

Н. М. Бобкова, Л. М. Силич, Л. К. Аксенович

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ И СИТАЛЛОВ СИСТЕМЫ $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ ПО МЕРЕ ЗАМЕНЫ BaO НА CaO МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Интерес исследователей к колебательным ИК-спектрам силикатов и силикатных стекол возник сравнительно недавно. Длительное время для получения сведений о кристаллохимии силикатов применялся преимущественно рентгеноструктурный анализ. Однако заключения о природе химических связей, основанные на данных пространственного расположения атомов в решетке, не всегда были однозначны. Существенную помощь при фазовом анализе силикатов оказала инфракрасная спектроскопия. Преимущества этого метода перед рентгенографией особенно проявляются при переходе от беспорядочных к упорядоченным структурам.

Инфракрасный спектр улавливает ближний порядок, т. е. характеризует координационные группировки, присутствующие в стеклах. Метод инфракрасной спектроскопии дает возможность проследить не только за структурными особенностями исходных стекол, но и за структурными превращениями в процессе кристаллизации, отмечая значительно более слабые изменения, чем те, которые фиксируются другими методами. Наиболее рационально изучение структуры стекол и силикатных материалов комплексным методом, включающим рентгенофазовый анализ, электронную микроскопию и ИК-спектроскопию, контролирующих и взаимодополняющих друг друга.

Исследование процессов ситаллизации бесщелочных стекол методом ИКС производилось нами на примере четырех составов стекол, относящихся к системе $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$, характеризующихся частичной или полной заменой 15 мол. % BaO на CaO .

Выбор опытных составов обусловлен установленным ранее фактом значительного повышения физико-механических свойств ситалла при одновременном введении двух двухвалентных катионов.

Изучались структурные особенности исходных стекол и прошедших термическую обработку при различных температурах с

временем экспозиций 4 часа. Спектры пропускания всех стекол получены на приборе ИКС-14А в области $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$. Кроме этого, для сравнения структурных превращений, происходящих во всей массе образца и на его поверхности, сняты спектры отражения исходных и термообработанных стекол с 15 мол. % ВаО (стекло № 4) и с 10 мол. % ВаО+5 мол. % СаО (стекло № 3) также в области $400\text{--}1400\text{ см}^{-1}$.

Из рис. 1 видно, что в спектре пропускания стекла 1 (15 мол. % СаО) наблюдается широкая полоса поглощения в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с основным максимумом при $1080\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ и слабо выраженными максимумами в области 910 , 950 и 1040 см^{-1} , а также полоса поглощения в области $710\text{--}720\text{ см}^{-1}$. Положение главного максимума при $1080\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о каркасном строении основных структурных кремнекислородных группировок. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ образуют трехмерную сетку с участием групп $[\text{AlO}_4]$; на ковалентный характер связи Al—O указывает полоса при $710\text{--}720\text{ см}^{-1}$ [24, 237—239]. Вхождение ионов алюминия в каркасную структуру группировок в виде $[\text{AlO}_4]$ подтверждается еще и тем, что при содержании в стекле SiO_2 в количестве 60%, что близко к метасиликатам, при отсутствии Al_2O_3 основная полоса поглощения находилась бы в области $970\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, т. е. в значительно более низкочастотной части спектра.

Наряду с группировками каркасного типа с преобладанием ковалентного характера связи существуют и области, отличающиеся большей долей ионных связей за счет немостиковых связей Si—O⁻. Полосы поглощения 910 см^{-1} и 950 см^{-1} могут служить признаком появления группировок, близких к орто- и диортосиликатам. Отсутствие резкого разделения полос поглощения при $1080\text{--}1090$, 950 и 910 см^{-1} , т. е. размытость спектра, показывает, что четких границ между двумя типами группировок в стекле нет, а переходные области характеризуются строением, занимающим промежуточное положение между каркасным и островным типами структур. По данным Е. В. Ермолаевой [239], в системе $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ образуются сетки из двоярных двухэтажных восьмерных колец, так как ионы кальция соизмеримы со двоярными кремнекислородными тетраэдрами. На присутствие восьмерных колец указывает характерная кольцевая полоса, состоящая из трех полос $800\text{--}770\text{--}720\text{ см}^{-1}$, что наблюдается и в нашем случае.

