

УДК 666.266.6:66.047.72:620.22

Воротников Ю.В., Наумов А.С., Лотарев С.В., Клименко Н.Н., Савинков В.И., Сигаев В.Н.

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДА НЕОДИМА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

**Воротников Юрий Викторович** – студент 4 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов; email: [yu.vorotnikov@yandex.ru](mailto:yu.vorotnikov@yandex.ru);

**Наумов Андрей Сергеевич** – аспирант 2 года обучения кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Лотарев Сергей Викторович** - к.х.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Клименко Наталия Николаевна** – к.т.н., доцент кафедры химической технологии стекла и ситаллов;

**Савинков Виталий Иванович** - к.т.н., главный специалист Международного центра лазерных технологий;

**Сигаев Владимир Николаевич** - д.х.н., профессор, заведующий кафедрой химической технологии стекла и ситаллов;

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

*Работа посвящена изучению влияния добавок оксида неодима на процесс кристаллизации литиевоалюмосиликатного стекла. Температура зародышеобразования, найденная по методу Маротта, составляет 690°C. Методом градиентной кристаллизации установлен температурный диапазон термообработок, в пределах которого возможно получение прозрачного ситалла. По данным рентгенофазового анализа установлено, что основной кристаллической фазой, выделяющейся в ходе кристаллизации, являются β-эвкрипитоподобные твердые растворы. Проведена оценка энергии активации роста зародышей в объеме синтезированного стекла по уравнению Киссинджера.*

**Ключевые слова:** LAS стекло, LAS ситаллы, кристаллизация, температура нуклеации, кинетика кристаллизации.

## EFFECT OF NEODYMIUM OXIDE ADDITION ON CRYSTALLIZATION OF THE LITHIUM ALUMINOSILICATE GLASS

Vorotnikov Yu.V., Naumov A.S., Lotarev S.V., Klimenko N.N., Savinkov V.N., Sigaev V.N.

Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

*The study concerns the effect of neodymium oxide addition on the crystallization process of lithium-aluminosilicate glass. The nucleation temperature is found to be 690°C using Marotta's method. The heat-treatment temperature range allowing to obtain transparent glass-ceramics is determined by the method of gradient crystallization. According to X-ray diffraction investigation, the main crystalline phase precipitated during crystallization was found to be β-eucryptite-like solid solutions. The activation energy nucleation of synthesized glass is estimated using the Kissinger equation.*

**Keywords:** LAS glass, LAS glass-ceramics, crystallization, nucleation temperature, kinetic crystallization.

Активные элементы твердотельных лазеров подвержены воздействию высоких температур в результате поглощения излучения накачки матрицей носителя (фундаментального и примесного), стоковых потерь при переходе с высоких возбужденных уровней на метастабильный уровень активатора, безызлучательных переходов и пр. Вследствие малой теплопроводности стекла перепады температур в лазерных элементах оказываются значительно больше, чем в кристаллах. Перепады температур приводят к возникновению термооптических искажений, дополнительных механических напряжений, что в совокупности ограничивает энергию накачки и снижает КПД всей светоизлучающей установки. Альтернативой, сочетающей в себе преимущества кристаллических и стеклообразных матриц для использования в качестве активного лазерного элемента, могут стать стеклокристаллические материалы (ситаллы), сочетающие простоту и относительную дешевизну производства по стекольной технологии с физико-химическими преимуществами, которыми обладают кристаллические оптические среды. Известен ряд стеклокристаллических оптических материалов,

принадлежащих  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ЛАС) системе [1], которые содержат в своем составе такие кристаллические фазы как β-эвкрипит, β-эвкрипитоподобные твердые растворы, сподумен, что в конечном итоге позволяет получать материал с коэффициентом термического линейного расширения (ТКЛР) близким к нулю.

Решение технологических задач синтеза стеклокристаллических материалов с тонкой нанокристаллической структурой позволило создать относительно дешевую и хорошо отработанную технологию оптических ситаллов, которые могут быть использованы как термостабильные однородные матрицы для лазерных сред. В рамках этой проблематики определение принципиальной возможности получения прозрачного термостойкого стеклокристаллического материала, пригодного для применения в качестве активного элемента в твердотельных лазерах является первоочередной задачей. В данной работе проведена оценка влияния малых добавок оксида неодима на кристаллизационные свойства LAS матрицы.

