

данных температурах идет разрушение кристаллических соединений, усреднение стекловидной фазы, распад имеющихся структурных группировок и образование новых, что приводит к формированию структуры, подобной структуре исходного стекла.

### Л и т е р а т у р а

1. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
2. Lippincott E.R., Volkenturg A.von, Weir C.E. and Bunting E.N. - J. Reseach Nat. Bur. Stand, 1958, 61, 61 - 68.
3. Dryse M., Trzebia-towski W. - Bull. acad. polan. sci, Glasse, 1960, III, 8, 173 - 179.
4. Anderson S., Bohon R.L., Kinepton D.D. - J. Amer. Ceram. Soc., 1955, 38, 370.
5. Akira Nasure, Joshihiro Abe, Akio Takami. - J. Ceram. Soc., Jap., 1971, 79, 911, 225 - 236.
6. Сидоров Т.А., Соболев Н.Н. - "Оптика и спектроскопия", 1957, № 2, 713.
7. Сидоров Т.А., Соболев Н.Н. - "Оптика и спектроскопия", 1957, № 3, 560.
8. Маркин Е.П., Обухов-Денисов В.В., Сидоров Т.А., Соболев Н.Н., Черемиснов В.П. - В сб.: Стеклообразное состояние. М. - Л., 1960, 207 - 213.

С.Е. Баранцева, Л.А. Жунина, Н.М. Журавков

### ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СТРОНИЙСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА МЕТОДОМ ИКС ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

К одному из наиболее эффективных современных физических методов исследования строения химических соединений относится инфракрасная спектроскопия. Широкие возможности этого метода и плодотворность его применения подтверждены целым рядом работ. Известно, что изменение координационных чисел катионов резко отражается на строении отдельных структурных элементов и свойствах всего объекта в целом [1]. Например, силикаты, имеющие в своей структуре ионы шестикоординированного алюминия, характеризуются особенно высоким показателем преломления, повышенной плотностью, высокой твердостью.

достью [2,3]. В.А. Флоринская и Р.С. Печенкина [4], изучая колебательные спектры стекол, установили взаимосвязь между расположением спектральных полос и структурным состоянием оттки стекла.

Положение основной полосы поглощения в ИК-спектрах кристаллических силикатов в большей мере определяется структурой ионного каркаса, степенью полимеризации тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$

В спектрах силикатов каркасного строения (трехмерное объединение тетраэдров  $\text{SiO}_4$ ) основная полоса поглощения занимает более высокочастотные положения, а в спектрах ортосиликатов (изолированные тетраэдры  $\text{SiO}_4$ ) — более низкочастотные.

Исследование ИК-спектров стекла системы  $\text{SrO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  в определенной нами оптимальной области составов производится впервые. Среди немногочисленных исследований по колебательным спектрам стронцийсодержащих стекол следует отметить работы В.А. Колесовой [5], Ю.Г. Штейнберг [6], М.Л. Зориной и А.Б. Зорина [7], Я.И. Ольшанского [8]. Имеются некоторые сведения об ИК-спектроскопическом исследовании отдельных стронциевых силикатов [9].

Целью настоящего ИК-спектроскопического исследования является дальнейшее изучение структуры стронцийсодержащих стекол, выявление влияния окислов, входящих в изучаемую систему, на формирование и изменение структуры стекла. Эти исследования важны и с точки зрения установления характера структурных изменений при переходе от стекла к ситаллу. На изменение спектров стекла в процессе его термической обработки обращалось внимание в некоторых немногочисленных работах [10—12].

Мы изучали инфракрасные спектры поглощения стронцийсодержащего стекла оптимального состава системы  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SrO} - \text{CaO}$ . Полученные данные позволили нам интерпретировать процесс структурных перестроек при ситаллизации стекла следующим образом.

На рис. 1 приведены ИК-спектры стекла по мере его термообработки в интервале температур  $600 - 1110^\circ\text{C}$ .

