

Н. М. Бобкова, Ж. С. Тижовка

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na₂O — CaO — SiO₂ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Нами исследовались инфракрасные спектры в области 7—14 мк ряда щелочно-кальциево-силикатных стекол. Ранее методом ИКС была исследована структура лишь нескольких стекол этой системы [1]. Стекла системы Na₂O — CaO — SiO₂ сварены в платиновом тигле емкостью 300 мл в стекловаренной печи, отапливаемой природным газом. Максимальная температура варки — 1600°, выдержка при ней составляла 3 ч. Стекла закалялись на воздухе. Образцы для получения спектров поглощения готовились в виде прозрачных дисков, спрессованных из смеси порошкообразного КВг исследуемого стекла с размером зерен до 3 мк, концентрация которого во всех образцах сохранялась постоянной.

Спектры поглощения получены на приборе ИКС-14А. Составы исследованных стекол приведены в табл. 1.

Табл. 1. Составы исследованных стекол, вес. %

№ стекла	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
7	50	40	10
8	60	30	10
9	70	20	10
10	80	10	10
11	50	30	20
12	60	20	20
13	70	10	20
14	50	20	30
15	60	10	30
16	50	10	40

На рис. 1 представлены спектры поглощения щелочно-кальциево-силикатных стекол с постоянным содержанием Na₂O при изменении CaO и SiO₂ (на этом и на последующих

рисунках номера кривых соответствуют порядковому номеру стекла в табл. 1).

В спектрах стекол, содержащих 10, 20 и 30 вес. % Na_2O (рис. 1), наблюдается широкая размытая полоса поглощения в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с глубоким максимумом при $1010\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ и более слабыми максимумами при $920\text{--}940$ и $1060\text{--}1070\text{ см}^{-1}$, а также наблюдается полоса поглощения в области $760\text{--}770\text{ см}^{-1}$.

Полоса вблизи 1100 см^{-1} является частотой валентного колебания Si—O—Si в трехмерной сетке. Четкая полоса поглощения в области $1060\text{--}1120\text{ см}^{-1}$ наблюдается и у чистого кварцевого стекла [2]. Присутствие ее позволяет предположить наличие областей с практически ненарушенными связями Si—O—Si , т. е. тетраэдров с высокой степенью полимеризации или трехмерных комплексов типа $(\text{SiO}_{4/2})_n$, почти лишенных избыточных зарядов.

Эта полоса наблюдается у некоторых опытных стекол со сравнительно высоким содержанием кремнезема — порядка 60—70 вес. % (рис. 1, а, б), лежащих в полях устойчивости девитрита и волластонита. Полоса в области $1010\text{--}1050\text{ см}^{-1}$ также связана с колебаниями различно сгруппированных кремнекислородных тетраэдров, но со значительно меньшей степенью полимеризации.

При изменении содержания SiO_2 и CaO (и постоянном Na_2O) эта полоса претерпевает существенные изменения. С увеличением содержания CaO она смещается к меньшим частотам — с 1050 до 1010 см^{-1} при Na_2O , равном 10%, и с 1040 до 1010 см^{-1} при Na_2O , равном 20 и 30%. Полоса в области $1050\text{--}1010\text{ см}^{-1}$ как наиболее интенсивная характеризует строение основного кремнекислородного каркаса стекла. Судя по частоте колебаний, эти высококремнеземистые области близки к тем, которые образуются в различных дисиликатах [3, 4]. Следовательно, строение основного кремнекислородного каркаса исследуемых стекол характеризуется пространственным сочленением тетраэдров SiO_4 , образующих сложные комплексы $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{z-}$. Смещение полосы в область меньших частот при увеличении содержания CaO вызвано уменьшением степени полимеризации тетраэдров в этих комплексах, т. е. уменьшением числа атомов кремния в группах $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{z-}$.

Большой интерес представляет полоса поглощения в области $920\text{--}940\text{ см}^{-1}$. Согласно В. А. Колесовой и Ю. Г. Штейн-

