

УДК 548.33

ХИМИЯ

А. Н. СОКОЛОВ, И. Ф. АНДРЕЕВ, Т. В. ОСТАПЕНКО

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ В СИСТЕМЕ $Y_2Si_2O_7$ — $Sc_2Si_2O_7$

(Представлено академиком Н. М. Жаворонковым 25 VII 1973)

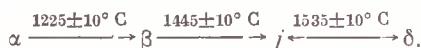
Изученные в работах школы Н. А. Торопова диортосиликаты иттрия и скандия применяются для получения катодолюминофоров, активированных окислами редкоземельных элементов^(1, 2). Наряду с этим, изучение фазовых равновесий в системе $Y_2Si_2O_7$ — $Sc_2Si_2O_7$, интересно для выяснения структурной связи природных минералов таленита и тортвейтита^(3, 4).

До настоящего времени в литературе нет единого мнения о полиморфизме диортосиликата иттрия. Варшау и Рой⁽⁵⁾ указывают две модификации диортосиликата иттрия — низкотемпературную, существующую до температуры 1240° С, и высокотемпературную, изоструктурную диортосиликату скандия.

Лазарев⁽⁶⁾ при изучении температурной устойчивости пяти структурных типов диортосиликатов редкоземельных элементов отмечает диморфность диортосиликата иттрия $Y_2Si_2O_7$, однако, в отличие от Варшау, указывает, что при этом высокотемпературная модификация не изоструктурна диортосиликату скандия $Sc_2Si_2O_7$, а подобна диортосиликатам редкоземельных элементов большего ионного радиуса. Полиморфное превращение низкотемпературной тортвейтитоподобной модификации в высокотемпературную происходит в области более высоких температур (1500—1600°), чем это указывалось Варшау и Роем. В дополнение упомянутым модификациям Соколов, Торопов и Гребенщиков стабилизировали закалкой образцов, расплавленных в микропечи, высокотемпературную модификацию α' - $Y_2Si_2O_7$, изоструктурную диортосиликату скандия — тортвейтиту. Полиморфизм и плавление диортосиликата происходит по схеме⁽⁷⁾:



По Ито⁽⁸⁾ полиморфизм диортосиликата иттрия более сложен:



Диортосиликат скандия $Sc_2Si_2O_7$ полиморфных превращений не имеет⁽⁹⁾.

Для синтеза диортосиликата и промежуточных составов системы $Y_2Si_2O_7$ — $Sc_2Si_2O_7$ использовали окись иттрия с содержанием 99,99% основного вещества, окись скандия с содержанием 99,5% основного вещества и кремнезем люминофорной очистки.

При проведении синтезов порошки тщательно перетирали в коллоидном растворе кремневой кислоты, полученному по методике, рекомендованной Борисенко и Николаевой⁽¹⁰⁾, в результате чего, шихта, наряду с аморфным кремнеземом, содержала 5% кремнезема в виде золя, что повысило полноту синтеза конечных соединений. Из смесей, приготовленных таким образом, прессовали таблетки ($p=1500$ кг/см²), которые обжигались в электропечи с силовыми нагревателями при температуре 1350—1450°.

Однородные продукты были получены в результате трех последовательных обжигов, промежуточных перетираний и приготовления таблеток. Общее время изотермической выдержки при синтезе составило не менее 20 час.

Для всех составов выполнялись закалочные опыты и отжиги в микропечи конструкции Галахова в аргоне, в платиновой электропечи на воздухе, а также проводили высокотемпературный рентгенографический и дифференциальный-термический анализы (д.т.а.), сняли и.-к. спектры и выполнили кристаллооптический анализ.

Анализ продуктов синтеза, полученных при температуре 1350°, охлажденных вместе с печью и закаленных от указанной температуры, свидетельствует, что в исследованном ряду образуются непрерывные твердые растворы со структурой β - $Y_2Si_2O_7$ — тортвейтита, что подтверждается монотонным изменением показателей светопреломления (табл. 1), смещением дифракционных максимумов рентгенограмм составов системы и суперпозиций полос поглощения и.-к. спектров изоморфных смесей при их смещении относительно полос крайних членов ряда.

Непрерывный ряд твердых растворов аналогичной кристаллической структуры получен при температуре 1600°.

При температуре выше 1370° область твердых растворов со структурой тортвейтита уменьшается за счет появления двух дополнительных областей, примыкающих к диортосиликату иттрия: α -твердого раствора и смеси α - и β -твердых растворов. Это можно проследить при рассмотрении рентгенограмм системы (рис. 1, 2–10).