В качестве будущей стеклообразующей матрицы было выбрано ЛАС стекло с составом, методика

синтеза которого подробно описана ранее [2]. Оксид неодима вводили сверх 100% в концентрации 1,0 мол.% (4,8 масс.%). Расчетная концентрация ионов неодима в синтезированном стекле составляет  $N_{Nd^{3+}} = 4,18 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Шихта составлялась из реактивов классов х.ч. и о.с.ч. с расчетом выхода стекла массой 500 г. Стекло варили в электрической печи при температуре  $1600 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  в корундовом тигле. Расплав стекла выработывали на заранее разогретую металлическую плиту в форму с последующим отжигом при температуре  $630 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 10 ч.

Дифференциально-термический анализ (ДТА) монолитных образцов проводили на синхротронном термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при скорости нагрева  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Образцы стекла изготавливались в виде тонких пластин диаметром 3-4 мм и массой 15 мг. Масса образцов контролировалась на платформенных весах Sartorius GC803S-OCE, с погрешностью измерения  $\pm 0,2 \text{ мг}$ . Качественный рентгенофазовый анализ (РФА) порошков исходных стекол и закристаллизованных образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М (линия Cu K $\alpha$ , никелевый фильтр).

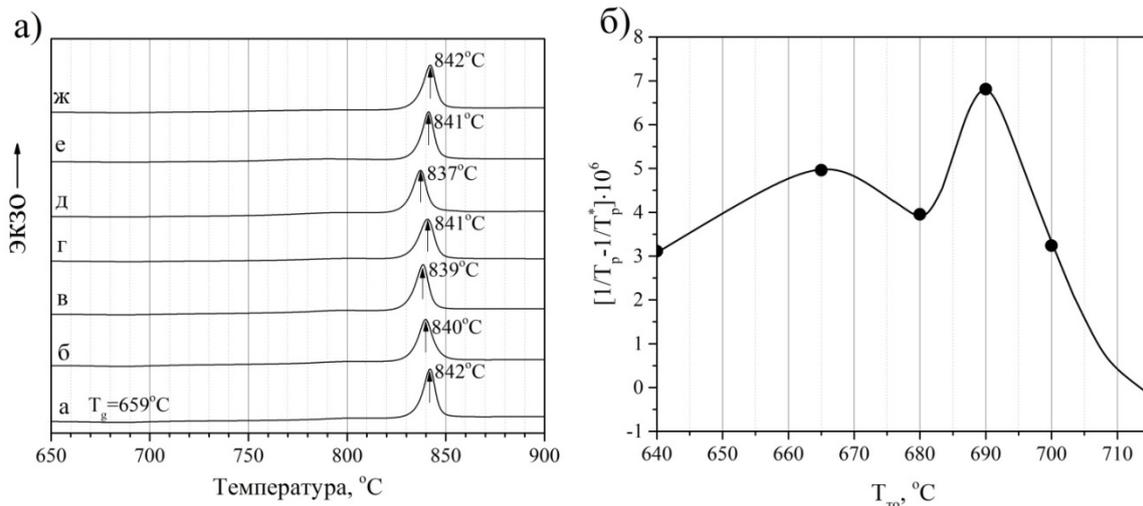


Рис. 1. Кривые ДТА исходного стекла (а) и образцов стекла, предварительно термообработанных при  $640 \text{ }^\circ\text{C}$  (б),  $665 \text{ }^\circ\text{C}$  (в),  $680 \text{ }^\circ\text{C}$  (г),  $690 \text{ }^\circ\text{C}$  (д),  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  (е),  $715 \text{ }^\circ\text{C}$  (ж) (слева); график зависимости  $(1/T_p - 1/T_p^0) = f(T_{то})$  (справа).

Следовательно, температура зародышеобразования составляет  $690 \text{ }^\circ\text{C}$ , что превышает указанную ранее  $T_{нукл}$  для нелегированного стекла [2].

