

Л.А. Жунина (докт. техн. наук, профессор),  
 Л.Д. Богомолова (канд. техн. наук),  
 С.Е. Баранцева (канд. техн. наук),  
 Н.М. Журавков

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СТЕКЛА СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ В ПРОЦЕССЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТОДАМИ ИКС И ЭПР

Объектом нашего исследования явилось стекло для ситалла системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SrO-CaO}$ , подвергнутое многопозиционной последовательной термической обработке в интервале  $600 - 1200^\circ\text{C}$  с шагом варьирования температуры  $60^\circ\text{C}$  и выдержкой на каждой температурной экспозиции 2 ч.

Инфракрасные спектры поглощения стекла и продуктов его кристаллизации снимались на приборе ИКС-14А в диапазоне  $400 - 1300 \text{ см}^{-1}$  с использованием призм  $\text{KBr}$  и  $\text{NaCl}$ .

Запись спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре ЭПР-3 в трехсантиметровом диапазоне конструкции Сибирского филиала АН СССР при комнатной температуре.

Проведенные нами ранее исследования [1 - 3] по изучению структурных и фазовых превращений, происходящих в стекле в процессе его термообработки методами РФА, ИКС, ЭМ, ДТА во взаимосвязи с изменением свойств продуктов кристаллизации, позволили выделить четыре основных этапа, характеризующих наиболее значительные структурные перестройки, при  $600, 900, 1020$  и  $1140^\circ\text{C}$ .

На рис. 1 приведены ИК-спектры продуктов кристаллизации стекла. Низкотемпературная позиция при  $600^\circ\text{C}$  близка к исходному стеклу. На основе анализа спектра можно предположить наличие следующих структурных группировок: металсиликатных (широкая полоса в области  $900 - 1100 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $1000 \text{ см}^{-1}$ ), ортосиликатных ( $900 \text{ см}^{-1}$ ), дисиликатных ( $970 - 990 \text{ см}^{-1}$ ), высококремнеземистых с антисимметричным валентным колебанием  $\text{Si-O-Si}$  в трехмерной сетке [4, 5].

Характерная полоса, состоящая из максимумов поглощения,

близких к  $800 - 770 - 720 \text{ см}^{-1}$  [6, 7], соответствует наличию сеток из сдвоенных двухэтажных восьмерных колец в системе  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ .

При температуре  $900^\circ\text{C}$  характер спектра резко меняется (см. рис. 1). Наличие полос поглощения в области  $680 - 820 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к деформационным колебаниям тетраэдров (связи  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), в области  $736, 774 \text{ см}^{-1}$  - к колебаниям группировок, содержащих  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , что связано с формированием первой кристаллической фазы - стронциевого анортита [2].

