

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Исследование высокоглиноземистой части системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ проводилось с целью создания жаропрочных стеклокристаллических материалов с комплексом высоких физико-механических свойств.

Известно, что на ход процесса ситаллизации влияет не только химический состав стекол, но и вид, и степень неоднородностей, зависящих в свою очередь от характера и завершенности химических процессов. Поскольку ситаллизация фактически является синтезом конкретного кристаллического минерала, представляет интерес определить, в чем состоит специфика стекла как исходного сырья.

При определении специфики структуры стекла: установлении характера геометрического расположения его отдельных структурных элементов и типа образуемых между ними связей большую помощь оказывает метод инфракрасной спектроскопии. Изучение колебательных спектров позволяет в ряде случаев сделать определенное заключение о координации того или иного элемента по отношению к кислороду в структуре исследуемого вещества. Увеличение координационного числа элемента влечет за собой увеличение межатомных расстояний $\text{Me}-\text{O}$, что в свою очередь сказывается на уменьшении их валентных колебаний.

Нами изучались ИК-спектры опытных исходных стекол с закономерно изменяющимся составом при систематическом увеличении содержания одного элемента за счет другого. Это позволило получить сведения о структурной роли элементов, составляющих стекло, об изменении степени полимеризации ионного каркаса по мере изменения состава стекла.

На рис. 1 представлены спектры поглощения исходных стекол, снятых на приборе ИКС-14А с призмой NaCl (12,5 мол. % TiO_2), постоянным содержанием Al_2O_3 (17,5 и 20 мол.%) и переменным SrO (от 7,5 до 20 мол.%).

Основная полоса поглощения в области 1060 см^{-1} с плечом 1150 см^{-1} , обусловленная валентным колебанием тетраэдров, связанных по типу $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$, позволяет предположить наличие областей с практически не нарушенными связями $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, т.е. высококремнеземистых участков с очень высокой

степенью полимеризации тетраэдров трехмерных комплексов, почти лишенных избыточных зарядов, или высокополимеризованных комплексов из алюмокремнекислородных тетраэдров. В спектре данных стекол наблюдается сильно развитая полоса в области $730-790\text{ см}^{-1}$, приписываемая [1] валентному колебанию группировок $[\text{AlO}_4]$ с преимущественно ковалентной связью $\text{Al}-\text{O}$. Октаэдры $[\text{AlO}_6]$ дают поглощение в области гораздо более низких частот порядка $580-680\text{ см}^{-1}$.

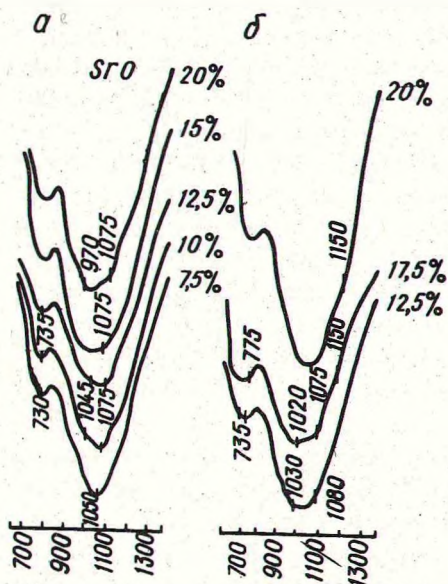


Рис. 1. ИК-спектры поглощения с различным содержанием SrO и постоянным Al_2O_3 : а) — 20 мол. % Al_2O_3 ; б) — 17,5 мол. % Al_2O_3 .

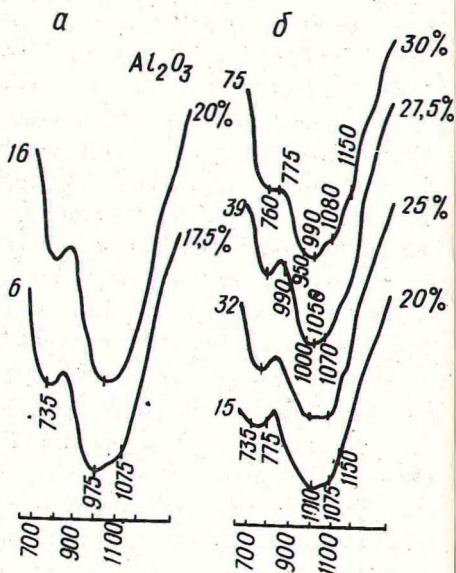


Рис. 2. ИК-спектры поглощения стекол с переменным содержанием Al_2O_3 и постоянным SrO : а) — 20 мол. % SrO ; б) — 17,5 мол. % SrO .

