

сти в бесцинковых стеклах обогащены ионами Са в большей степени, чем матрица стекла.

Как видно из рис. 4, величина τ_2 не претерпевает существенных изменений при введении ZnO вместо CaO или MgO, а τ_1 возрастает, когда ZnO воодится вместо CaO, и убывает при введении ZnO вместо MgO. Это означает, что изменение τ_1 по мере увеличения концентрации ZnO в закристаллизованных стеклах такое же, как и у исходных стекол. Очевидно, центры I следует связывать со стекловидной фазой, а II - кристаллической. При малых концентрациях ZnO регистрируется преимущественно излучение от центров, связанных с кристаллической фазой. С увеличением концентрации ZnO стекловидная фаза в количественном отношении возрастает. Причем, когда ZnO заменяется на MgO, значительные количества стекловидной фазы появляются при 4 мол. % ZnO, а на CaO - при 6 мол. % ZnO.

Л и т е р а т у р а

1. Черняк М.Г. - В сб.: Влияние химического состава на некоторые физико-химические свойства стекол. Тр. ГНИИС. М., 04, 1934.
2. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967, 104.
3. Тыкачинский И.Д., Логинова Т.З. Стекло. М., 1964, 19.
4. Врубель А.А. Автореф. канд. дис. Минск, 1971.
5. Ржевский М.Б. - ЖПС, т. 18, вып. 6, 1973, 1015.

И.В. Стефанюк, Л.Г. Ходский, А.Е. Кофман

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O}$

Целью настоящей работы явилось изучение структурных особенностей ряда стекол системы $\text{SiO}_2\text{--CaF}_2\text{--Li}_2\text{O--Na}_2\text{O}$ [1,2] методом инфракрасной спектроскопии. Ранее указанным методом были исследованы лишь частные разрезы этой системы: $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O--Li}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2\text{--Na}_2\text{O}$; $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O}$. Нами исследовались инфракрасные спектры

Таблица 1. Составы исследованных стекол

Индекс эмали	Компоненты, мол. %			
	Li ₂ O	Na ₂ O	CaF ₂	SiO ₂
11	—	30,0	5,0	65,0
12	5,0	25,0	5,0	65,0
14	10,0	20,0	5,0	65,0
16	15,0	15,0	5,0	65,0
18	20,0	10,0	5,0	65,0
19	25,0	5,0	5,0	65,0
20	30,0	—	5,0	65,0
42	5,0	25,0	—	70,0
57	5,0	25,0	10,0	60,0
63	5,0	25,0	15,0	55,0
67	5,0	25,0	20,0	50,0

стекол сечений $65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{CaF}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{Na}_2\text{O}$ (I) и $(10-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{CaF}_2 \cdot 5\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O}$ (II) в области $700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$.

Стекла были сварены в корундизовых тиглях емкостью 30 мл в электрической силитовой печи при температуре 1350°C и закалены. Образцы для получения спектров поглощения готовили в виде дисков, спрессованных из смеси порошкообразных КВч и исследуемого стекла, концентрация которого во всех образцах сохранялась постоянной. Спектры поглощения записаны на приборе UR = 20. Составы этих стекол приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены спектры поглощения стекол сечения $65\text{SiO}_2 \cdot 5\text{CaF}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{Na}_2\text{O}$. На их спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ с двумя максимумами — при $1055\text{--}1080$ и $955\text{--}970\text{ см}^{-1}$, а также полосы поглощения в области $775\text{--}785\text{ см}^{-1}$.

При эквимолекулярной замене окиси натрия окисью лития полоса вблизи 1100 см^{-1} смещается к меньшим частотам с 1080 до 1060 см^{-1} , что позволяет предположить наличие областей с практически не нарушенными связями Si—O—Si, т.е. тетраэдров с высокой степенью полимеризации.

Полоса поглощения вблизи 960 см^{-1} , по данным В.А. Колесовой и Ю.Г. Штейнберг [3,4], связывается с образованием немостиковой связи Si—O— (или ионной связи Si—O—Me) и обусловлена образованием группировок, близких к мета- и

ортосиликатам. В рассматриваемом стекле такими связями могут быть $\text{Si}-\text{O}-\text{Na}$, $\text{Si}-\text{O}-\text{Li}$ и частично $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$. Помимо того, что метасиликаты натрия и лития характеризуются цепочечным расположением кремнекислородных тетраэдров [4], по-видимому, полоса поглощения в этой области связана с колебанием цепочечных мотивов.

