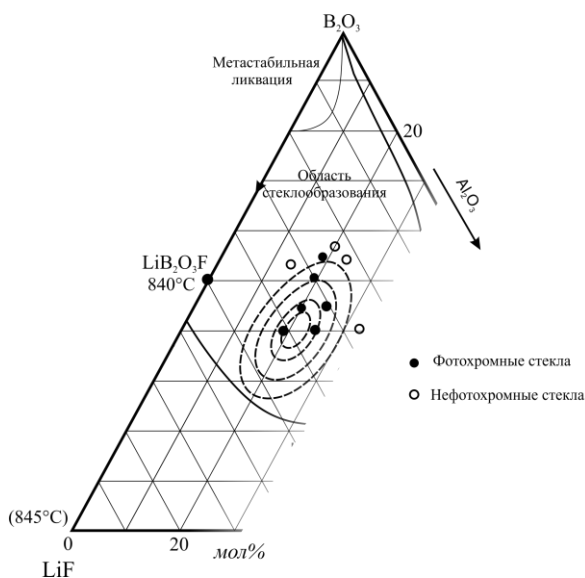


Рис. 1. Область фотохромизма в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$

Известно, что борсодержащие системы предрасположены к микроликвации, и, следовательно, необходимы ликвационные процессы для выделения светочувствительной фазы. Основное внимание, которое было уделено ликвационным процессам в матричном стекле, - это выяснение возможностей получения локальных концентраций компонентов светочувствительной фазы, т.к. образование раздела фаз в аморфной структуре повышает вероятность выделения кристаллов светочувствительной фазы и ее локализации в межфазовой границе. Главной задачей при изучении фазового разделения стекол для получения фотохромного эффекта является выяснение возможностей

описания процесса на начальной стадии при выделении галогенсодержащей фазы. На рис. 1 приведена область фотохромизма в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-LiF}$.

Как видно из рисунка, метастабильная ликвация, имеющая место в бинарной системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ в области высокого содержания V_2O_3 , проявляется также в тройной системе при введении Al_2O_3 . Подтверждено образование соединения $\text{LiV}_2\text{O}_3\text{F}$ в бинарной системе [5]. Установлено образование нового тройного соединения $\text{LiAl}_2\text{V}_2\text{O}_6\text{F}$, которое является основной кристаллической фазой фотоситаллов [6]. В тройной системе при содержании LiF 25...55 мол% и Al_2O_3 15...30 мол% расположена вторая область метастабильной ликвации. Фотохромные стекла получают в широкой области метастабильного расслаивания системы, и, следовательно, можно предположить, что выделение светочувствительной фазы происходит на границе раздела фаз. Выявлено, что стекла, синтезированные на основе разреза 20 мол% Al_2O_3 , имеют приблизительно одинаковые фотохромные свойства. Вместе с тем можно констатировать, что, помимо метастабильного расслаивания, большое значение имеет соотношение $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{LiF}$, что, по-видимому, связано с возможностью реализации ионом алюминия и бора своего координационного окружения, т.е. изменением размеров межтетраэдрических пустот в структурном каркасе, способствующих окислительно-восстановительным процессам, происходящим между активатором и сенсибилизатором.

Известно, что направленной кристаллизацией стекол можно получать стеклокристаллические материалы с регулируемой прозрачностью, и склонность к кристаллизации определяется составом стекол, а следовательно, расположением состава на диаграмме стеклообразования [3,7]. Результаты исследования интервала кристаллизации и теплоты кристаллизации стекол по разрезу 20 мол% Al_2O_3 приведены на рис. 2.

Фотохромные стекла отличаются от обычных стекол тем, что содержат незначительные добавки светочувствительных металлов и сенсибилизаторов. При правильном подборе этих добавок можно усилить эффект светочувствительности и снизить спонтанную кристаллизацию стекол. Стекла не должны содержать компоненты, поглощающие коротковолновое излучение без отдачи электронов. Кроме того, они не должны содержать элементы, которые принимают электроны и уменьшают выход металлических атомов светочувствительной фазы. Во многих работах также указывается положительное влияние Al_2O_3 , изменяющего равновесие между Ag^+ и Ag , Cu^+ и Cu , тем самым увеличивая стабилизацию иона серебра [1,2,8].