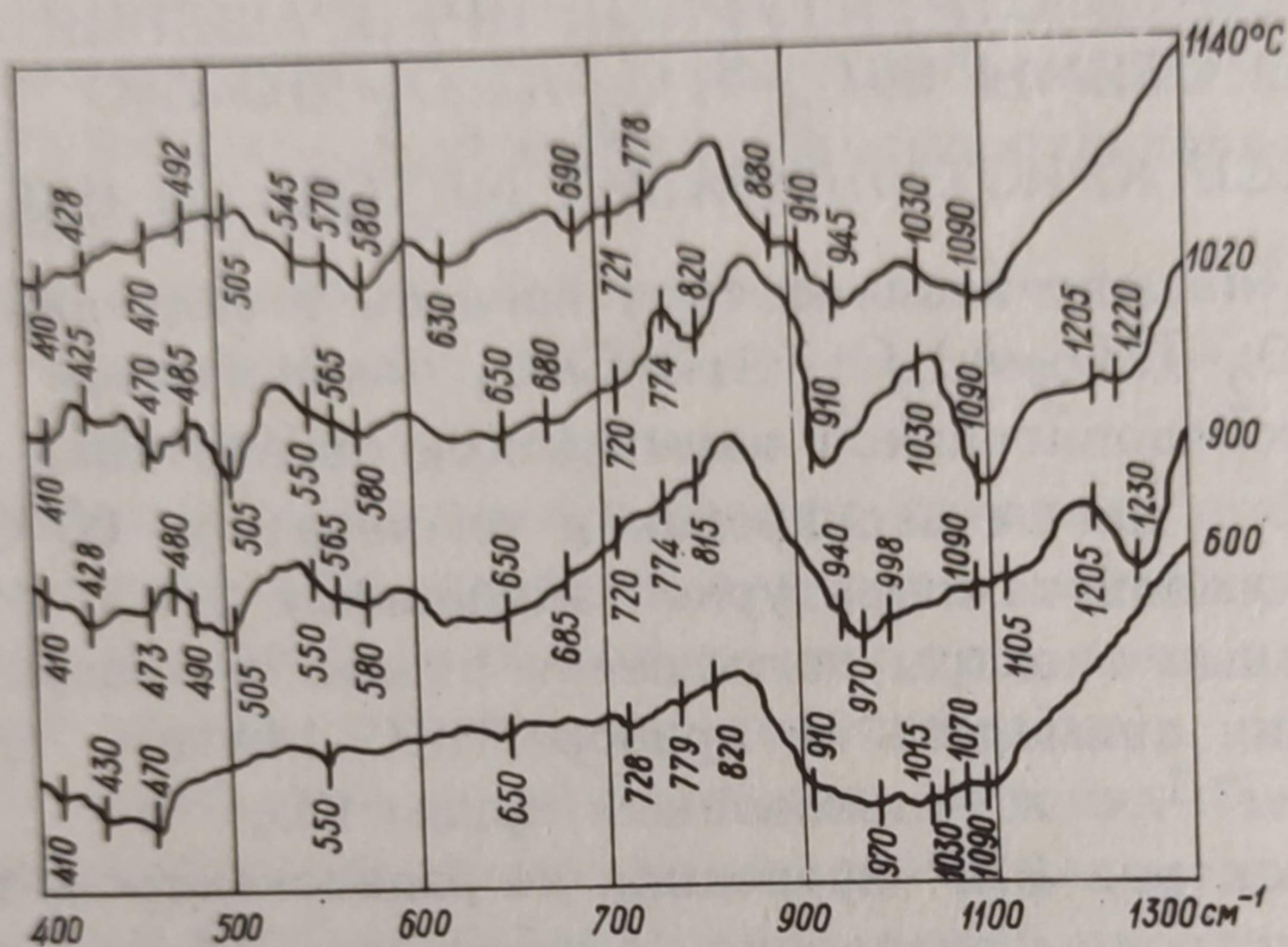


Рис. 1. ИК-спектры поглощения продуктов кристаллизации стекла в процессе термообработки.

Наличие интенсивной области поглощения при  $940 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии значительного количества связей  $\text{Si}-\text{O}$ , полученных в результате разрыва мостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ионами-деполимеризаторами ( $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ), и выделении титанатов стронция и, возможно, кальция [2].

Полоса поглощения с максимумом при  $1090 \text{ см}^{-1}$  с плечом в высокочастотной области может свидетельствовать о присутствии практически ненарушенных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , а максимум поглощения обусловлен валентными колебаниями  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$ , которые характерны для каркасных силикатов [5].

Вышеуказанные данные хорошо согласуются с результатами РФА, которым установлено, что максимальная интенсивность кристаллизации указанных фаз наблюдается при  $1020^\circ\text{C}$  [2].

При повышении температуры до  $1140^\circ\text{C}$  интенсивность полос при  $940$  и  $1090 \text{ см}^{-1}$  ослабевает, что, по-видимому, связано с

формированием новой кристаллической фазы в ситалле. Этой новой, активно формирующейся фазой является рутил, что подтверждено и рентгеновскими спектрами [2].

Полосы поглощения в области  $550 - 850 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 1) могут быть отнесены к колебаниям групп  $(\text{TiO}_6)$ . Однако это можно сказать чисто предположительно, так как данное явление может быть отнесено и к деформационным колебаниям связи  $\text{Si-O-Si}$  в тетраэдрах.