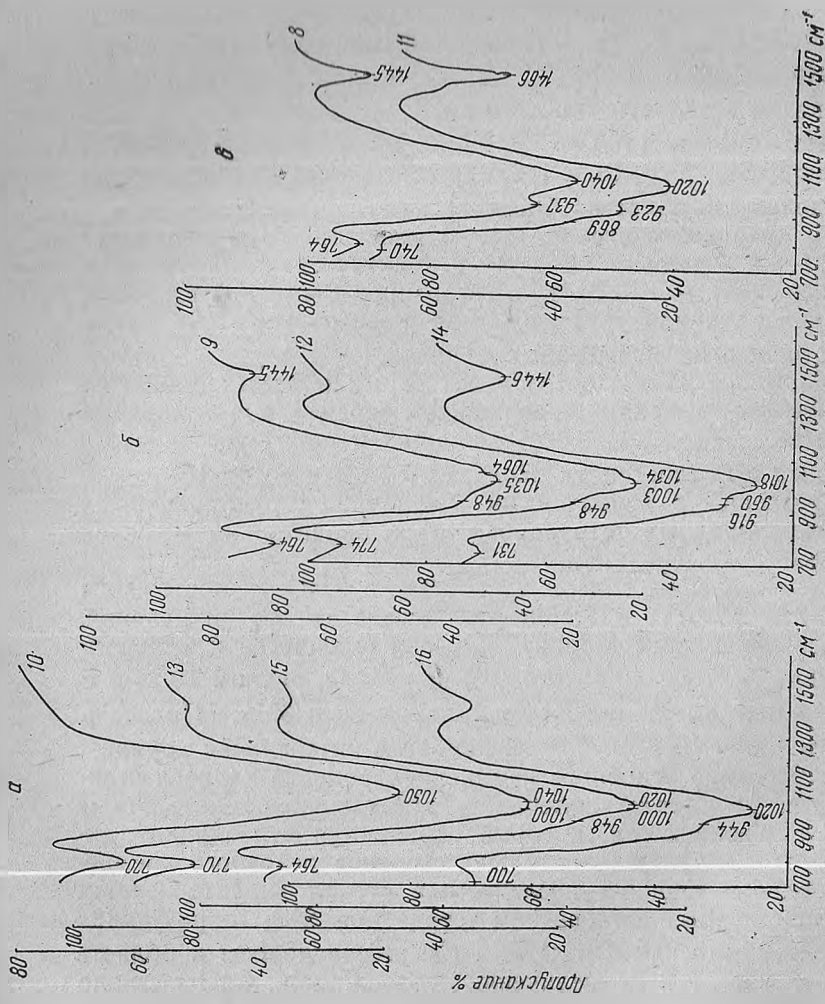


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения стекол с постоянным содержанием Na₂O (вес. %): а -- 10; б -- 20; в -- 30. Номера кривых соответствуют порядковому номеру стекла.

берг [5, 6], эта полоса связана с образованием немостиковой кислородной связи $\text{Si}-\text{O}^-$ и обусловлена образованием группировок, близких к мета- и ортосиликатам. У стекол, содержащих Na_2O 10% (рис. 1, а), эта полоса выражена довольно слабо и несколько четче проявляется при повышении содержания CaO с 30 до 40%. У стекол с большим содержанием Na_2O четкость ее значительно усиливается. Лучше всего она проявляется при содержании Na_2O 30% (рис. 1, в), т. е. величина поглощения в области $920-940 \text{ см}^{-1}$ определяется прежде всего количеством Na_2O и только в незначительной степени на нее оказывает влияние CaO . Как известно, метасиликат натрия характеризуется цепочечным расположением кремнекислородных тетраэдров. По-видимому, и полоса поглощения в области $920-940 \text{ см}^{-1}$ связана с колебанием цепочечных мотивов. С увеличением Na_2O количество их в стекле возрастает, и поглощение в этой области усиливается. Наличие, с одной стороны, пространственно сочлененных кремнекислородных тетраэдров, а с другой — цепочечных группировок обуславливает неоднородное строение структурного каркаса стекла. Как показывают спектры, эта неоднородность усиливается прежде всего при увеличении содержания Na_2O . Влияние щелочноземельного окисла на степень неоднородности структурного каркаса значительно слабее.

Полосу в области $760-780 \text{ см}^{-1}$ Е. В. Ермолаева [4] приписывает наличию гексагональных колец из тетраэдров SiO_4 . Интенсивность этой полосы с увеличением содержания CaO уменьшается, что свидетельствует о количественном уменьшении таких группировок. Кроме того, при этом наблюдается смещение указанной полосы в сторону меньших частот, что связано с появлением комплексов меньшей степени полимеризации, например трехчленных колец $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$, обнаруженных в метасиликате кальция. Величина смещения полосы при $760-780 \text{ см}^{-1}$ пропорциональна содержанию CaO в стекле.

Полоса в области $1440-1460 \text{ см}^{-1}$, по всей вероятности, обусловлена частичным сохранением в стекле неразрушенных связей $\text{C}-\text{O}$, так как эта же полоса наблюдается и у карбонатов Na и Ca . Кальциевый карбонат, очевидно, легче поддается разрушению в стекле, чем натриевый, так как во всех случаях при одинаковом содержании суммы окиси кальция и окиси натрия величина пика при $1440-1460 \text{ см}^{-1}$ пропорциональна увеличению окиси натрия, что очевидно из рисунка.