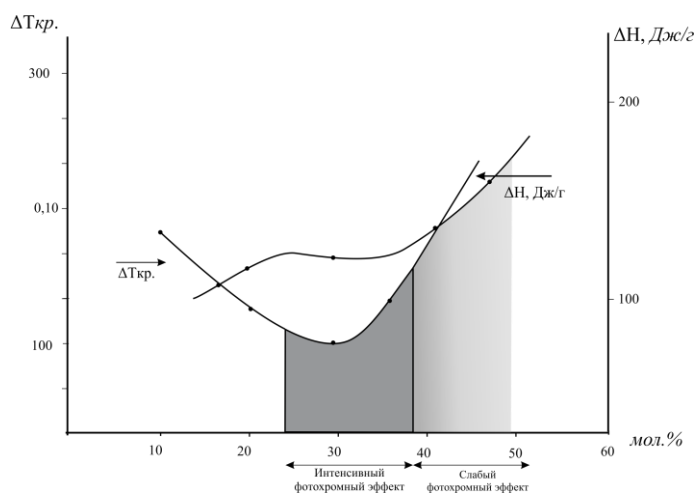


Рис. 2. Зависимости температурного интервала ($\Delta T_{кр}$) и теплоты кристаллизации (ΔH) системы $V_2O_5-Al_2O_3-LiF$ по разрезу $Al_2O_3=20$ мол%

Известно, что растворимость $AgCl$ в стеклах очень низка, и понижение температуры при охлаждении расплава, или же повышение температуры термообработки активированных стекол приводит к появлению явления опалесценции. Исследовано влияние содержания светочувствительной фазы на светопропускание алюмоборатных стекол с учетом того, что в борокислородной сетке стекла Ag образует координационную сферу из анионов хлора ввиду высокой энергии связи В-О. Сказанное способствует выделению $AgCl$ в зависимости от его концентрации в стекле в процессе как выработки, так и дополнительной термообработки.

Для выявления оптимального количества вводимой светочувствительной фазы было исследовано исходное стекло, содержащее разное количество светочувствительной фазы при сохранении соотношения $AgCl/Cu_2O$.

На рис. 3 приведены спектры пропускания стекол на основе состава V_2O_5-45 мол %, Al_2O_3-20 мол %, $LiF-35$ мол %, содержащего разное количество светочувствительных компонентов. Как видно из рисунка, в случае введения $AgCl-0.3$, $Cu_2O-0.04$ стекла опалесцируют без термообработки, что указывает на предельную растворимость этих компонентов. Следовательно, количество галогенида серебра должно быть достаточным, чтобы не происходило спонтанного выделения кристаллов $AgCl$ в процессе охлаждения расплава, а с другой стороны - контролируемым при дополнительной термообработке стекла. Одновременно из кривых видно, что при содержании $AgCl-0.15$ и $Cu_2O-0.02$ стекла получают прозрачными и обладают фотохромными свойствами.

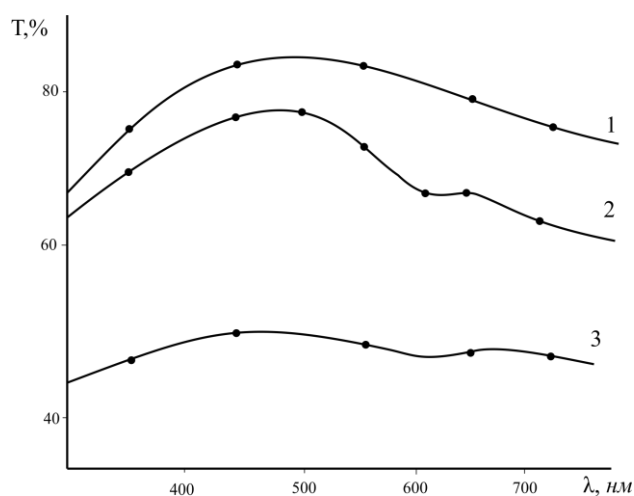


Рис. 3. Спектральное пропускание стекол состава B_2O_3 -45 мол%, Al_2O_3 -20 мол%, LiF -35 мол%: 1- исходное стекло, не содержащее светочувствительных компонентов; 2- исходное стекло с добавкой $AgCl$ -0.15 Cu_2O -0.02 (сверх 100); 3- исходное стекло с добавкой $AgCl$ -0.3, Cu_2O -0.04 (сверх 100), опалесцирует без термообработки