Менее развитая по интенсивности полоса в области 980 см^{-1} обычно относится к колебанию атома кремния, соединенного с односвязным ионизированным атомом кислорода $\text{Si}-\text{O}^-$.

Повышение количества SrO от 7,5 до 20 мол. % в стеклах, содержащих свыше 17,5% Al_2O_3 , приводит к значительному изменению профиля ИК-спектра: максимум поглощения сдвигается к области $960-980\text{ см}^{-1}$, а полоса $1060-1070\text{ см}^{-1}$ существенно ослабляется. Таким образом, в высокоглиноземис-

тых стеклах, как и в стеклах с более низким содержанием Al_2O_3 (до 20 мол.%), повышение содержания окиси стронция за счет SiO_2 приводит к значительной деполимеризации кремнекислородного каркаса, сопровождающейся разрушением высококремнеземистых областей и возникновением группировок, которые по существу занимают промежуточное положение между каркасными и островными группировками.

Исследование влияния замены SiO_2 на Al_2O_3 (от 20 до 30% Al_2O_3) в стеклах с постоянным содержанием SrO (17,5 и 20%) на характер ИК-спектров поглощения показали (рис.2), что в алюмосиликатных стеклах с повышенным содержанием Al_2O_3 указанная замена приводит лишь к незначительному понижению частоты валентного колебания группировок со связями $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$. Понижение происходит, очевидно, потому, что основное количество атомов алюминия находится в четырехкоординированном состоянии. Относительная стабильность основной полосы поглощения вызвана тем, что при появлении Al^{3+} в 4-й координации длина связи $\text{Al} - \text{O}$ уменьшается и ее характер меняется от донорно-акцепторного до ковалентной связи Гайтлера - Лондона, создающей условия для сополимеризации Al^{3+} и Si^{4+} . Зарядовая компенсация $[\text{AlO}_4]^-$ осуществляется ионами Sr^{2+} , связанного второй связью преимущественно с кремнекислородными тетраэдрами.

Таким образом, проведенное исследование структурных особенностей исходных высокоглиноземистых стронцийсодержащих стекол позволило установить в них (так же как и в аналогичных стеклах с более низким содержанием алюминия) высококремнеземистые области с повышенной долей ковалентных связей и структурные образования с преобладанием ионной связи и повышенной степенью деполимеризации кремнекислородных анионов. Увеличение в составах стекол количества SrO (замена на SiO_2) приводит к разрушению высококремнеземистых областей и возникновению группировок с повышенной долей ионности связей.

На рис.3 представлены электронно-микроскопические снимки некоторых синтезированных ранее стекол. Исследованию подвергались стекла, полученные быстрой закалкой расплава путем выливания его тонким слоем. Структурные особенности стекол изучались при помощи метода реплик на микроскопе ЭМ-7. Выполненное исследование показало, что структура исследуемых стекол микронеоднородности. Размеры неоднородностей и их количество неодинаковы у различных по составу стекол.

Известно [2], что в стекле возможны два рода релаксационных процессов: 1) жидкостного типа (ведущие к установлению метаравновесной для температуры T жидкостной структуры стекла) и 2) установления равновесной кристаллической структуры стабильных и метастабильных кристаллов. Первые процессы суть процессы стеклования, т.е. образования стекло-

