

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИТАНОБОРНОГО СТЕКЛА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Для изучения структурных превращений, происходящих в стекле системы $TiO_2 - V_2O_5 - CaO - SrO - PbO$ в процессе последовательной термообработки, было проведено исследование методами инфракрасной спектроскопии и рентгенофазового анализа титаноборного стекла, закристаллизованного по многоступенчатому режиму в интервале температур $650 - 900^\circ C$. Сочетание этих методов позволяет наиболее детально проследить за динамикой процесса кристаллообразования, образованием химических соединений и их модификаций.

На рис. 1 представлены инфракрасные спектры пропускания титаноборного стекла, закристаллизованного при разных температурах многоступенчатого последовательного режима обработки.

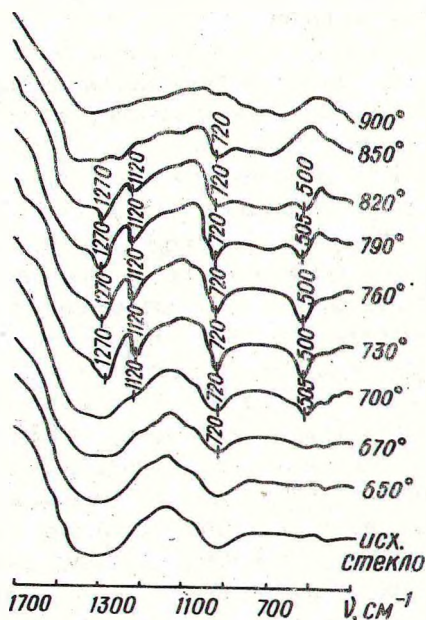


Рис. 1. ИК-спектры титаноборного стекла, прошедшего многоступенчатую термическую обработку.

Исходное стекло и стекло, прошедшее термообработку в интервале $650 - 700^\circ$, характеризуются широкой полосой поглощения в области $1100 - 1400\text{ см}^{-1}$ ($7 - 9\text{ мк}$) и слабо выраженным максимумом поглощения в области 740 см^{-1} ($13,5\text{ мк}$), что свидетельствует о наличии в них группировок с одинаковой

структурой. Как показывает рентгенофазовый анализ, стекло при названных температурах обработки рентгеноаморфно.

Широкая полоса поглощения в высокочастотной области спектра ($1100 - 1400 \text{ см}^{-1}$), вероятно, объясняется наличием в исходном стекле и стекле, прошедшем обработку при низких температурах, связей $-O - B - O -$ каркасного типа. Из-за малого атомного веса бора полосы в колебательном спектре ИКС располагаются в области $7 - 9 \text{ мк}$ [1].

При повышении температуры обработки образцов от 650 до 730°C на инфракрасных спектрах пропускания наблюдаются как появление совершенно новых характеристических полос поглощения, так и интенсификация ранее имевшихся. В области 510 см^{-1} ($19,6 \text{ мк}$) появляется новая характеристическая полоса поглощения, максимум в области 740 см^{-1} (15 мк) становится более четко выраженным, а широкая полоса поглощения в коротковолновой части спектра ($7 - 9 \text{ мк}$) переходит в два максимума — 1275 см^{-1} ($7,8 \text{ мк}$) и 1120 см^{-1} ($8,9 \text{ мк}$).

Изменения инфракрасных спектров пропускания свидетельствуют о глубоких структурных превращениях, происходящих в материале при повышении температуры обработки. Это подтверждается также результатами рентгенофазового анализа и исследованиями диэлектрических свойств закристаллизованных образцов.

