

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТАФОСФАТОВ НАТРИЯ И СВИНЦА МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Садыков С. А. (Институт минералогии УрО РАН)
Sadykov@ilmeny.ac.ru

Ключевые слова: фосфаты, спектроскопия КР, расплав, стекло, структура

Существенное влияние на строение фосфатных стекол оказывают условия синтеза и содержание компонентов [1, 2]. В качестве основной концепции строения фосфатных стекол рассматривается существование в расплаве прочно связанных группировок из атомов, образующих сложные полианионы. Строение расплава может трансформироваться при изменении температуры, и предполагается, что факт совпадения или отличия структуры отдельных фрагментов расплава должен играть решающую роль в процессах стеклования и кристаллизации.

Количество работ по исследованию расплавов фосфатов методом комбинационного рассеяния света (КР) непосредственно при высоких температурах ограничено [3, 4], в то время как, получение прямых экспериментальных данных об их структуре имеет большое значение для понимания процессов кристаллизации.

В связи с этим в данной работе сообщается о результатах изучения методом КР спектрометрии строения метафосфатов натрия и свинца в различных агрегатных состояниях.

Образцы стекол составов 50мол. % Na_2O —50мол. % P_2O_5 и 50мол. % PbO —50мол. % P_2O_5 были приготовлены в электрической печи. Предварительно растертая шихта помещалась в платиновый тигель и сплавлялась при температуре $T=1100$ К в течение 4-х часов, после этого расплав закачивали на открытом воздухе. Шихта для метафосфата натрия смешивалась из соответствующего количества Na_2CO_3 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, для метафосфата свинца из PbO и P_2O_5 .

Спектры КР стекол, расплавов и продуктов их кристаллизации регистрировались спектрометром ДФС-24. Возбуждение спектров производилось импульсным лазером ЛТИ-701 (линия возбуждения — $\lambda = 532$ нм, длительность импульса $\tau = 4$ мкс, частота следования импульсов $f = 8$ кГц, средняя мощность излучения — 1 Вт). Измерения проводились по 180° геометрии, при этом образец располагался в платиновом тигле в обычной нагревательной печи. Для сопоставления спектров, полученных при различных температурах, проводилась корректировка на термическую населенность колебательных уровней [5].

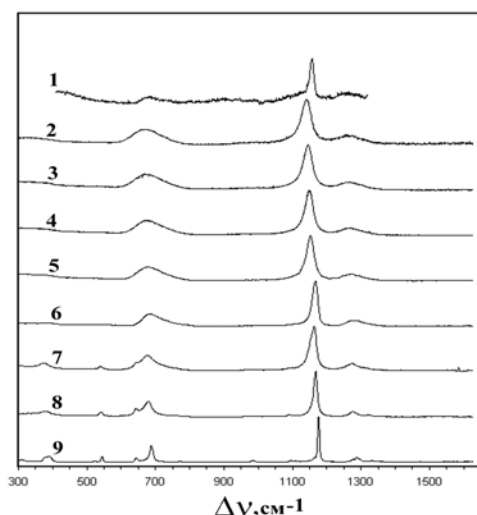


Рис.1. Спектры КР метафосфата натрия: 1 – 20 % водный раствор, 2 – расплав, $T = 1273$ К; 3 – расплав, $T = 1113$ К; 4 – расплав, $T = 983$ К; 5 – расплав, $T = 893$ К; 6 – стекло, $T = 623$ К; 7 – кристалл, $T = 784$ К; 8 – кристалл, $T = 668$ К; 9 – кристалл, $T = 293$ К