Известно, что для получения прозрачных ситаллов с однородно распределенной по объему кристаллической структурой используют двухстадийную термообработку, где первая стадия обеспечивает появление максимально возможного количества зародышей кристаллизации, а на второй стадии осуществляется рост кристаллов. При этом для получения прозрачных в видимой области спектра ситаллов нецелесообразно использовать на второй стадии термообработки температуру, соответствующую максимуму экзотермического эффекта на кривой ДТА. При этой температуре скорость роста кристаллов слишком высока, что в конечном итоге пагубно отразится на прозрачности материала. Для оценки температурного диапазона, в котором возможно получение прозрачной

стеклокерамики на основе синтезированного состава стекла, была проведена градиентная кристаллизация образцов в трубчатой электрической печи в течение 1 ч. Температура горячего конца варьировалась в пределах от  $800$  до  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ . При температуре  $900$  и  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  образцы стекла были полностью закристаллизованы. При этом интенсивность кристаллизации была столь велика, что приводила к практически полному разрушению образцов. Однако, при снижении температуры горячего конца печи до  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ , в образце наблюдаются три характерные зоны: прозрачная, опалесцирующая и полностью непрозрачная. Область прозрачного состояния ограничивается температурой  $710 \text{ }^\circ\text{C}$ . Область опалесценции-глушения простирается до  $760 \text{ }^\circ\text{C}$ . Дальнейшее увеличение температуры приводит к полной потере прозрачности и разрушению образца. Вероятно, это связано с возникновением микронапряжений из-за различий ТКЛР растущей

$$\left(\frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0}\right) = f(T_{то}) \quad (1)$$

где  $T_p^0$  - температура экзотермического пика исходного стекла,  $T_p$  - температура максимума экзотермического пика предварительно термообработанного стекла,  $T_{то}$  - температура термообработки.

На рисунке 1,а представлены кривые ДТА исходного стекла и термообработанных образцов при температуре  $T_{то}$ . Смещение экзотермического пика в область более низких температур обусловлено увеличением выделяемого количества тепла с ростом числа зародышей. На рисунке 1,б температура максимума соответствует  $T_{нукл}$  исследуемого состава стекла при выбранной длительности выдержки образцов в 2 ч.

кристаллической фазы и остаточной стеклофазы, которые соизмеримы с прочностью материала [4].

Результаты РФА хорошо согласуются с прежними данными для ЛАС ситаллов без легирующих добавок [2,4]. Основной кристаллической фазой, как и ранее, являются  $\beta$ -эвкрипитоподобные твердые растворы, что дает основания говорить о перспективности исследуемого стекла с точки зрения получения термостабильного материала. Размеры областей когерентного рассеяния выделившихся кристаллов, оцененные в приближении Шеррера [5], составляют 24-37 нм.

Оценка кинетики кристаллизации образцов ЛАС стекла с добавками оксида неодима осуществлялась согласно уравнению Киссинджера [6]:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\alpha}\right) = \frac{E}{RT_p} + \ln\frac{E}{R} - \ln v \quad (2)$$

Где  $E$  - энергия активации зародышеобразования (кДж/моль),  $T_p$  - температура максимума экзотермического пика,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $v$  - фактор частоты,  $\alpha$  - скорость нагрева ДТА ( $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ). На рисунке 2,а представлены результаты измерений ДТА образцов стекла с различной скоростью нагрева. Для определения энергии активации зародышеобразования, полученные данные ДТА были построены в координатах  $\ln(T_p^2/\alpha)$  и  $1/T_p$  (рис. 2,б).