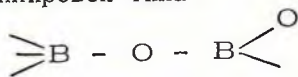
При температуре обработки 730° фиксируется наличие кристаллических фаз — титанатов щелочноземельных металлов (CaTiO_3 и SrTiO_3), способствующих значительному увеличению диэлектрической проницаемости и снижению диэлектрических потерь. Сопоставление результатов эксперимента с литературными данными позволяет сделать вывод о том, что максимум поглощения в низкочастотной части спектра при 510 см^{-1} ($19,6 \text{ мк}$) относится к валентным антисимметричным колебаниям титансодержащих групп, в частности групп $[\text{TiO}_6]$ в октаэдрической форме [1, 2, 3]. Справедливость сделанного вывода подтверждается сравнением ИК-спектров титаната кальция и образцов исследуемого стекла, в которых имеются идентичные максимумы поглощения в области $500 - 600 \text{ см}^{-1}$.

Формирование кристаллических фаз в материале оказывает влияние на коренное изменение остаточной стекловидной фазы. Об этом свидетельствует переход широкой полосы поглощения в высокочастотной части спектра в два четко выраженных максимума. В процессе кристаллизации материала и выпадения титанатов щелочноземельных металлов оставшаяся стеклофаза

обогадилась в значительной степени ионами бора. Наличие двух максимумов позволяет сделать вывод, что структура стеклофазы неоднородна. Рентгенофазовый анализ не подтвердил предположения об участии ионов бора в образовании каких-либо борсодержащих кристаллических фаз.

Вероятно, в процессе структурных перестроек произошла некоторая дифференциация и остаточной стекловидной фазы. Можно предположить, что ион бора участвует в образовании различных структурных группировок. Полоса поглощения 1270 см^{-1} ($7,8\text{ мк}$) свидетельствует о наличии в стекле связей $\geq\text{В} - \text{О} -$ с повышенной долей их ковалентности и колебаний групп $[\text{В}\text{O}_4]$ [1, 4, 5].

Появление другого максимума в области 1120 ($8,9\text{ мк}$), очевидно, объясняется наличием в закристаллизованном материале связей $>\text{В} - \text{О} -$ с повышенной долей ионности [1, 4, 5]. В этом случае ион бора образует структурные группы в виде треугольников $[\text{В}\text{O}_3]$ с немостиковым ионом кислорода. Можно предположить, согласно [5], существование в стекловидной фазе структурных группировок типа



В рассматриваемом спектре имеется максимум поглощения в области 740 ($13,5\text{ мк}$), который в размытом виде присутствует и в исходном стекле.

Т.А. Сидоров и Н.Н. Соболев в инфракрасном спектре борного ангидрида обнаружили три полосы с частотами 1330 , 1260 и 718 см^{-1} , имеющие большую интенсивность поглощения [6-8]. Таким образом, максимум поглощения при 720 см можно связать с наличием в исходном и закристаллизованном стекле $\text{В}_2\text{O}_3$. Другая интерпретация этой полосы не подтверждается ни экспериментальными, ни литературными данными.

При повышении температуры обработки титаноборного стекла от 730 до 820°C инфракрасные спектры образцов остаются без изменения, что свидетельствует об идентичности структурных группировок и кристаллических фаз. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что в закристаллизованном материале независимо от температуры обработки присутствуют только титанаты щелочноземельных металлов.

С дальнейшим повышением температуры обработки стекла от 820 до 900°C происходит видоизменение ИК-спектров образцов и приближение их к ИК-спектрам исходного стекла. Это говорит о том, что в стеклокристаллическом материале при

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. Rescarch Nat. Bur. Stand, 1958, 61, 61 - 68.
3. Dryse M., Trzebiatowski W. - Bull. acad. polan. sci, Glasse, 1960, 111, 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., Черемисинов 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 твер -

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

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

В спектрах силикатов каркасного строения (трехмерное объединение тетраэдров SiO_4) основная полоса поглощения занимает более высокочастотные положения, а в спектрах ортосиликатов (изолированные тетраэдры 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 см^{-1} свидетельствует, очевидно, о возможном присутствии структурных группировок, близких по структуре к метасиликатным. Максимум поглощения при 900 см^{-1} позволяет предположить воз-