Наличие полос поглощения в области  $400 - 500 \text{ см}^{-1}$  может свидетельствовать о существовании группировок  $(\text{TiO}_6)$  в сложных соединениях типа метатитанатов, в нашем случае  $\text{SrTiO}_3$  и, возможно,  $\text{CaTiO}_3$ . Причем усиление их, наблюдаемое при термообработке на позициях  $900$  и  $1020^\circ\text{C}$ , вполне подтверждает это предположение.

При повышении температуры термообработки выше  $1020^\circ\text{C}$  (см. рис. 1) наблюдается сглаживание полос поглощения в области  $400 - 500 \text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о присутствии группировок  $(\text{TiO}_6)$  в более простых соединениях титана типа рутила.

Данные рентгенофазового анализа, приведенные в работе [2], подтверждают наши предположения.

В дополнение к вышесказанному можно предположить и существование связей  $\text{Al}^{\text{IV}}-\text{O}$ , поскольку на полученных спектрах имеются полосы поглощения в области  $700 - 850 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствующие о присутствии четырехкоординированного алюминия, т.е. о наличии стронциевого анортита  $(\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ , в котором  $\text{Al}$  всегда четырехкоординирован [6].

Исследование электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в стеклах [8 - 11] показало, что спектры ЭПР чувствительны к изменению ближайшего окружения парамагнитных центров в процессе кристаллизации стекла.

В составе исследуемого стекла и соответственно продуктов его термообработки содержится элемент группы железа - титан, трехвалентный ион которого способен давать сигнал ЭПР, наблюдаемый в стеклах при комнатной и азотной температурах ( $g$ -фактор  $\text{Ti}^{3+}$  составляет 1,95).

Известно [12], что валентное состояние титана оказывает значительное, а в ряде случаев и решающее влияние на такое важнейшее свойство материала, как диэлектрические потери.

С учетом важности вышеприведенного, основной целью нашего исследования явилось определение валентного состояния титана и возможная оценка его концентрации. Одновременно

при этом решалась вторая задача - выявление наличия примесных парамагнитных элементов, в частности  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$  и их концентраций, способных в той или иной мере влиять на диэлектрические потери материала.

