

В. М. Ступенева, Н. Н. Ермоленко

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Исследование строения веществ при помощи инфракрасной спектроскопии основано на возникновении характеристических полос поглощения при прохождении инфракрасных лучей через вещество, что связано с возбуждением собственных колебаний атомных групп в исследуемом материале. Спектральный анализ позволяет получить ряд сведений о присутствии и расположении в структуре тех или иных атомных группировок и может рассматриваться как необходимое дополнение к менее чувствительному рентгеноструктурному анализу для более полного изучения строения веществ.

В настоящей работе при помощи инфракрасной спектроскопии рассматривалось изменение структуры стекла системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$ под влиянием тепловой обработки. Эта система представляет интерес для получения стекол и стеклокристаллических материалов с повышенными свойствами [1—3].

Снимались спектры пропускания исходного стекла (резко охлажденного после двухчасовой выдержки стекломассы при 1500°) и стекол, прошедших одноступенчатую тепловую обработку при 725° и двухступенчатую — при 725 и 900 , 725 и 1125° . Продолжительность тепловой обработки при 725° составляла 4 ч, а при 900 и 1125° — 1 ч. Температура 725° соответствует эндотермическому эффекту на кривой ДТА этого стекла, а 900 и 1125° — первому и второму экзоэффектам.

На рис. 1 показаны спектры пропускания исходного и выдержанного при различных температурах стекла, полученные на приборе ИКС-14А. Кривыми 1 и 2 изображены спектры стеклообразных прозрачных и кривыми 3 и 4 — закристаллизованных непрозрачных материалов.

Как видно на рисунке, спектры закаленного стекла и стекол, прошедших разную тепловую обработку, в результате которой они были превращены в стеклокристаллический материал, весьма сходны между собой. На всех спектрах наблю-

дается интенсивная полоса поглощения в области 9 мк, а также имеется ряд общих полос разной интенсивности в других частотных диапазонах. Такое сходство спектров стекол и закристаллизованных материалов свидетельствует о том, что в стекле имеются отдельные группировки с упорядоченным расположением атомов, структура которых приближается или соответствует структуре кристаллических фаз, определяемых

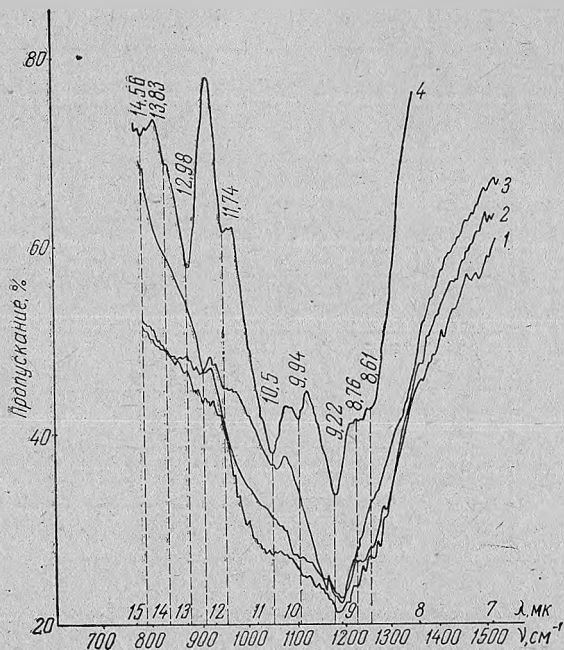


Рис. 1. Инфракрасные спектры пропускания стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$:

1 — стекло закаленное; 2 — стекло, выдержанное при 725° , 4 ч; 3 — стекло, выдержанное при 725° , 4 ч и при 900° , 1 ч; 4 — стекло, выдержанное при 725° , 4 ч и при 1125° , 1 ч.

диаграммой состояния [4—13]. Анализ спектров показывает, что структура исходного стекла мало отличается от структуры стекла, прошедшего четырехчасовую обработку при температуре 725° (кривые 1, 2). Судя по положению полос поглощения в спектрах пропускания этих стекол (рис. 2), можно предположить, что они содержат микрообразования силикатов. Об этом свидетельствует смещение основной полосы поглощения в области 9 мк, характерной для кристаллического кремнезема, в сторону больших длин волн.

Полосу поглощения в области $11,85 \text{ мк}$, вероятно, можно отнести к валентным колебаниям Al—O связей Si—O—Al [14].

На рентгенограмме этого образца (рис. 3) отчетливо видны дифракционные пики, принадлежащие кристаллическим образованиям. Идентификация дифракционных максимумов.

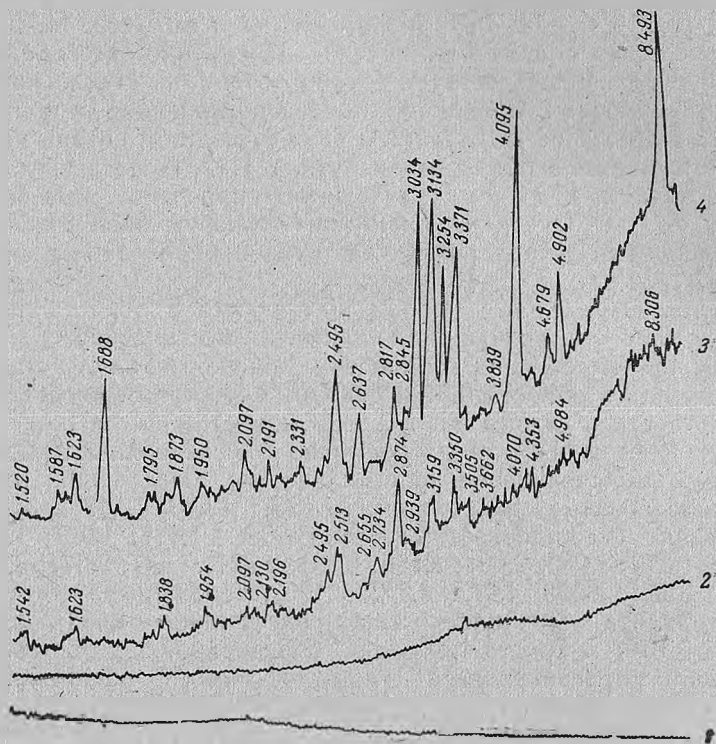


Рис. 3. Рентгенограммы стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaO}$. Обозначения те же, что на рис. 1.