При термообработке на позиции  $600^\circ\text{C} - 2 \text{ ч}$  на спектре можно выделить следующие полосы поглощения: основная широкая полоса в области  $900 - 1100 \text{ см}^{-1}$  с максимумом  $1000 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует, очевидно, о возможном присутствии структурных группировок, близких по структуре к метасиликатным. Максимум поглощения при  $900 \text{ см}^{-1}$  позволяет предположить воз-

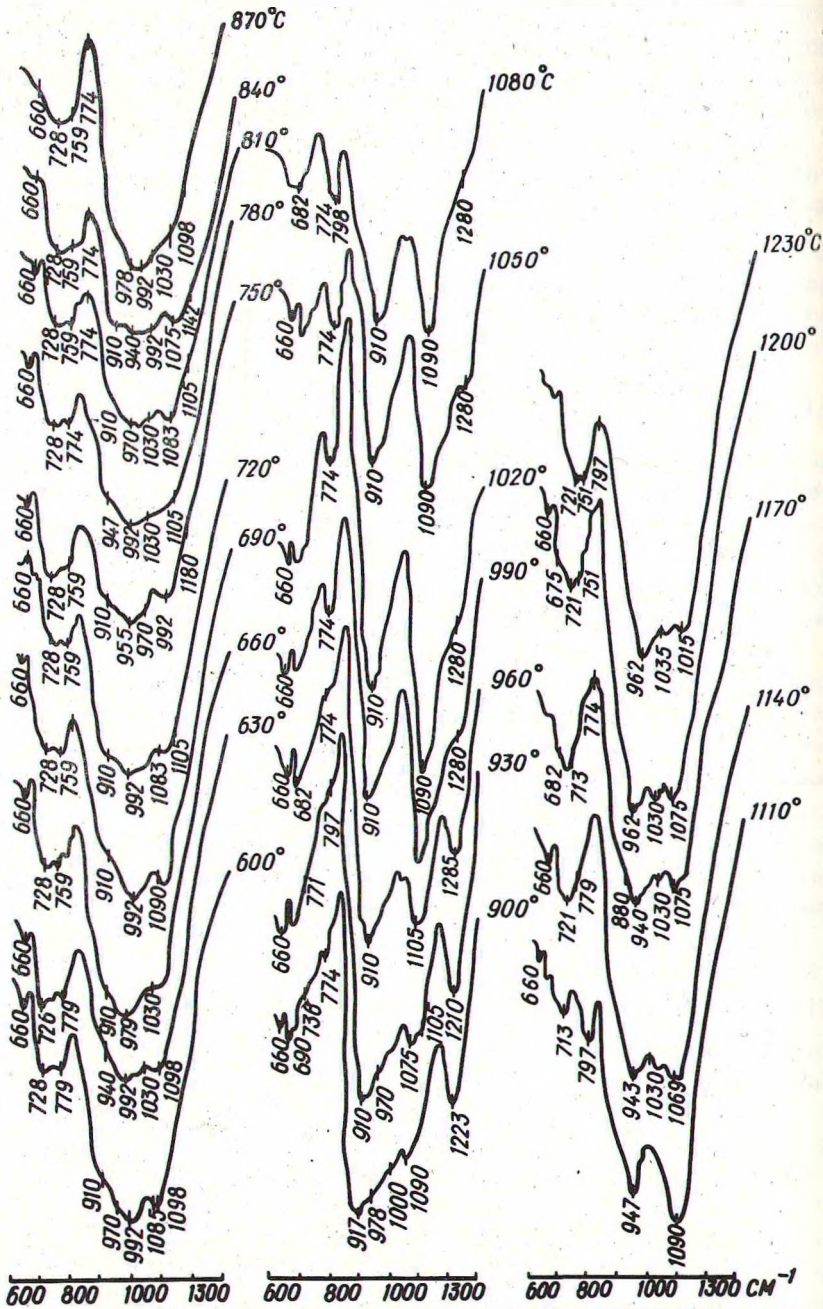


Рис. 1. ИК-спектры поглощения стекла, прошедшего термообработку в интервале температур 600—1230 $^{\circ}\text{C}$ .



возможность наличия ортосиликатных группировок, в области  $970\text{--}990\text{ см}^{-1}$  — дисиликатных. Полоса в области  $1030\text{ см}^{-1}$  и выше свидетельствует о наличии высококремнеземистых силикатных группировок с антисимметричным валентным колебанием  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$  в трехмерной сетке [13—15]. Присутствие ее позволяет допустить вероятность существования областей с практически не нарушенными связями  $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ . Яркая полоса поглощения в области  $1060\text{--}1120\text{ см}^{-1}$  наблюдается и у чисто кварцевого стекла [16].

Отчетливо выделяется характерная полоса, состоящая из максимумов поглощения, близких к  $800\text{--}770\text{--}720\text{ см}^{-1}$ . По данным Е.В. Ермолаевой [17—18], в системе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  образуются сетки из сдвоенных двухэтажных восьмерных колец, так как ионы кальция соизмеримы со сдвоенными кремнекислородными тетраэдрами. На их присутствие и указывает эта полоса.