При термообработке в течение 4 часов структурные изменения фиксируются ИК-спектрами уже при 800°C . Рентгенографически признаки кристаллической фазы обнаруживаются лишь при 880°C . С дальнейшим повышением температуры термообработки увеличивается четкость полос в области $1080\text{--}1090\text{ см}^{-1}$ и 950 см^{-1} . Количественный рост группировок с частотой колебания $1080\text{--}1090$ и 950 см^{-1} идет за счет частичного разрушения промежуточных областей. Так как рентгенофазовый анализ закристал-

лизованных стекол фиксирует в качестве основной кристаллической фазы анортит, нами снят спектр анортита, синтезированного на основе сырьевых материалов, используемых для синтеза опытных стекол (см. рис. 1).

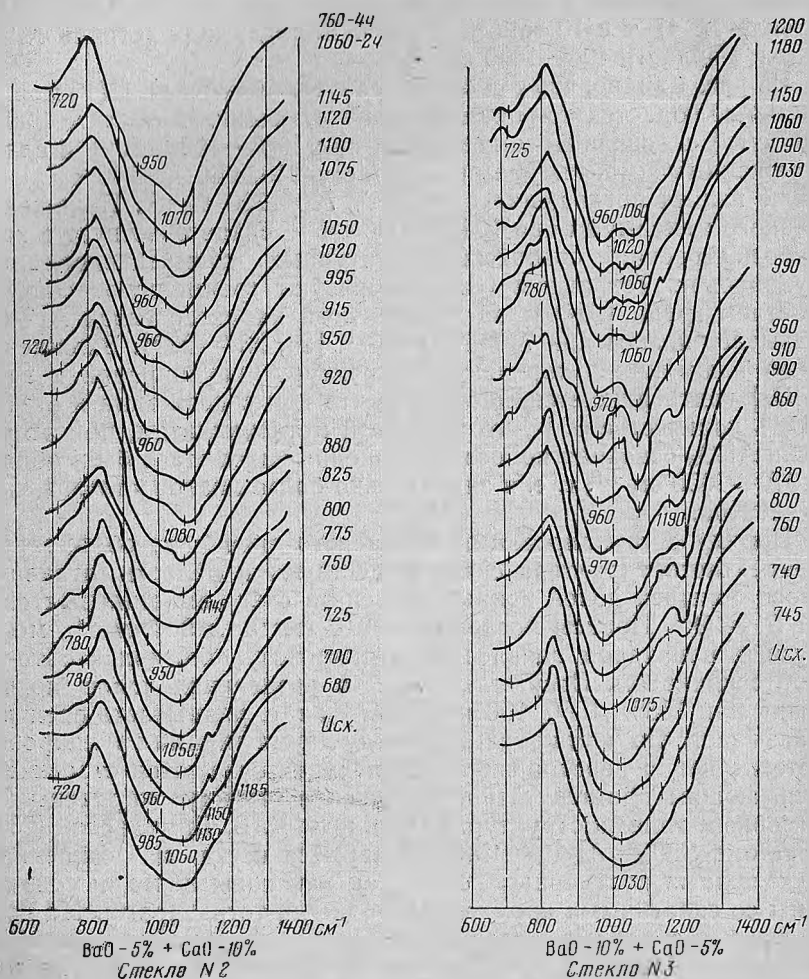
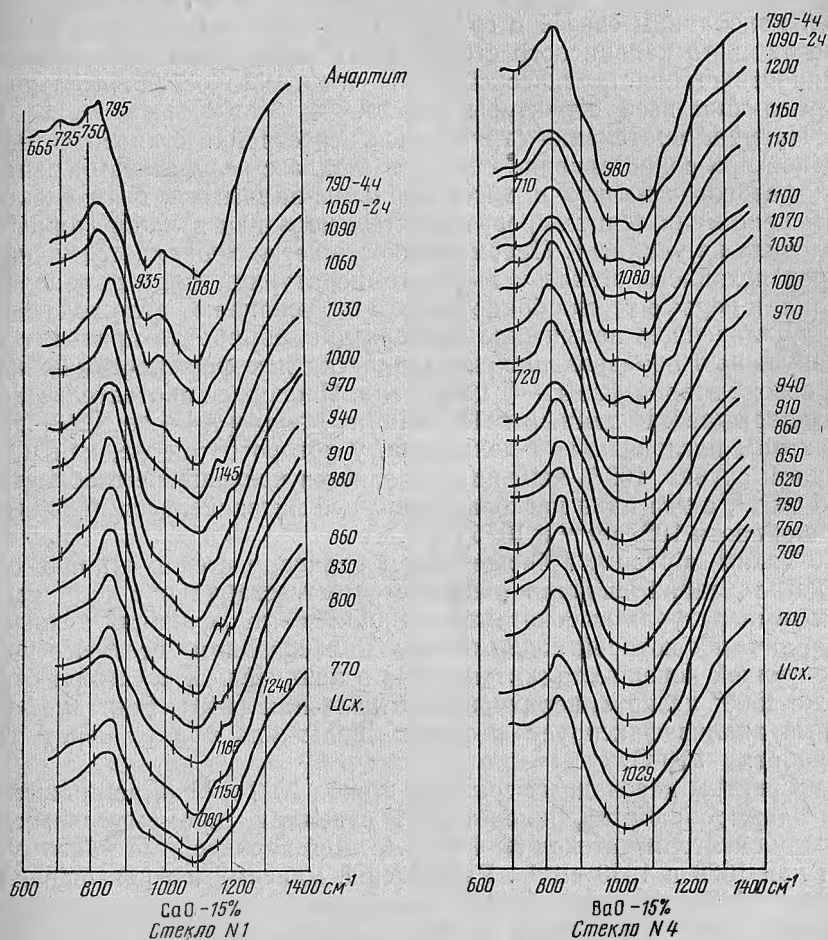