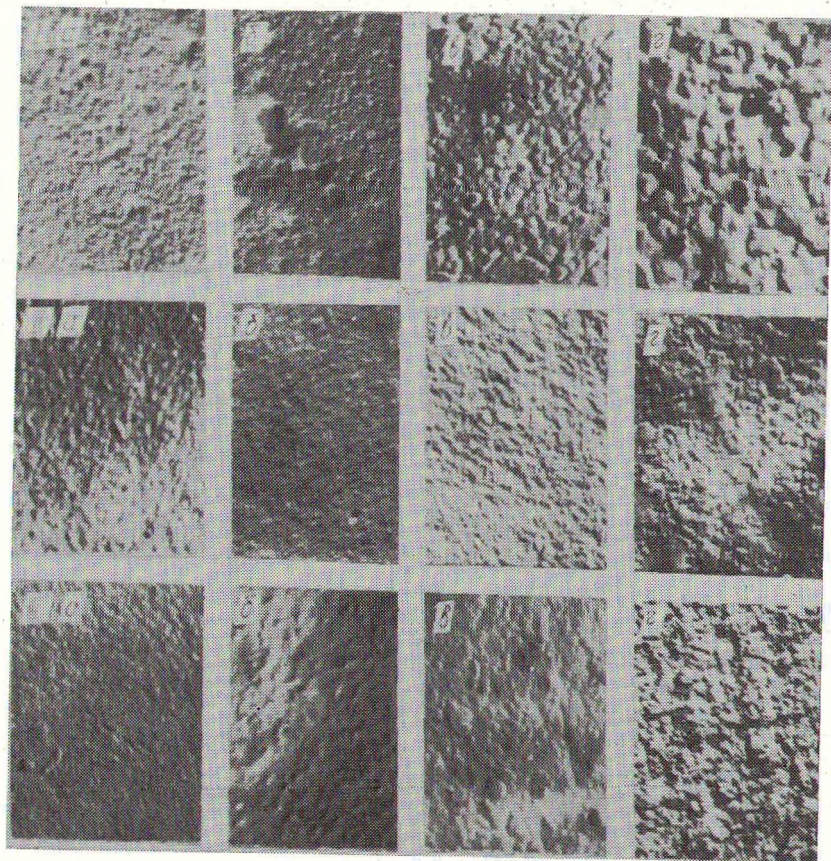


Рис. 3. Электронно-микроскопическое исследование исходных и термообработанных стекол: I—20 мол. % Al_2O_3 , II—22,5 мол. % Al_2O_3 , III—25 мол. % Al_2O_3 ; а—исходное, б—750°, в—800°, г—850°.

образной структуры, а вторые — кристаллизации, т.е. образования кристаллической структуры. В стекле с низкой кристаллизационной способностью проявляются в основном только ре-

релаксационные процессы стеклования. В сильнокристаллизующихся стеклах эти процессы подавляются релаксационными процессами кристаллизации. В промежуточном случае оба рода релаксационных процессов выражены достаточно четко, идут одновременно, накладываясь друг на друга. Пример релаксационных явлений жидкостного типа — метастабильная ликвация.

Отсутствие в нашем случае в исходных стеклах ясно выраженных границ микронеоднородностей, расплывчатая нечеткая капельная форма позволяют сделать вывод об их неликвационном характере. Возникновение микронеоднородностей может быть связано с присутствием остатков продуктов твердофазовых реакций, происходящих в шихте, и диффузионными процессами. Наличие значительного количества Al_2O_3 (20 - 35%) подтверждает предположение об отсутствии в таких стеклах метастабильности ликвации, поскольку Al_2O_3 в силикатных стеклах оказывает сильное гомогенизирующее действие [3].

Термическая обработка стекол в интервале предкристаллизационного периода, проведенная в течение 6 ч (см. рис. 3), указывает на особый, отличный от ликвации характер неоднородностей. Возможно, купол метастабильной ликвации высокоглиноземистых стекол системы $SiO_2 - TiO_2 - Al_2O_3 - SrO$ располагается при более низких температурах, и существенная вязкость таких стекол затрудняет подвижность структурных комплексов, препятствуя выявлению метастабильной ликвации.

Л и т е р а т у р а

1. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1907.
2. Филипович В.Н. — В сб.: Стеклообразное состояние, вып. 1. М. — Л., 1963, 9.
3. Варшал Б.Г. — В сб.: Стеклообразное состояние. Л., 1971, 69.

В.В. Тижовка, Ж.С. Тижовка

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТАРНЫХ СТЕКОЛ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕПЛОВОГО ПРОШЛОГО

В данной работе была поставлена задача проследить взаимосвязь между варочными свойствами тарных стекол с пониженным содержанием щелочей и его тепловым прошлым. Как