При температуре $1530 \pm 30^\circ$ α - $Y_2Si_2O_7$, переходит в новую модификацию, изоструктурную тортвейтиту, что многократно фиксировалось высокотемпературной рентгенографией (рис. 1, 1).

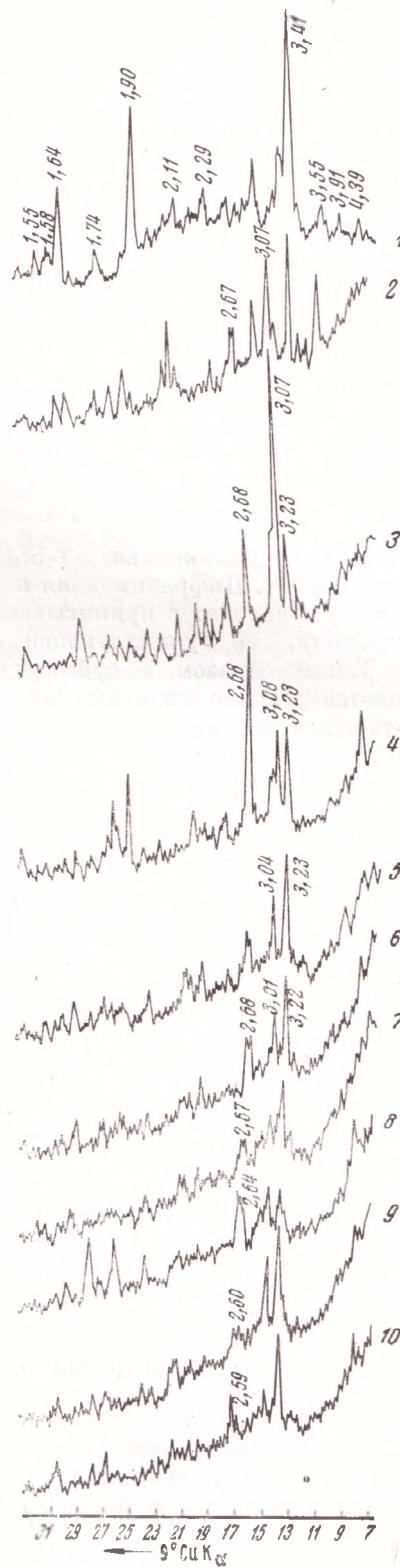
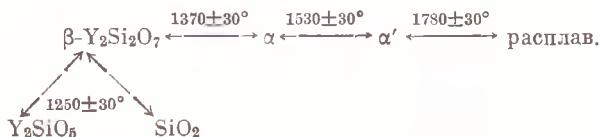


Рис. 1. Рентгенограммы составов системы $Y_2Si_2O_7$ — $Sc_2Si_2O_7$. 1 — α - $Y_2Si_2O_7$, съемка при температуре $\sim 1550^\circ C$, образцы 2–10 получены закалкой от температуры $1550^\circ C$: 2 — α - $Y_2Si_2O_7$, 3 — $Y_{1,9}Sc_{0,1}Si_2O_7$, 4 — $Y_{1,8}Sc_{0,2}Si_2O_7$, 5 — $Y_{1,7}Sc_{0,3}Si_2O_7$, 6 — $Y_{1,6}Sc_{0,4}Si_2O_7$, 7 — $Y_{1,2}Sc_{0,3}Si_2O_7$, 8 — $Y_{0,8}Sc_{1,2}Si_2O_7$, 9 — $Y_{0,4}Sc_{1,6}$ · Si_2O_7 , 10 — $Sc_2Si_2O_7$.

Таким образом, термическое поведение $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ можно представить следующей схемой:



С целью уточнения фазового состава низкотемпературной области были проведены обжиги образцов системы при температурах $1250 \pm 20^\circ$ и $1190 \pm 20^\circ$ с общей длительностью до 60 час. Анализ показал, что при указанных температурах в области, примыкающей к диортосиликату иттрия,

Таблица 1

Показатели светопреломления твердых растворов системы $\text{Y}_2\text{SiO}_7 - \text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

| | α - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ | β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ | $\text{Y}_{1.6}\text{Sc}_{0.4}\text{Si}_2\text{O}_7$ | $\text{Y}_{1.2}\text{Sc}_{0.8}\text{Si}_2\text{O}_7$ | $\text{Y}_{0.8}\text{Sc}_{1.2}\text{Si}_2\text{O}_7$ | $\text{Y}_{0.4}\text{Sc}_{1.6}\text{Si}_2\text{O}_7$ | $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ |
|-------|--|---|--|--|--|--|------------------------------------|
| n_g | 1,754 | 1,750 | 1,767 | 1,773 | 1,783 | 1,794 | 1,804 |
| n_p | 1,737 | 1,721 | 1,729 | 1,733 | 1,742 | 1,749 | 1,754 |

происходит разложение β - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ на оксипортосиликат иттрия Y_2SiO_5 и кристобалит. Дифракционная картина после длительного обжига образцов $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, совпадает с приписываемой Ито для низкотемпературной, но, по-видимому, не существующей α -модификацией диортосиликата иттрия.