Рис. 1. ИК-спектры поглощения в области $700-1400\text{ см}^{-1}$ исходных и

Сравнивая спектры поглощения исходного стекла и закристаллизованного при температуре $1060-1090^\circ\text{C}$, можно заметить, что уже в исходном стекле содержатся те структурные элементы, которые характерны и для основной кристаллической фазы. Отсутствие каких-либо резких изменений в спектрах стекол, обработанных при промежуточных режимах, дает основание полагать, что построение ситалловой структуры происходит без коренных

изменений структуры исходного стекла. Подтверждением этой генетической связи является сохранение и усиление по интенсивности таких основных полос, как 1080 и 950 см^{-1} . Сопоставление же спектров стекол, обработанных при высоких температурах, и



термообработанных стекел №№ 1 2, 3, 4.

синтезированного анортита подтверждает данные рентгенофазового анализа о выкристаллизации в качестве основной кристаллической фазы анортита. В спектрах стекел № 1 и № 4 наблюдаются существенные различия; в бариевом стекле широкая полоса поглощения в области 900—1200 см^{-1} имеет максимум при 1020 см^{-1} (рис. 1) свидетельствуя о преобладании в структуре стекла группировок, близких к дисиликатам, а не каркасного типа.

Ощутимые структурные изменения при термообработке стекла № 4 заметны лишь при 970°C и характеризуются появлением на спектрах полос при 1080 и 960 см⁻¹. Дифференциация этих структурных комплексов идет за счет разрушения основных группировок, присутствующих в стекле. Наблюдается также постепенное увеличение полосы поглощения 710 см⁻¹, соответствующей колебаниям связей в группе [AlO₄]. Следовательно, в отличие от чисто кальциевого стекла в чисто бариевом стекле возникновению кристаллической фазы предшествует значительная перестройка всей структуры стекла.

Причина протекания структурной перестройки становится понятной при сопоставлении спектров стекла с результатами рентгенофазового анализа и литературными данными по ИК-спектрам цельзиана (синтезировать чистый цельзиан в лабораторных условиях не удалось). Преимущество четко проявляется у спектров исходного стекла и высокотемпературной формы α-цельзиана, и первые термообработки до 910° усиливают это сходство.