По данным Плюсниной И.И. [15], в спектрах силикатов алюминия, содержащих Al в шестерной координации, сильно развиты полосы в области  $500\text{--}680\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы разнообразны по виду, они присутствуют у всех соединений, содержащих  $\text{Al}^{\text{VI}}\text{--O}$ , и по интенсивности сравнимы с основной полосой. Для веществ с координационным числом Al, равным 4, в этой области полос либо нет, либо они значительно слабее основной полосы. Поэтому максимум полосы поглощения в области  $660\text{ см}^{-1}$  позволяет судить о наличии шестикоординированного алюминия.

В интервале температур  $600\text{--}780^\circ\text{C}$  изменений в характере спектров не наблюдается.

Начиная с  $780^\circ\text{C}$  (см. рис. 1), происходит активная подготовка стекла к кристаллизации, сопровождающаяся перераспределением связей и вследствие этого — сглаживанием некоторых характерных полос поглощения. Данная подготовка "просматривается" на спектрах до температуры обработки  $870^\circ\text{C}$ .

Начиная с  $900^\circ\text{C}$ , характер спектров поглощения резко меняется. Полосы поглощения с максимумами при  $690, 682, 675, 736, 774\text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям тетраэдра (связи  $\text{Si--O--Si}$ ). Полоса поглощения в области  $736, 774\text{ см}^{-1}$  могут быть также связаны с колебаниями группировок, в которых Al является четырехкоординированным.

Перераспределение связей, начиная от  $900^\circ\text{C}$ , выражается в интеграции полосы поглощения с максимумом в области  $1090\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии высококремнеземис-

той фазы с практически ненарушенными связями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , т.е. тетраэдры  $[\text{SiO}_4]$  связаны полностью.

Сохранение максимума поглощения при  $660 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о сохранении связи  $\text{Al}^{\text{VI}}-\text{O}$ .

Наличие интенсивной области поглощения при  $940 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии значительного количества связей  $\text{Si}-\text{O}^-$ , полученных в результате разрыва мостиковой связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ионами-деполимеризаторами ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Вышеуказанные полосы сохраняются в спектрах продуктов термообработки стекол до температуры  $960^\circ\text{C}$ .

Свыше  $960^\circ\text{C}$  на спектрах продуктов термообработки (см. рис. 1) отмечается смещение полосы  $940 \text{ см}^{-1}$  к  $910 \text{ см}^{-1}$  и усиление интенсивности полосы при  $1090 \text{ см}^{-1}$  наряду с некоторым сглаживанием полос поглощения, свидетельствующих о наличии практически ненарушенных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ( $1220 \text{ см}^{-1}$ ). В этом интервале температур термообработки, начиная с  $900$  до  $1000^\circ\text{C}$ , происходит формирование кристаллических фаз типа стронциевого анортита, титанатов стронция и алюминия, а также их твердых растворов, о чем свидетельствует полоса поглощения с максимумом при  $1090 \text{ см}^{-1}$  с плечом в высокочастотной области. Указанные данные говорят о том, что присутствуют группировки с практически ненарушенными связями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , а максимум поглощения обусловлен валентными колебаниями  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ , характерными для каркасных силикатов.

Полученные данные хорошо согласуются с результатами рентгенофазового анализа, который показал, что максимальная интенсивность кристаллизации указанных фаз наблюдается в интервале температур термообработки  $950-1050^\circ\text{C}$ . Интенсивность основных характеристических полос поглощения на спектрах, отвечающих, по-видимому, стронциевому анортиту ( $940 \text{ см}^{-1}$ ) и титанату  $\text{Sr}$ , максимальна при температурах обработки в области  $960-1050^\circ\text{C}$ . При повышении температуры после  $1050^\circ\text{C}$  интенсивность полос с максимумами поглощения при  $940$  и  $1090 \text{ см}^{-1}$  ослабевает, что можно связать с формированием новой кристаллической фазы в ситалле. Этой новой, активно формирующейся фазой является рутил, что подтверждено и рентгеновскими спектрами.