На рис. 2 приведены спектры стекол с постоянным содержанием CaO , но с переменными количествами Na_2O и SiO_2 . Наибольшей неоднородностью строения кремнекислородного каркаса отличаются стекла с наименьшим содержанием CaO и значительным содержанием Na_2O (рис. 2, а). Полоса поглощения в области $920\text{--}940\text{ см}^{-1}$ усиливается с увеличением Na_2O . При переходе к составам с 30% CaO (рис. 2, в) степень неоднородности существенно уменьшается.

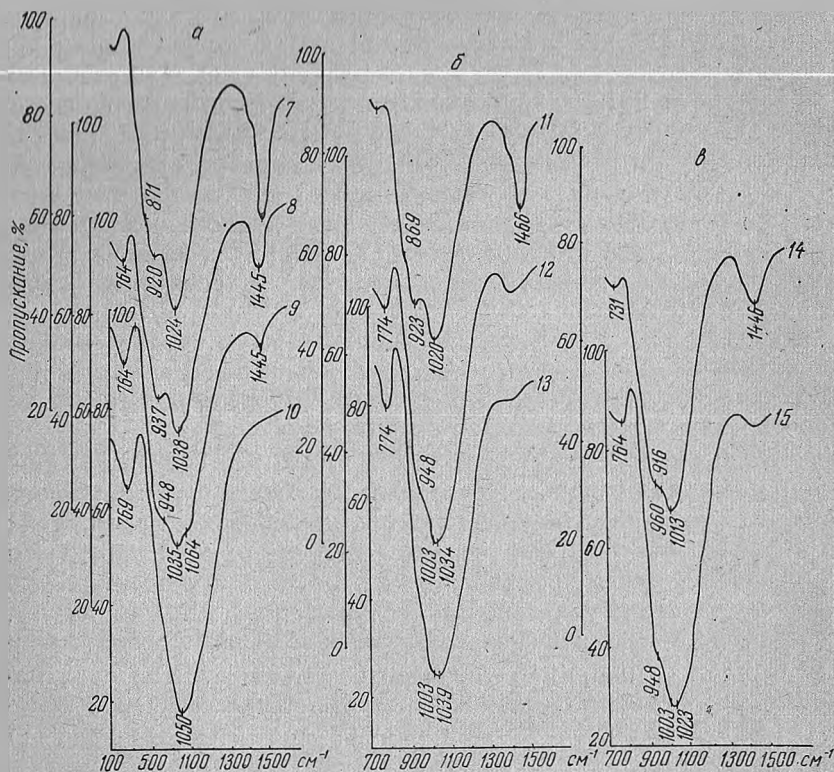


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения стекол с постоянным содержанием CaO (вес. %):

а — 10; б — 20; в — 30.

На рис. 2, а отчетливо видно влияние уменьшения SiO_2 на смещение основной полосы поглощения с 1050 до 1020 см^{-1} , т. е. в сторону меньших частот, что свидетельствует о снижении степени полимеризации тетраэдров и жесткости кремнекислородного каркаса.

Полоса поглощения в области 770 см^{-1} практически не смещается и снижает лишь свою интенсивность с увеличением содержания Na_2O . Этот факт подтверждает сделанный ранее вывод о том, что образование кольцевых структур из тетраэдров SiO_4 связано только с SiO_2 и CaO . Так как содержание CaO не меняется, то в структуре стекла при изменении соотношения Na_2O и SiO_2 идет лишь количественное изменение шестичленных колец из тетраэдров SiO_4 .

Аналогичные закономерности наблюдаются и в спектрах, представленных на рис. 3 и относящихся к стеклам с постоянным содержанием SiO_2 . В этом случае практически не происходит смещения основной полосы в области $1050\text{—}1010 \text{ см}^{-1}$, что также подтверждает вывод о том, что эта полоса обусловлена именно преобладающими кремнекислородными комплексами. При замене CaO на Na_2O усиливается интенсивность колебаний в области $920\text{—}940 \text{ см}^{-1}$, следовательно, неоднородность строения основного кремнекислородного каркаса при этом увеличивается. В отдельных случаях с возрастанием Na_2O появляются колебания и в области 870 см^{-1} , связанные, очевидно, с образованием островных структур из не связанных между собой тетраэдров SiO_4 , что еще более усиливает неоднородность строения кремнекислородного каркаса. Максимум в области $770\text{—}700 \text{ см}^{-1}$ в этом случае почти не меняет свою интенсивность, но с увеличением CaO смещается в сторону меньших частот благодаря появлению трехчленных колец из тетраэдров SiO_4 .