Дальнейшее повышение температуры обработки приводит к разрушению образовавшихся комплексов и к формированию на их основе второй фазы — β-цельзиана. Последнее обстоятельство подтверждается данными Планца и Мюллера-Гессе [240] по спектрам поглощения β-цельзиана, у которого так же, как и в данном случае, 100%-ным пиком является поглощение в области 966 см⁻¹, а два пика несколько меньшей интенсивности находятся в области 1027 см⁻¹ и 1075 см⁻¹.

Таким образом, в бесщелочном бариевом стекле в процессе кристаллизации вначале развивается метастабильная при низких температурах высокотемпературная α-модификация цельзиана, зачатки которой содержатся уже в исходном стекле, с последующей перекристаллизацией ее в дальнейшем в устойчивый ниже 1500° низкотемпературный β-цельзиан [240]. Рентгенофазовый анализ фиксирует β-форму цельзиана при температуре обработки 970°C.

Спектры переходных составов стекол № 2 и № 3, не прошедших термообработку, являются по существу промежуточными между спектрами стекол № 1 и № 4, имея характерные максимумы при 1060 и 1040 см⁻¹. Размещение максимумов поглощения стекла № 2, их интенсивность показывает, что структура такого стекла ближе к структуре чисто кальциевого, чем бариевого стекла (см. рис. 1). Присутствие 5%-ного ВаО способствует большей дифференциации структурных комплексов и вызывает более резкие структурные перестройки в процессе повышения температур обработок.

Особенно отчетливо эти изменения проявляются в стекле № 3 поэтому остановимся на них более подробно (см. рис. 1). Все спектры стекла № 3, полученного при постепенном повышении температуры термообработки, можно разделить условно на 4 группы: 1) до 770°C, где структурные изменения практически

не наблюдаются; 2) 800—900°C — структурные изменения сопровождаются значительным ростом полосы 975 см⁻¹ с некоторым снижением интенсивности первоначальной полосы при 1030 см⁻¹ и появлением полос поглощения в области 1075 и 1190 см⁻¹; 3) 930—1060°C — наблюдается смещение полосы 975 см⁻¹ с некоторым ослаблением ее и резкое увеличение интенсивности полосы при 1075 см⁻¹; 4) 1090—1200°C — фиксируется новая структурная перестройка с формированием группировок, отвечающим полосам поглощения в области 960, 1020 и 1065 см⁻¹.

На первом этапе структурные изменения незначительны в связи с тем, что при этих температурах, по аналогии с бариевым стеклом, идет подготовка к выпадению α -формы цельзиана, имеющей генетическую связь со структурой исходного стекла.

На втором же этапе идет интенсивное образование β -цельзиана. Присутствие ионов кальция значительно ускорило этот процесс: так, в стекле № 4, не содержащем ионы Ca⁺⁺, выпадение β -цельзиана отмечается лишь при 970°C против 800°C у стекла № 3. При повышении температуры термообработки выше 930°C механизм процесса кристаллизации в присутствии ионов Ca⁺⁺ изменяется коренным образом: выделяется новая разновидность цельзиана — α -псевдо-гексацельзиан (по данным рентгеновского анализа), которая вообще не образуется в чисто бариевом стекле. Последним этапом структурных превращений (выше 1090°C) является образование устойчивой низкотемпературной формы β -цельзиана.

Спектры пропускания 400—700 см⁻¹ всех исследуемых стекол (рис. 2) характеризуются наличием максимума при 450—460 см⁻¹ и незначительного максимума при 660 см⁻¹. По данным И. И. Плюсниной [241] первый максимум может быть отнесен к колебаниям связи Ti—O в шестерной координации титана, что также подтверждается спектрами Менке [242], а второй — определяет присутствие четырехкоординированного титана. Тарт [243] также указывает на присутствие четырехкоординированного титана при наличии полосы поглощения в области 650—750 см⁻¹. Т. е. в исходных стеклах одновременно присутствуют группы [TiO₄] и [TiO₆]. Повышение температур термообработок приводит к усилению по интенсивности полосы 460 см⁻¹ и к исчезновению полосы 660 см⁻¹, т. е. к постепенному переводу групп [TiO₄] в [TiO₆], присутствие которых в виде рутила улавливается рентгеном, начиная с 940°C.