показывает [15, 16], что стеклокристаллический материал содержит кварцеподобные твердые растворы (межплоскостные расстояния — $1,623; 3,505$), магниальные титанаты и дититанаты (межплоскостные расстояния — $1,838; 1,954; 2,196; 2,734$), кордиерит (межплоскостные расстояния — $2,097; 2,513; 2,655; 2,874; 3,159; 3,350; 4,070; 4,984; 8,306$) и кристаллические новообразования неизвестного состава (межплоскостные расстояния — $1,542; 2,130; 2,939; 3,662; 4,353$). Последние, по-видимо-

му, и дали дополнительную слабовыраженную полосу поглощения 11,85 $\mu\text{к}$.

Кривая 4 (рис. 3) характеризует инфракрасный спектр поглощения образца после двухступенчатой тепловой обработки в области эндо- и второго экзoeffекта. В результате такой обработки образец приобретает молочно-белый вид. На спектре четко видны полосы поглощения в области 12,98; 11,74; 10,5; 9,4; 9,22; 8,76 и 8,61 $\mu\text{к}$, а в области 14,56 $\mu\text{к}$ имеется новая полоса поглощения. Появление этой полосы поглощения свидетельствует об образовании в стекле нового типа группировок. Очевидно, полоса поглощения в области 14,56 $\mu\text{к}$ относится к связанным TiO_6 октаэдрам, которые принимают участие в образовании рутила [14]. Полоса поглощения в области 11,74 $\mu\text{к}$ характеризует валентное колебание связей $\text{Al} - \text{O}$. Очевидно, алюминий образует связи с кремнекислородными тетраэдрами, участвуя в образовании кордиерита.

Четко выраженные полосы поглощения в области 12,98; 10,5 и 9,22 $\mu\text{к}$ связаны с наличием шестичленных колец Si_6O_{18} , принадлежащих кордиериту. На спектре видны полосы поглощения в области 9,94 и 8,58 $\mu\text{к}$, которые, вероятно, следуют отнести к связям $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, кремнеземистой кристаллической фазы. При рентгенофазовом исследовании (рис. 2) обнаружены следующие кристаллические соединения: рутил (межплоскостные расстояния — 1,623; 1,688; 2,495; 3,254), кордиерит (межплоскостные расстояния — 1,487; 1,587; 1,688; 1,795; 1,873; 1,950; 2,097; 2,158; 2,191; 2,331; 2,637; 2,877; 3,030; 3,134; 3,371; 4,095; 4,679; 4,902; 8,493), небольшое количество кристобалита (межплоскостные расстояния — 1,688; 1,873; 2,331; 3,134) и кристаллические образования, которые нам не удалось расшифровать (межплоскостные расстояния — 1,520; 2,945; 3,839).

Исследование показало, что для спектров стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ характерно наличие четырех районов поглощения в области 9,22; 10,5; 12,98 и 14,56 $\mu\text{к}$.

Совпадение положений основных полос поглощения в исходном и в закристаллизованных стеклах указывает на то, что в стекле имеются не просто группировки атомов различного химического состава, а именно кристаллоподобные образования тех соединений, которые выпадают при кристаллизации. В данном случае продукты кристаллизации являются смесью, состоящей в основном из кордиерита (полосы поглощения лежат в области 12,98; 10,5 и 9,22 $\mu\text{к}$) и рутила (полоса поглощения лежит в области 14,56 $\mu\text{к}$).

Литература

1. А. И. Бережной. Ситаллы и фотоситаллы. М., 1966, стр. 165.
2. В. М. Ступенева. В сб.: Химия и химическая технология, № 7. Минск, 1967, стр. 24—26.
3. Н. Н. Ермоленко и др. Тезисы докл. VIII Всесоюзн. совещания по экспе-рим. и техн. минералогии и петрографии. Новосибирск, 1968, стр. 52—53.
4. N. Valenkov, E. Poray-Koschiz. Z. Kristalloqr., 1936, Vol. 95, p. 195.
5. В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1955, стр. 70—85.
6. А. И. Августиник. Тр. ЛТИ, вып. 57, 1959, стр. 5—14.
7. A. J. Augustinik. Silicatechnik, 1959, Bd. 10, № 12, S. 587.
8. А. И. Августиник. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 115—119.
9. В. А. Флоринская. Там же, стр. 177—194.
10. В. А. Флоринская и др. В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1. М.—Л., 1963, стр. 90—99.
11. А. И. Августиник, И. Т. Синцова. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1965, стр. 388—391.
12. В. А. Флоринская. Тр. ГОИ, посв. 70-летию со дня рождения акад. А. А. Лебедева. М.—Л., 1966, т. 33, вып. 62, стр. 188—235.
13. Е. В. Смирнова. Там же, стр. 236—238.
14. И. И. Плюскина. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.
15. В. И. Михеев. Рентгенометрический определитель минералов. М., 1957.
16. Index to the Powder. Data Till, ASTM, 1962.