Процесс варки фотохромных стекол аналогичен варке бесцветных стекол одинакового состава, от которых фотохромные стекла отличаются только содержанием активатора и сенсibilизатора ($AgCl$, Cu_2O). Учитывая, что Ag и Cu могут находиться в структуре стекла в двух степенях окисления, варку производят практически в нейтральных условиях. Фотохромные свойства зависят от окислительно-восстановительных условий варки стекол, т.е. от правильного выбора печной атмосферы, а также от температуры варки и времени выдержки стеклообразующего расплава. Исследованные стекла содержат высокую концентрацию фтора и освещаются быстрее, чем обычные стекла. Причиной этого являются ослабленные фторные связи в структуре расплава и, следовательно, низкая вязкость и поверхностное натяжение расплава.

Различные назначения и характер эксплуатации фотохромных стекол и, особенно, содержание в них легколетучих компонентов выдвигают дополнительные требования к варке и термообработке. Особенно это относится к прозрачным фотоситаллам, в технологии которых присутствуют дополнительные термообработки для проведения как предкристаллизационных процессов, так и процессов образования светочувствительных центров [9,10].

Варка в печи с электрическими нагревателями способствует получению нейтральной атмосферы и быстрой регулировке подъема и снижения температуры стеклообразующего расплава. Для уменьшения летучести шихта

засыпалась боем стекла того же состава, что способствовало также увеличению скорости развара шихты. Как видно из графика рис. 4, подъем температуры, дополнительная засыпка шихты, боя, а также осветление составляют около 140 мин. Далее, после отливки расплава стекла проходили двухступенчатую термообработку для получения определенной величины выделившихся кристаллов стекла и микрокристаллических частиц галогенида серебра.

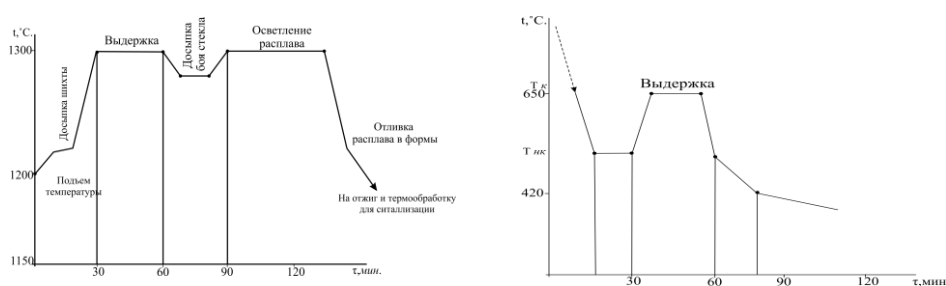


Рис. 4. Режим варки, отжига и термообработки фотохромных стекол на основе системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$

Заключение. Теоретически обосновано и практически установлено получение новых прозрачных стеклокристаллических материалов с фотохромными свойствами на основе системы $B_2O_3-Al_2O_3-LiF$ в микроликвационной области. Показано, что микроликвация, способствующая образованию фотохромного эффекта при наличии активатора, не является основным необходимым условием. Фотохромный эффект зависит также от оптимального распределения металлических ионов-активаторов в межтетраэдрическом объеме структуры стеклообразного материала.