Таким образом, исследование инфракрасных спектров стекол системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ при содержании SiO_2 от 50 до 80 вес. % приводит к выводу, что последние в значительной степени отличаются между собой строением и однородностью основного кремнекислородного каркаса.

В основном строение опытных стекол характеризуется пространственно сочлененными тетраэдрами SiO_4 , образующими сложные комплексы $(\text{Si}_x\text{O}_y)^{z-}$ со степенью полимеризации, близкой к таковой в дисиликатах. Помимо этого, в большинстве стекол присутствуют цепочечные структуры из тетраэдров SiO_4 , количество которых обусловлено главным образом содержанием Na_2O , а также кольцевые сочленения тетраэдров, обусловленные количеством SiO_2 (шестичленные кольца) и CaO (трехчленные кольца). Степень неоднородности основного кремнекислородного каркаса определяется прежде всего содержанием Na_2O и в меньшей степени — CaO .

2 Зак. 2353.

БИБЛИОТЕКА БТИ
ИМ. С. М. КИРОВА

315.001.01
976944

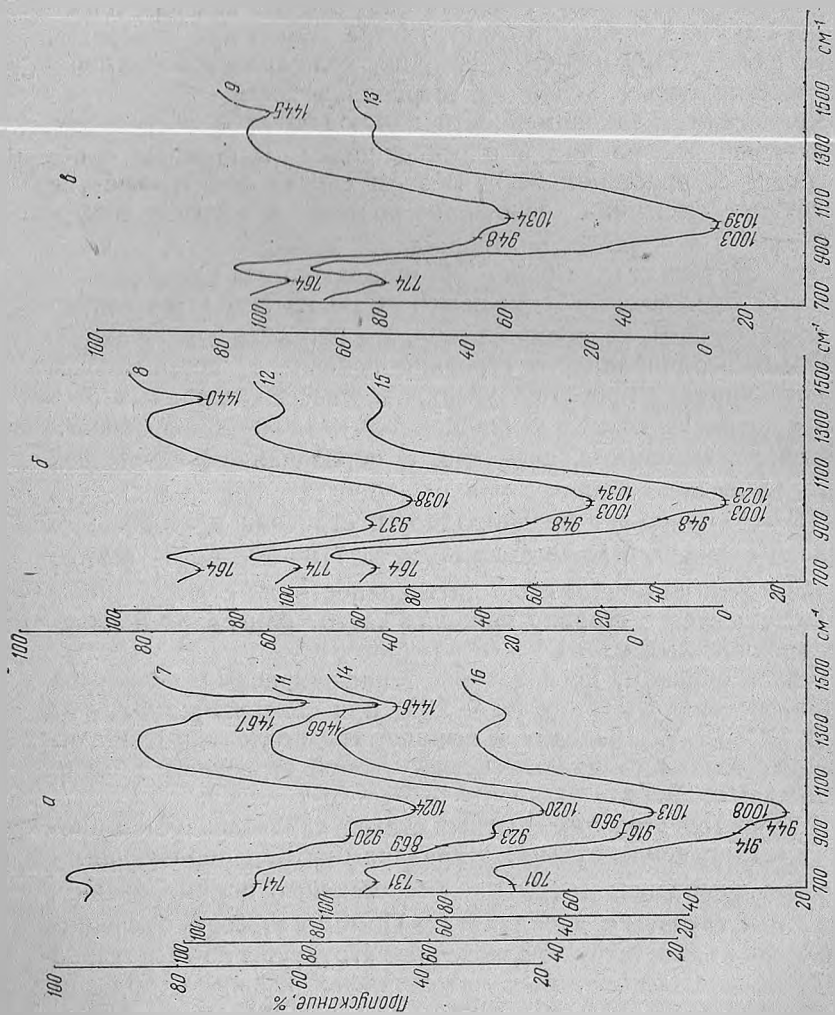


Рис. 3. Инфракрасные спектры поглощения стекол с постоянным содержанием SiO₂ (вес. %): а — 50; б — 60; в — 70.

Литература

1. В. А. Колесова. Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы, 1966, т. 2, № 8, стр. 1497.
2. Е. П. Маркин и др. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 207—212.
3. В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина. Оптика и спектроскопия, т. 1, вып. 5, 1956, стр. 690.
4. Е. В. Ермолаева, И. В. Скоробогатова. В сб.: Стеклообразное состояние. М., 1965, стр. 215—218.
5. Ю. Г. Штейнберг. Стронциевые глазури. Л.—М., 1967.
6. В. А. Колесова. В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960, стр. 203—206.