Полоса поглощения с максимумом 565—570 см⁻¹, чуть намеченная в исходных стеклах №№ 4, 3, 2 (см. рис. 2), значительно усиливается с ростом температуры обработки.

И. И. Плюсниной [241] указывается, что полосы поглощения в области 500—650 см⁻¹ являются признаком присутствия в стеклах шестикоординированного алюминия. Однако по данным Л. А. Аппена [37] в стеклах при соотношении RO/Al₂O₃=1, где RO активные окислы типа Na₂O, K₂O, BaO, алюминий существует

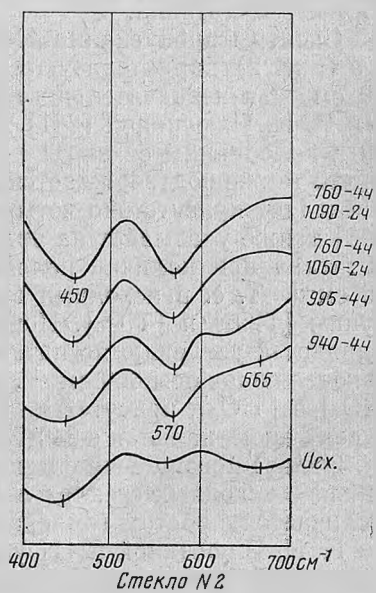
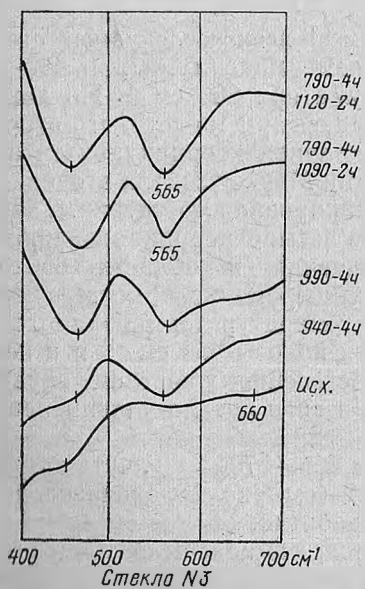
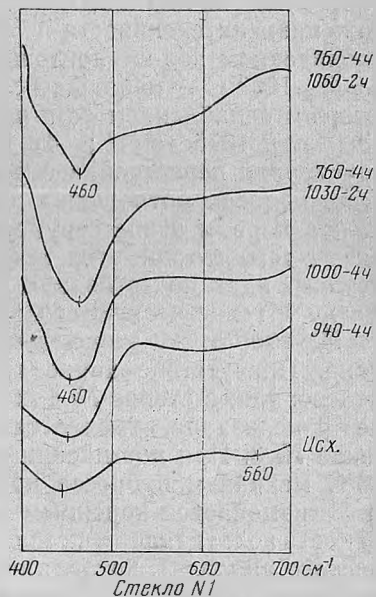
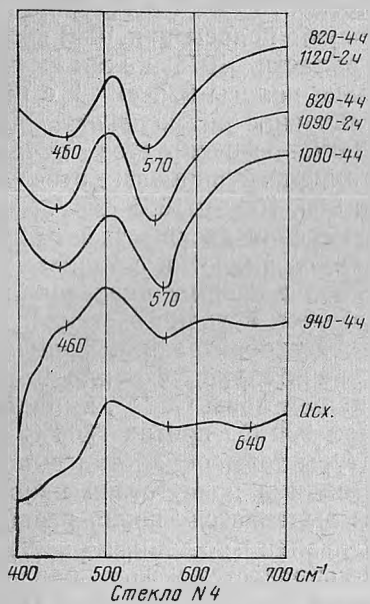


Рис. 2. ИК-спектры поглощения в области 400—700 см⁻¹ исходных и термообработанных стекол №№ 1, 2, 3, 4.