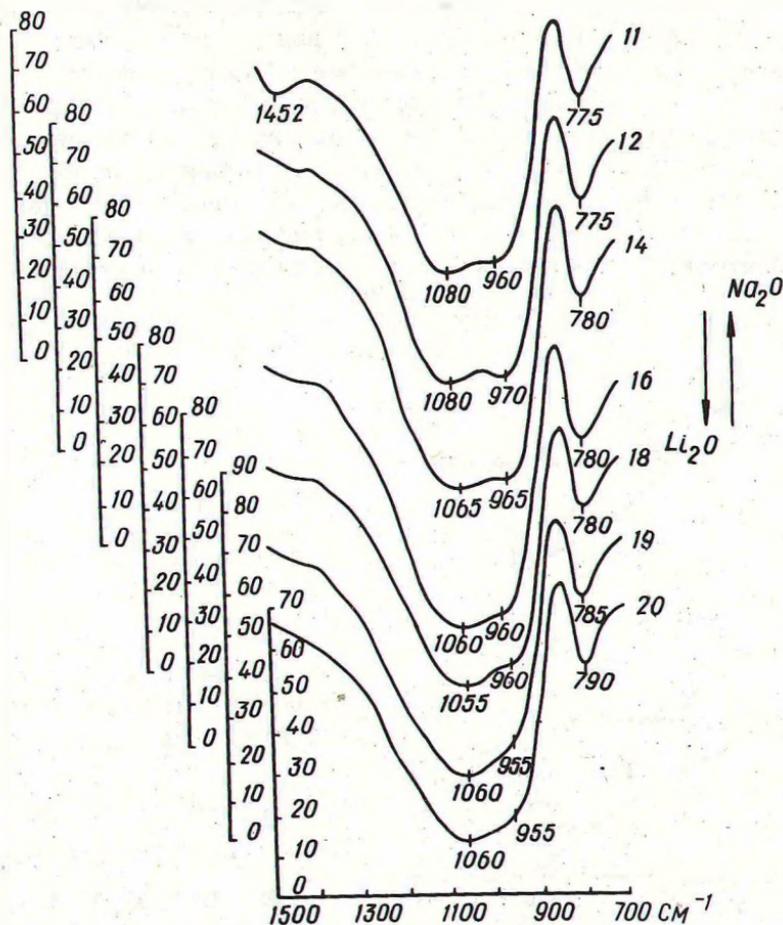


Рис. 1. ИК-спектры поглощения стекол сечения $65 \text{ SiO}_2 \cdot 5 \text{ CaF}_2 \cdot x \text{ Li}_2\text{O} \cdot (30-x) \cdot \text{Na}_2\text{O}$. Номера кривых соответствуют номерам стекол в табл. 1.

Из сопоставления кривых (рис. 2) следует, что максимумы, отвечающие областям с высоким содержанием щелочей, оказались сдвинутыми в низкочастотную область, однако не так

сильно, как можно было бы предположить исходя из ИК-спектров поглощения системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [1, 5]. Это, очевидно, можно объяснить присутствием в стекле второго щелочного окисла Li_2O . С увеличением концентрации Li_2O за счет Na_2O вплоть до их равного молярного соотношения (состав 16) относительная интенсивность полос вблизи 1050 и 950 см^{-1} возрастает (см. рис. 1). Это свидетельствует о росте группировок кремнекислородных тетраэдров цепочечного расположения. Таким образом, можно предположить, что в рассматриваемых спектрах существуют две области с различной структурой, чем обуславливается их неоднородное строение. И эта неоднородность минимальна при соотношении окислов лития и натрия 1:1. Подобный вывод следует из наибольшего сближения максимумов этих областей (см. рис. 2), а также из данных электронно-микроскопического анализа стекол сечения I.