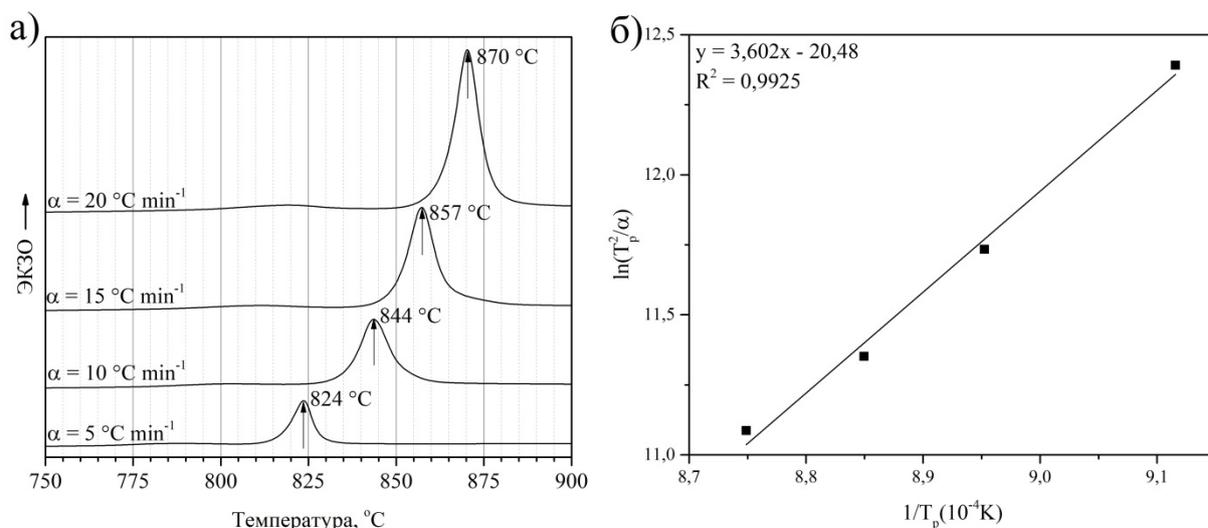


Рис. 2. Термограммы образцов ЛАС стекла с 1 мол.% оксида неодима, полученные с различной скоростью нагрева  $\alpha$  (слева), и график зависимости  $\ln(T_p^2/\alpha) = f(1/T_p)$  (справа).

В соответствии с уравнением (2), энергия активации зародышеобразования может быть рассчитана по углу наклона аппроксимирующей прямой. Для исследуемого стекла  $E$  составила 360,2 кДж/моль, что сопоставимо с результатами для ЛАС стекла, близкого к исследуемому по составу, но не содержащего оксид неодима [7].

Таким образом, введение оксида неодима в состав ЛАС стекла не ухудшило варочных технологических свойств расплава относительно базового состава при аналогичных условиях варки [2,4]. Признаков кристаллизации в исходных стеклах не обнаружено. На основании полученных результатов можно предполагать, что для получения прозрачного термостабильного ситалла, содержащего ионы неодима в качестве активатора люминесценции, целесообразно проведение двухстадийного режима кристаллизации с температурой первой ступени  $690^{\circ}\text{C}$ , обеспечивающей рост максимального количества зародышей кристаллов, и температурой второй ступени  $710^{\circ}\text{C}$ , обеспечивающей рост кристаллической фазы  $\beta$ -эвкрипитоподобных твердых растворов без потери прозрачности материала.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00613).

### Список литературы

- Müller G. Structure, composition, stability, and thermal expansion of high-quartz and keatite-type aluminosilicates. Low Thermal Expansion Glass Ceramics. 1995. P. 13-24.
- Патент РФ 2 569 703 С1 МПК С03С 10/12. Способ получения оптического ситалла. Сигаев В.Н. и др. Опубликовано 27.11.2015.
- Marotta A. et al. Nucleation and crystal growth in  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass: a DTA study // Thermochemica Acta. 1981. Vol. 46, No. 2, P. 123-129.
- Савинков В.И. и др. Влияние оксида сурьмы на особенности кристаллизации литиево-алюмосиликатных стекол. Стекло и керамика. 2019, № 10, С. 30-34.
- Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. Physical Review. 1939, Vol. 56, No. 10, P. 978.
- Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. Analytical chemistry. 1957, Vol. 29, No. 11. – С. 1702-1706.
- Guo X. et al. Crystallization and microstructure of  $\text{Li}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass containing complex nucleating agent. Thermochemica acta. 2006, Vol. 444, No. 2, P. 201-205.