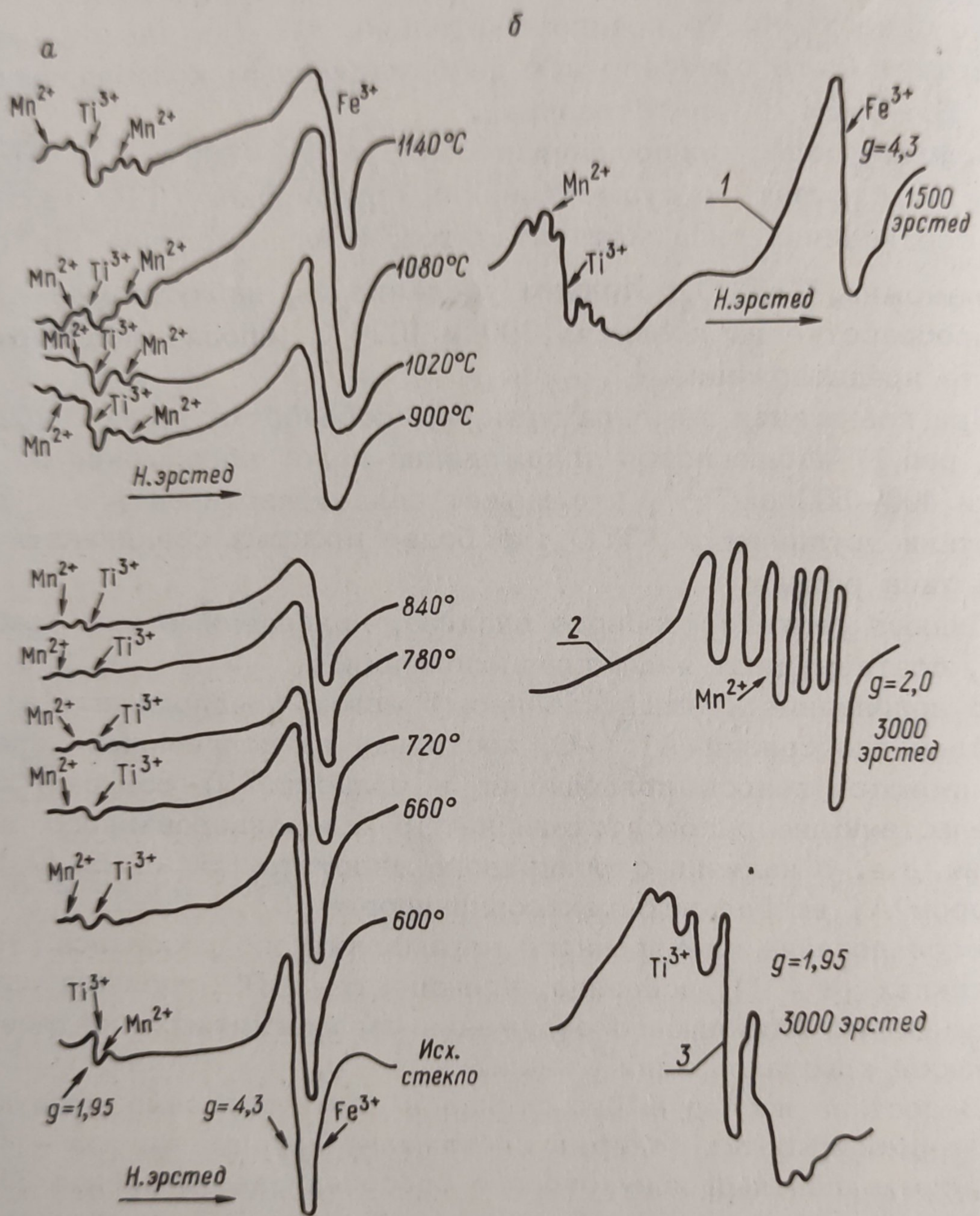


Рис. 2. Спектры ЭПР:  
 а - исходного стекла и продуктов его термообработки; б - оптимального ситалла (1 - полный спектр; 2 - полосы поглощения  $Mn^{2+}$ ; 3 - полосы поглощения  $Ti^{3+}$  ).

На рис. 2,а приведены спектры ЭПР исходного стекла и продуктов его кристаллизации при термообработке на вышеуказанных температурных экспозициях. Следует отметить, что в температурном интервале 600-840°С усиление при записи

спектров ЭПР (0,125) было вдвое меньше, чем при записи спектров в интервале  $900-1140^{\circ}\text{C}$  (0,250).

В исследованных нами образцах стекла и продуктов его кристаллизации сигналы ЭПР связаны с наличием во всех образцах  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$  с g-факторами 2,0; 4,3; 1,95 соответственно.

На рис. 2,б изображены спектр ЭПР ситалла, полученного по оптимальному режиму (1), сверхтонкая структура спектра ЭПР  $\text{Mn}^{2+}$  с g-фактором 2,0 и расщеплением линии. Структура имеет характерный для марганца вид, состоящий из шести не полностью разрешенных линий (2), и спектр  $\text{Ti}^{3+}$  с g-фактором, равным 1,95. Исходя из спектров ЭПР, концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  близки по величине и составляют  $\sim 0,1\%$ .

Содержание  $\text{Ti}^{3+}$ , как видно из спектров, очень низкое (значительно меньшее, чем концентрация  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ). Отмечено, что оно почти не зависит от температуры термообработки. Можно предположить, что концентрация ионов  $\text{Ti}^{3+}$  на порядок меньше концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  и составляет  $\sim 0,01\%$ .