только в четырехкоординированном состоянии. При введении в стекла менее активных окислов (Li_2O , SrO , CaO) также создаются условия для перевода основного количества Al^{3+} в группы $[\text{AlO}_4]$ и лишь небольшая часть Al^{3+} находится в шестерной координации. Так как в нашем случае во всех стеклах отношение $\text{RO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1$, то, вероятно, нельзя отнести существование этих полос за счет $[\text{AlO}_6]$, тем более, что введение CaO в бариевые стекла сдвигает границу перехода алюминия в шестерную координацию в сторону более высоких концентраций алюминия [244]. Кроме этого, по мере кристаллизации должно расти количество групп $[\text{AlO}_4]$, а не $[\text{AlO}_6]$ за счет того, что в формировании кристаллических фаз цельзиана и анортита участвуют группы $[\text{SiAlO}_7]$, а не $[\text{AlO}_6]$.

Возможно, появление максимума поглощения в области $560\text{--}570\text{ см}^{-1}$ связано с колебанием связи Si—O—R , характерным для стекол, содержащих барий.

Сравнивая спектры отражения (рис. 3) и спектры пропускания (см. рис. 2) исходных и обработанных при различных температурах стекол, можно заметить, что в спектрах отражения исходных стекол № 4 и № 3 (см. рис. 3) так же, как и в спектрах пропускания (см. рис. 1 и 2), имеется широкая полоса поглощения в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 1020 см^{-1} и интенсивная полоса с максимумом $460\text{--}470\text{ см}^{-1}$. Повышение температуры обработки в обоих случаях приводит к некоторому смещению максимума $460\text{--}470\text{ см}^{-1}$ в коротковолновую часть спектра и более четкому выделению этой полосы.

В отличие от спектров поглощения начало структурных превращений на спектрах отражения становится заметным в составе № 4 лишь при температуре 1040°C , а в составе № 3 — при температуре 940°C . В составе № 4 при температуре 1040°C за счет разрушения основных структурных группировок происходит образование двух типов комплексов с максимумами при 1080 и 960 см^{-1} ; появляются полосы при 720 см^{-1} и $550\text{--}570\text{ см}^{-1}$. Дальнейшее повышение температуры приводит к усилению интенсивности полосы в области 1080 см^{-1} , а начиная с температуры 1100°C — к появлению полосы 1010 см^{-1} (формирование β цельзиана).

Спектры отражения состава № 3 (см. рис. 3) по аналогии со спектрами поглощения (см. рис. 1) можно разделить по характеру структурных превращений на несколько участков:

- 1) до 910°C структурные изменения не наблюдаются;
- 2) при 940°C максимальная полоса располагается в области 970 см^{-1} и менее интенсивная — при 1080 см^{-1} ;
- 3) в интервале $970\text{--}1000^\circ\text{C}$ интенсивность полосы 970 см^{-1} ослабляется, и увеличивается интенсивность полосы 1080 см^{-1} , что характерно для α -псевдо-гексацельзиана;