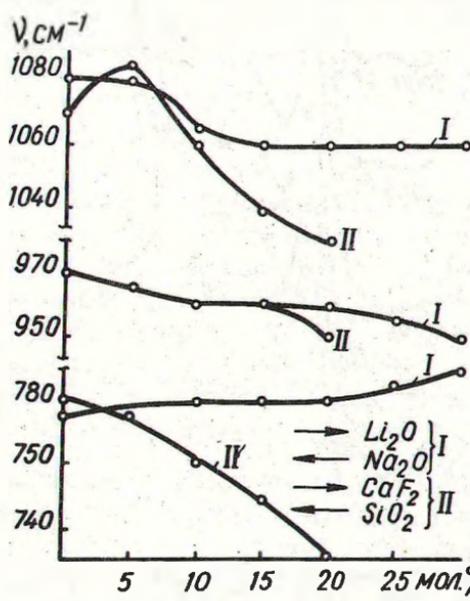


Рис. 2. Смещение полос поглощения инфракрасных спектров сечения 65 $\text{SiO}_2 \cdot 5\text{CaF}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot (30-x)\text{Na}_2\text{O}$ (I) и $(70-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{CaF}_2 \cdot 5\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O}$ (II).

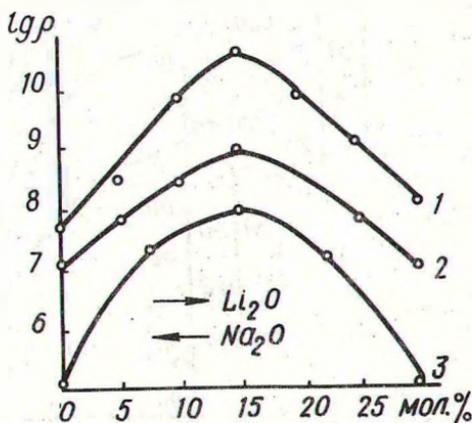
Минимальная неоднородность структурного каркаса стекла и ведет, как нам кажется, к появлению экстремальной точки (рис. 3) на изотерме удельного электросопротивления (при 100 и 150°C). Сравнение кривых объемного удельного электросопротивления стекол сечений I $66,7\text{SiO}_2 \cdot x\text{Li}_2\text{O} \cdot (33,3-x)\text{Na}_2\text{O}$ [6] показывает, что введение фтористого кальция в

двушелочные стекла состава бисиликата повышает их удельное сопротивление. Это полностью согласуется с данными О.В. Маурина [6].

Третья полоса поглощения в области $775-790 \text{ см}^{-1}$, по данным И.И. Плоскиной, Е.В. Ермолаевой и др. [7,8], характеризует кольцевую структуру, которая в силикатах с катионами небольшого радиуса состоит из гексагональных колец кремнекислородных тетраэдров. Незначительное смещение этой полосы в сторону больших частот подтверждает сделанный ранее Н.М. Бобковой и Ж.С. Тиховка вывод о том, что образование кольцевых структур из тетраэдров SiO_4 зависит от содержания щелочных либо щелочноземельных окислов [9].

В спектрах сечения $(70-x) \text{SiO}_2 \cdot x \text{CaF}_2 \cdot 5 \text{Li}_2\text{O} \cdot 25 \text{Na}_2\text{O}$ исследуемой системы также наблюдается (рис. 3) широкая полоса поглощения в области $900-1200 \text{ см}^{-1}$ с двумя максимумами ($1090-1030$ и $970-950 \text{ см}^{-1}$), а также полоса поглощения

Рис. 3. Объемное удельное электросопротивление стекол сечения $65 \text{SiO}_2 \cdot 5 \text{CaF}_2 \cdot x \text{Li}_2\text{O} \cdot (30-x) \text{Na}_2\text{O}$ при 100° (1) и 150° (2), а также сечения $66,7 \text{SiO}_2 \cdot x \text{Li}_2\text{O} \cdot (33,3-x) \text{Na}_2\text{O}$ при 150° (3).



в области $730-780 \text{ см}^{-1}$. Как и в сечении I, наличие первых двух максимумов говорит о неоднородности микроструктуры этих стекол, увеличивающихся с ростом концентрации фтористого кальция. При введении его за счет окиси кремния полоса, ответственная за высококремнеземистую область (1050 см^{-1}), претерпевает существенные изменения. Первоначальное введение (в количестве 5 мол.%) фтористого кальция смещает ее в область более высоких частот. Это позволяет предположить возникновение областей с особенно прочными связями $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$, которые в дальнейшем с повышением

содержания фтористого кальция до 20% ослабляются (полоса поглощения вблизи 1060 см^{-1} смещается в сторону меньших частот). Величина смещения в низкочастотную область полосы $970\text{--}950 \text{ см}^{-1}$ мало зависит от концентрации CaF_2 .