В отношении присутствия ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  ориентировочно можно сделать следующий вывод. Поскольку концентрации ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  очень невелики, а спектры их как в исходном стекле, так и в продуктах термообработки, а также в ситалле не изменяются, следует предположительно считать, что эти компоненты не участвуют в процессе ситаллизации стекла, идентифицировать их с какой-либо кристаллической фазой не представляется возможным. По-видимому, они остаются в стекловидной фазе на всем протяжении процесса ситаллизации.

В исследуемое стекло входит значительное количество  $\text{TiO}_2$  ( $\approx 20$  мол.%). Данные, полученные методом ЭПР, показали, что в стекле и ситалле присутствует незначительное ( $\sim 0,01\%$ ) количество трехвалентного титана (см. рис. 2, а, б). Известно, что ион  $\text{Ti}^{4+}$  не обладает парамагнитными свойствами, в результате чего не дает спектра ЭПР. Полученные данные позволяют нам косвенно судить о наличии титана, в основном в форме  $\text{Ti}^{4+}$ , что определяется и условиями эксперимента (окислительная среда варки стекла).

Концентрация трехвалентного титана ( $\text{Ti}^{3+}$ ) незначительна, и, по нашему мнению, не способна повлечь за собой сколько-нибудь существенного изменения основных (диэлектрических) свойств ситалла. Таким образом, проведенное исследование процесса кристаллизации стекла методами ИКС и ЭПР позволило нам подтвердить тот факт, что структура исследуемого

стекла и продуктов его термообработки представлена весьма сложным комплексом группировок с различными связями, а процесс ситаллизации сопровождается рядом сложных структурных изменений [13].

### В ы в о д

В результате проведенного исследования показано, что комплексное применение различных методов позволяет получить взаимно дополняющую информацию, а также более конкретно и правильно подойти к решению вопросов подбора температурно-временных параметров ситаллизации и обеспечения максимальных показателей свойств стеклокристаллических материалов.

### Л и т е р а т у р а

1. Жунина Л.А. и др. Синтез и исследование стеклокристаллического материала с заданными радиофизическими свойствами. - В сб.: Тезисы докладов республиканского совещания. Рига, 1973, с.231.
2. Жунина Л.А. и др. Структурные и фазовые превращения, протекающие в процессе кристаллизации стекол системы  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-SrO}(\text{CaO}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ . - В сб.: Производство и исследование стекла и силикатных материалов, вып. 4. Ярославль, 1974, с.297.
3. Журавков Н.М., Баранцева С.Е., Жунина Л.А. Изменение некоторых свойств стронцийсодержащего стекла в процессе его кристаллизации. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 4. Минск, 1974, с.108.
4. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
5. Маркин Е.П. и др. Колебательные спектры и строение стеклообразующих окислов в кристаллическом и стеклообразном состояниях. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с.207.
6. Ермолаева Е.В., Скоробогатова Н.В. Инфракрасные спектры пропускания закаленных в стеклообразное состояние алюмосиликатных расплавов. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с.215.
7. Ермолаева Е.В. Кристаллохимия шлаковых расплавов. Автореф. докт. дис. М., 1966.
8. Карапетян Г.О., Кондратьев Ю.Н., Юдин Д.М. Изучение кристаллизации стекол методом электронного парамагнитного резонанса. - "Физика твердого тела", 1964, 6, №5, с. 1554.
9. Гарифьянов Н.С., Токарева Л.В. Исследование методом ЭПР процесса кристаллизации стекол. - "Физика твердого тела", 1964, 6, №5, с. 1453.
10. Богомолова Л.Д., Варшал Б.Г., Гельбергер А.М. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для исследования процессов

ситаллизации стекол. - "Электронная техника", 1966, сер. 19, вып. 9, с. 145. 11. Богомолова Л.Д. и др. Электронный парамагнитный резонанс ионов марганца в стеклообразной системе As-Se-Ge. - ДАН СССР, 1965, 165, № 6, с. 1336. 12. Машкович М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. М., 1970. 13. Бобкова Н.М., Городецкая О.Г. Исследование процессов ситаллообразования в системе  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ . "Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы", 1973, 9, № 4, с. 677.