Интересным, по нашему мнению, является тот факт, что при температурах термообработки в интервале  $1100-1230^\circ\text{C}$  спектры поглощения продуктов термообработки по своему характеру приближаются к спектрам, полученным при низкотемпературной

термообработке ( $600\text{--}780^{\circ}\text{C}$ ). Вновь появляются полосы поглощения с максимумами при  $720, 779, 797, 682\text{ см}^{-1}$  в низкочастотной области и при  $940, 1030, 1069, 1075, 1090\text{ см}^{-1}$  — в высокочастотной. Это свидетельствует о возникновении вторичной стекловидной фазы, по-видимому, за счет активной кристаллизации рутила и относительного обогащения стеклофазы  $\text{SiO}_2$ , появляющейся за счет распада стронциевого анортита.

Интерпретация полосы поглощения в области  $740\text{--}780\text{ см}^{-1}$  [15] может быть также и следующей. Для формирования стронциевого анортита  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  необходим четырехкоординированный  $\text{Al}^{IV}$ . Поэтому полоса в области  $780\text{--}790\text{ см}^{-1}$  может быть, и, очевидно, является признаком наличия связи  $\text{Al}^{IV}\text{--O}$ . Это подтверждается и тем, что сдвиг трех полос поглощения ( $800\text{--}770\text{--}720\text{ см}^{-1}$ ) не совсем четко характеризует присутствие группировок кольцевого типа.

Таким образом, ИК-спектроскопическое исследование позволило нам подтвердить тот факт, что структура стекла и продуктов его термообработки представляет собой весьма сложную гамму микронеоднородностей с различными химическими связями, а процесс ситаллизации сопровождается рядом сложных структурных изменений.

Установлена целесообразность применения ИК-спектроскопического метода в комплексе с другими современными методами исследования, позволяющими более конкретно и правильно решать вопросы подбора условий ситаллизации и обеспечения показателей заданных свойств.

### Л и т е р а т у р а

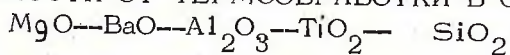
1. Аппен А.А. — ЖПХ, 1953, т. 26, № 1,9 . 2. Соболев В. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949. 3. Четверинов С.Д. — "Вестник МГУ", 1947, № 6. 4. Флоринская В.А., Печенкина Р.С. — ДАН СССР, 1953, 89, 37; 1953, 91, 59. 5. Колесова В.А. — "Изв. АН СССР. Неорг. мат-лы", 1968, № 9, 1612. 6. Штейнберг Ю. Стронциевые глазури. М.-Л., 1967, 3—12. 7. Зорина М.Л., Зорин А.Б. — "Изв. АН СССР. Неорг. мат-лы", 3, 1967, № 12, 2276. 8. Ольшанский Я.И. — ДАН СССР, 1951, 76, 93. 9. Лазарев А.Н., Тенишева Г.Ф., Мао-Чжи-Цюн, Торопов Н.А. — ЖСХ, 1961, т. 2, № 6, 741. 10. Городецкая О.Г. Автореф. канд. дис. Минск, 1972. 11. Силич Л.М. Автореф. канд. дис. Минск, 1970. 12.



- Баранцева С.Е. Автореф. канд. дис. Минск, 1972. 13.  
Matossi F., Bronder O. -- Leitshr. Phys. 1938 -  
1939, N 1, 99. 14. Matossi F. -- Leitshr. techn, 18,  
N 12, 1937, 585. 15. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967. 16. Маркин С.П., Обухов-Денисов В.В., Сидоров Г.А., Черемисинов В.П. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, 270. 17. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, 215. 18. Ермолаева Е.В. Автореф. докт. дис. М., 1966.

Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, В.И. Русак

ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТЕКОЛ  
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМООБРАБОТКИ В СИСТЕМЕ



Исследование электрических свойств бесщелочных стекол имеет большое практическое значение для решения задачи получения новых стекол и стеклокристаллических материалов с высокими диэлектрическими свойствами. Изучение влияния термообработки на их электропроводность во многих случаях позволяет ответить на вопрос о природе и роли ионов-переносчиков тока при структурных превращениях в стекле.

Отсутствие систематических исследований по вопросу влияния условий термообработки на изменение электрофизических свойств бесщелочных стекол подтверждает целесообразность проведения специальных исследований по установлению закономерностей этого процесса.

Целью данного исследования является изучение зависимости между электрическими свойствами и степенью закристаллизованности стекла.

Нами изучалась зависимость между электрическими свойствами и степенью закристаллизованности стекол, подвергнутых различным режимам двухступенчатой термообработки. Установление влияния степени кристаллизации на изменение электропроводности осуществлялось на образцах двух составов сте-