Замечено, что в сечении I происходит значительное смещение полосы 950 см^{-1} (при практически неизменной частоте полосы 1060 см^{-1}), в то время как в сечении II больше сдвигается полоса 1060 см^{-1} (рис. 2). Это объясняется ослаблением степени связанности кремнекислородного каркаса при введении ионов Ca^{+2} и F^{-1} , являющихся активными деполимеризаторами.

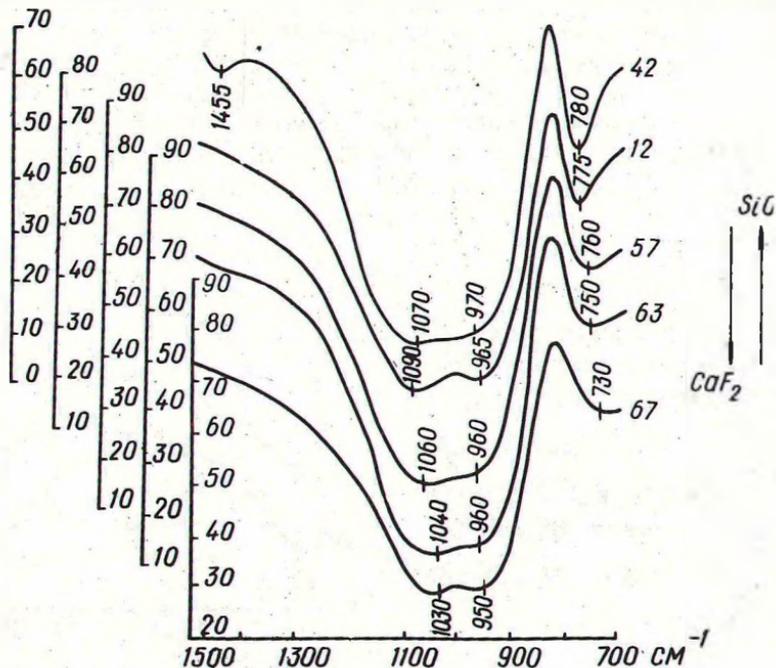


Рис. 4. ИК-спектры поглощения стекол сечения $(70-x)\text{SiO}_2 \cdot x\text{CaF}_2 \cdot 5 \text{Li}_2\text{O} \cdot 25 \text{Na}_2\text{O}$. Номера кривых соответствуют номерам стекол в табл. 1.

Наибольшее изменение при увеличении концентрации CaF_2 претерпевает полоса поглощения, характеризующая кольцевую структуру (750 см^{-1}). Смещение ее в низкочастотную область является, по-видимому, следствием разрушения шестичленных колец из кремнекислородных тетраэдров, а снижение интенсивности — уменьшением доли упомянутых группировок.

Таким образом, изучение ИК-спектров поглощения исследуемой системы позволило установить ее структурные особенности в зависимости от соотношения окислов лития и натрия, а также от концентрации фтористого кальция.

Л и т е р а т у р а

1. Власова А.Г., Флоринская В.А. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Л., 1970.
2. Чеботарева Т.Е., Пронкин А.А., Молчанов В.С. — Журн. прикл. спектроскопии, 5, № 2, 241—250, 1966.
3. Колесова В.А. — В сб.: Стеклообразное состояние. М.—Л., 1960., 203—206.
4. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. Л.—М., 1967.
5. Sweet I.R., White W.B. — Phys. and Chem. of Glass, 10, 6, 1969, 246—251.
6. Мазурин О.В. Электрические свойства стекол. Л., 1962, 58.
7. Плюснина И.И. — Журн. структур. химии, 2, 3, 330, 1961.
8. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. — В сб.: Стеклообразное состояние. М., 1965, с. 215 — 218.
9. Бобкова Н.М., Тижовка Ж.С. — В сб.: Стекло, кристаллы и силикатные материалы, вып. 1. Минск, 1970.