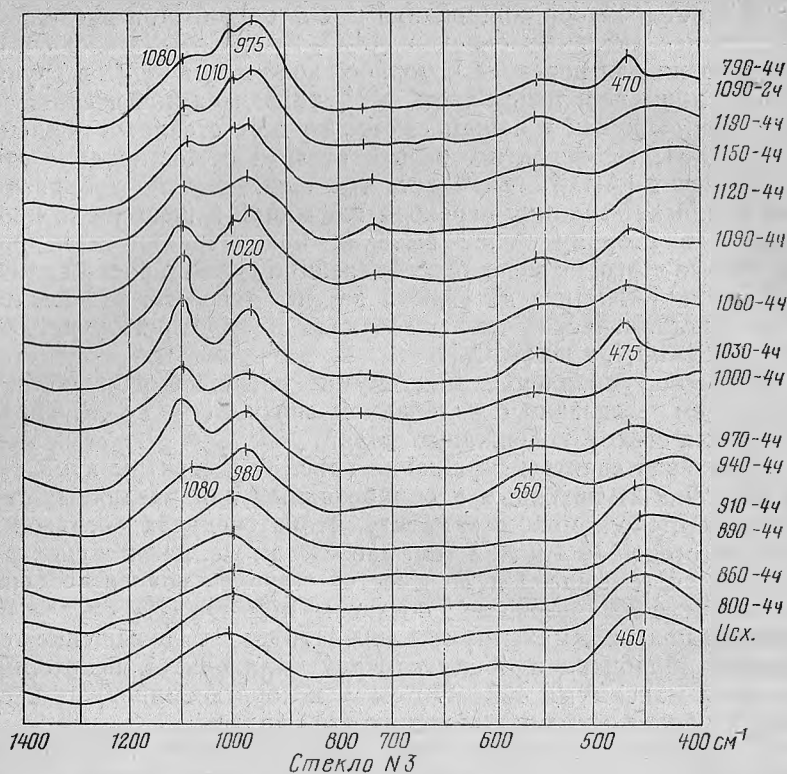
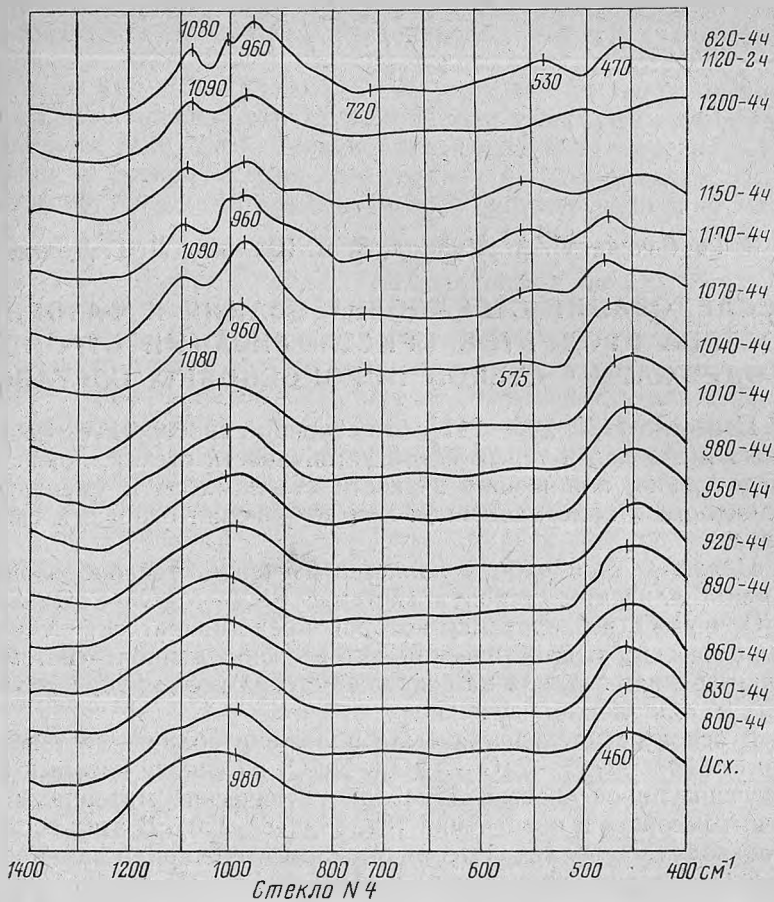


Рис. 3. ИК-спектры отражения исходных и термообработанных стекол №№ 3, 4.

4) начиная с 1030°C , полоса 970 см^{-1} опять усиливается, а 1080 см^{-1} ослабевает и появляется полоса при 1020 см^{-1} , т. е. образуется низкотемпературная модификация цельзиана.

Таким образом, сопоставление спектров отражения и пропускания свидетельствует о неидентичности структуры стекол в глубинных и поверхностных слоях и о разном характере структурных превращений, происходящих при повышенных температурах.

ИК-спектры поглощения и отражения изученных стекол подтверждают предположение о том, что введение второго двухвалентного катиона может приводить к существенному ускорению кристаллизации и резко изменять механизм выпадения основной кристаллической фазы. Значительное же ускорение



процессов кристаллизации способствует формированию более тонкокристаллической структуры и значительному улучшению свойств ситаллов.