Литература

1. **Цехомский В.Л.** Фотохромные оксидные стекла // Физ. и хим. стекла. - 1978. - Т.4, № 1. - С. 3.
2. **Галахова Г.С., Павлушкин Н.М., Артамонова М.В.** Исследование фотохромных стекол, содержащих галогениды серебра // Силикаты: Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева. - 1989. - С. 29-32.
3. **Tick P., Dejneka M.** Ultra-Transparent glass ceramics for fotonic // Proc. 19 Int. Congr. Glass. -Edinburg, 2001. - V. 2. - P. 7-10.
4. **Саркисов П.Д.** Последние достижения в области стеклокристаллических материалов // Труды Межд. научн-практ. конф. – М., 2003. – Т. 1. – С. 54-71.
5. **Boierul S.I., Nikonova I.N.** System $Li_2F_2-LiF-B_2O_3$. Two liquids not observed despite horizontal portion of liquidus // J. Inorg. Chem. – 1966. – V. 4, N 11. – P.490-493.

6. **Матевосян А.Б., Арутюнян Н.М., Князян Н.Б.** Фазовое разделение и фотохромные свойства фторсодержащих щелочоборатных стекол // Вестник ГИУА (Политехник). Серия “Химические и природоохранные технологии”. – 2012. – Вып. 15, N1. - С. 68-76.
7. **Князян Н.Б.** Фторсодержащие стекла и стеклокристаллические материалы на основе боралюминатных систем // Хим. журн. Армении.- 2011. - Т.64, N 2. - С. 258-266.
8. **Никоноров Н.В., Панышева Е.И., Туниаманова И.В., Чухарев А.В.** Влияние состава стекла на процесс фототермоиндуцированной кристаллизации // Физ. и хим. стекла. – 2001. - Т. 27, вып. 3. - С. 365-376.
9. **Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И.** Окрашивание стекла.- М.: Стройиздат, 1983. – 211 с.
10. ՀՀ Արտոնագիր №2428А, Ապակի ապակեբյուրեղային նյութերի համար / **Ա. Մաթևոսյան, Ն. Հարությունյան, Ն. Կնյազյան.** - 2010:

*Поступила в редакцию 20.01.2016.
Принята к опубликованию 20.09.2016.*

B₂O₃-Al₂O₃-LiF ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԻՄՔՈՎ ՖՈՏՈՔՐՈՄԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ԵՎ ԱՊԱԿԵԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ

Ա.Բ. Մաթևոսյան

Ուսումնասիրված են B₂O₃-Al₂O₃-LiF համակարգի ապակիների ֆազային դիագրամը և ապակեգոյացման տիրույթը, թափանցիկ և շերտավորված ապակիների վարքը ջերմամշակման ժամանակ, բյուրեղացման արգասիքները: Բացահայտված է մետաստաբիլ լիքվացիայի դերը AgCl-ով և Cu₂O-ով ակտիվացրած ապակիների և ապակեբյուրեղային նյութերի ֆոտոքրոմային հատկությունների ձևավորման պրոցեսում: Ստացված են գծային ընդարձակման ջերմաստիճանային գործակցի 40...45·10⁻¹Կ⁻¹, միկրոկարծրության 550 ՄՆ/մմ² արժեքներով և սպեկտրի տեսանելի տիրույթում բարձր թափանցելիությամբ ֆոտոսիտալներ:

Առանցքային բառեր. վիճակի դիագրամ, ապակեգոյացում, բյուրեղացում, ֆոտոքրոմային ապակի, սիտալ:

DEVELOPING PHOTOCHROME GLASSES AND GLASS-CRYSTAL MATERIALS BASED ON THE SYSTEM B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF

A.B. Matevosyan

The phase diagram and the glass formation area of the B_2O_3 - Al_2O_3 -LiF system are investigated. The behavior of transparent and segregated glasses under heat treatment is studied, and the crystallization products are introduced. The influence of metastable liquation on photochromic properties of glasses and glass-ceramics activated by AgCl and Cu_2O has been revealed. The photosensitive glass-ceramics with TCLE in the $40...45 \cdot 10^{-1} K^{-1}$, microhardness in the $550 MN/mm^2$ range and high transparency in the visible area of the spectrum have been obtained.

Keywords: state diagram, glass formation, crystallization, photochromic glass, glass-ceramics.