Таким образом, в субсолидусной области системы $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ удается условно выделить две области гомогенности, обозначенные α' - и β -твердые растворы, а в области более низких температур — дополнительно области α , $\alpha'+\alpha$ и $\alpha+\beta$ -твердых растворов (рис. 2). Следует указать, что α' - и β -формы твердых растворов имеют общий структурный тип тортвейита.

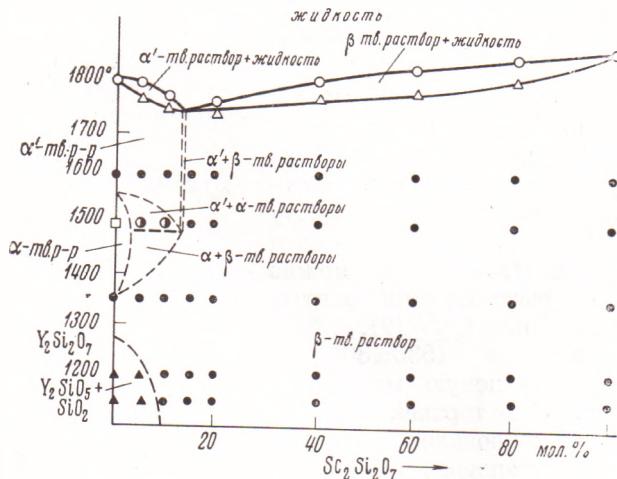


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7 - \text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$

Анализ фазовых равновесий в изученной системе показывает, что трехвалентные ионы скандия существенно влияют на тип кристаллизации изоморфных смесей и определяют устойчивость кристаллических фаз даже при незначительных концентрациях в системе. Аналогичное влияние на кристаллизацию $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, по-видимому, окажут и другие близкие по размерам скандию катионы, например, индия, лютеция и других, что откры-

вает возможность стабилизировать β - и α' -структуру твердых растворов. Последнее представляет особый интерес для получения твердых растворов люминофоров с заданной кристаллической структурой, активированных редкоземельными элементами более крупных катионов, чем иттрий: церием, тербием, празеодимом, европием и т. д., так как введение последних, как известно (¹¹), стабилизирует α -модификацию, характерную для силикатов редкоземельных элементов крупных ионных радиусов с более слабой люминесценцией.

В заключение авторы благодарят В. С. Руденко за высокотемпературные исследования.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
16 VII 1973

Всесоюзный институт огнеупоров
Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ A. B. Морозова, Т. Я. Румянцева, Изв. АН СССР, сер. физ., 33, т. 1072 (1969).
² И. А. Бондарь, А. А. Колпакова и др., Изв. АН СССР, сер. физ., т. 33, 1057 (1969).
³ A. Gomes de Mesquita, A. Bril, Matesials. Res. Bull. 4, № 9, 643 (1969). ⁴ Г. А. Сидоренко, И. Т. Александрова, Сборн. Геология месторождений редких элементов, в. 26, Редкоземельные силикаты, М., 1966, стр. 90. ⁵ I. Warshaw, R. Roy, Progress in the Sci., and Technol of Rare Earths, v. I, 1964, p. 203. ⁶ А. Н. Лазарев, В кн. Силикаты редкоземельных элементов и их аналоги, «Наука», 1971, стр. 199. ⁷ А. Н. Соколов, Н. А. Торопов, Р. Г. Гребенщиков, ДАН, т. 185, № 1, 107 (1969). ⁸ Jun Ito, Harold Johnson, Am. Mineralogist, v. 53, 11–12, 1940 (1968). ⁹ Н. А. Торопов, В. А. Васильева, Кристаллография, т. 6, № 16, 968 (1961). ¹⁰ А. И. Борисенко, Л. В. Николаева, Тонкослойные стеклоэмалевые и стеклокерамические покрытия, «Наука», 1970, стр. 9. ¹¹ P. D. Snannan, C. T. Prewitt, J. Solid State Chem., v. 2, 199 (1970).