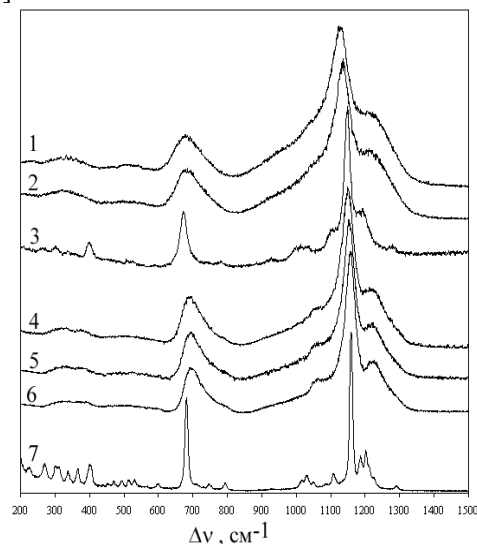


Рис.2. Спектры КР метафосфата свинца: 1- расплав, $T = 1273$ К; 2 – расплав, $T = 1083$ К; 3 – кристаллизация, $T = 823$ К; 4 – стекло, $T = 623$ К; 5 – стекло, $T = 473$ К; 6 – стекло, $T = 293$ К; 7 – кристалл, $T = 293$ К.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) был проведен на приборе Derivatograph Q-1500 D. По данным ДТА в образце метафосфата натрия в диапазоне 573–673 К наблюдается экзотермический пик, связанный с кристаллизацией стекла. В образце метафосфата свинца кристаллизационный пик наблюдается в диапазоне 773–823 К. Температуры плавления образцов равны соответственно 900 К и 950 К.

Спектры КР образцов были зарегистрированы в диапазоне температур 300–1273 К. Все зарегистрированные спектры (рис. 1, 2) характеризуются присутствием трех групп полос: в низкочастотном диапазоне 500–800 см^{-1} располагаются колебания мостиковых кислородов $\nu(\text{POP})_{\text{sym}}$, в диапазоне средних частот 1100–1200 см^{-1} симметричные колебания фосфатных тетраэдров $\nu(\text{PO}_2)_{\text{sym}}$ и в высокочастотной области 1200–1350 см^{-1} располагаются колебания фосфатных тетраэдров с двумя мостиковыми связями $\nu(\text{PO}_2)_{\text{asym}}$. Во всех спектрах КР наблюдается интенсивная полоса в области 1050–1150 см^{-1} отнесенная к симметричным колебаниям фосфатных тетраэдров с одним немостиковым кислородом. Согласно [6] структура стекол образцов построена из “квазибесконечных” цепочек, состоящих из фосфатных тетраэдров, что подтверждается интенсивным пиком в области средних частот.

Агрегатное состояние образца сильно меняет полосы, отнесенные к $\nu(\text{POP})_{\text{sym}}$ и $\nu(\text{PO}_2)_{\text{asym}}$. В кристаллическом состоянии эти полосы расщепляются на несколько пиков, при возрастании температуры пики становятся шире, а в расплаве наблюдается одна широкая полоса. Это расщепление полос появляется вследствие появления трансляционной симметрии кристаллической решетки. Кристаллизация исследованных образцов не нарушает тетраэдрическое окружение фосфора, и степень конденсации анионного мотива, потому что не происходит изменения отношения мольных долей оксидов металлов и фосфора. В процессе кристаллизации меняется форма полианиона. Анализ продуктов кристаллизации рентгеноструктурным методом показал следующее: метафосфат натрия кристаллизовался в ромбической сингонии, а метафосфат свинца – в моноклинной. Эффект несоответствия строения анионных мотивов в расплаве/стекле и кристалле достоверно наблюдается на приведенных спектрах КР.

Таким образом, в метафосфатах натрия и свинца процесс кристаллизации не нарушает тетраэдрическое окружение фосфора, степень конденсации анионного мотива не изменяется, и происходит перестройка полианионного мотива.

Работа поддержана грантом урчел_04-02-96041

Литература

1. Ван Везер. Фосфор и его соединения // М.: ИЛ, 1962, 687 с.
2. Richard K. Brow. Review: the structure of simple phosphate glasses // Journal of non-crystalline solids, 2000. V. 263–264. PP. 1–28.
3. Банишев А.Ф., Воронько Ю.К., Осико В.В., Соболев А.А. Комбинационное рассеяние света в расплавах фосфатов щелочных металлов // ДАН СССР, 1984. Т. 274. № 3. С. 559–561.
4. Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Соболев А.А. Строение цепочечных фосфатных анионов в кристаллах, стеклах и расплавах полифосфатов щелочных металлов по данным спектров комбинационного рассеяния света // Доклады РАН, Неорганические материалы, 1992. Т. 28. № 3. С. 576–582.
5. Быков В.Н., Осипов А.А., Анфилов В.Н. Спектры комбинационного рассеяния и строение некоторых расплавов системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ // Физика и химия стекла, 2001. Т. 27. № 3. С. 312–318.
6. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов // Л.: Наука, 1968. 347 с.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/term-14.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна