

систем. Справочник. Вып. 1, Т. 1. Двойные системы. Л., 1969, с. 822. 6. Кручинин Ю.Д., Кручинина Л.П., Васильева Л.А. Некоторые особенности кристаллизации железосодержащего шлакового стекла пироксенового состава. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1974, 10, №9, с.1726-1729. 7. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974.

УДК 660.01

О.С.Бабушкин, Л.А.Жунина

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОСХОДЯЩИХ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ ШЛАКОСОДЕРЖАЩЕГО СТЕКЛА, МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Широкое использование инфракрасной спектроскопии в структурном анализе силикатов, в частности силикатных стекол [1 - 3] и ситаллов [4 - 6], обусловлено наличием характерной для них группы интенсивных полос поглощения, находящихся в интервале $300 - 1200 \text{ см}^{-1}$. Они соответствуют колебаниям атомов Si и O₂ вдоль линии их связи, отличаются большим разнообразием атомных групп, в которые могут входить и другие атомы, кроме Si и O [7]. Это дает возможность исследовать структуру стекла на разных этапах его формирования (синтеза, образования расплава, кристаллизации и др.) [7, 8].

Метод инфракрасной спектроскопии нами был использован при изучении структурных превращений, происходящих в шлакосодержащем стекле, полученном на основе шлаков феррохромового производства, и продуктах его кристаллизации в процессе последовательной термической обработки в интервале температур $700-1100^\circ\text{C}$. ИК-спектры поглощения получены на спектрометре ИКС-14А в области $400-1400 \text{ см}^{-1}$ с помощью призм КВч и NaCl.

Как видно из рис. 1, ИК-спектр исходного стекла характеризуется наличием двух широких полос поглощения - в областях $900-1200$ и $400-600 \text{ см}^{-1}$. Эти полосы имеют сравнительно простую форму, размытые и диффузные. Они присутствуют во всех силикатах, независимо от состава и строения кремнекислородного радикала, влияющего на их положение

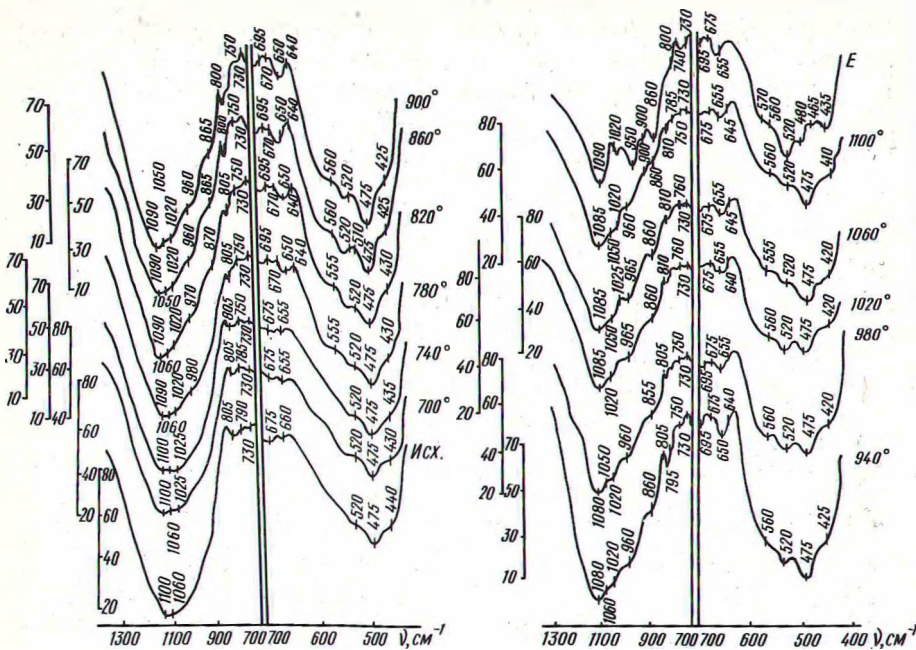


Рис. 1. ИК-спектры стекла и продуктов его кристаллизации в процессе термической обработки в интервале температур 700...1100°С.

в спектре. Положение основной полосы поглощения в области 1060–1100 см⁻¹ свидетельствует о каркасном строении основных структурных кремнекислородных группировок [1,7].

Расположение основной полосы поглощения в высокочастотной области спектра (см. рис. 1), по-видимому, свидетельствует о том, что тетраэдры [SiO₄] образуют трехмерную структуру с участием групп [AlO₄] [1]. Вхождение ионов алюминия в каркасную структуру группировок [SiO₄] также подтверждается наличием полос поглощения при 805, 790 и 730 см⁻¹ [2]. С другой стороны, по данным [7, 8], наличие дуплета при 805 и 790 см⁻¹ можно отнести к стеклообразному кремнезему.

Появление полос поглощения при 675 и 660 см^{-1} , возможно, обусловлено образованием группировок, по структурному мотиву подобных пироксенам, поскольку спектральная область 600–800 см^{-1} наиболее характерна для силикатовпироксенового ряда. При этом проявляются валентные колебания мостиковых связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ кремнекислородных тетраэдров [9]. Полосы поглощения в области 400–600 см^{-1} (см. рис. 1) могут обуславливаться как деформационными колебаниями мостиковых связей $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ [9], так и колебаниями связей типа $\text{Me}-\text{O}$, характерных для шпинелидных образований [4, 5].

Термическая обработка стекла при 700°C приводит к дифференциации частот поглощения в области 1000–1200 см^{-1} (см. рис. 1) и появлению полос поглощения с плечом 1025 и 1060 см^{-1} . Это свидетельствует о наличии в структуре стекла группировок слоистого типа (1060 см^{-1}) и группировок, по своему строению приближающихся к дисиликатным (1020 см^{-1}) [10, 11].

ИК-спектры продуктов кристаллизации стекла при 740 – 780°C характеризуются появлением добавочных полос поглощения при 750 см^{-1} (740°C) и 555, 960 см^{-1} (780°C). Полосы поглощения при 960 см^{-1} связываются с образованием немостиковых связей $\text{Si}-\text{O}$ (или ионной связи $\text{Si}-\text{O}-\text{Me}$) и обусловлены образованием группировок, близких к мета- и ортосиликатам [11, 3].

В свою очередь метасиликаты характеризуются цепочечным расположением кремнекислородных тетраэдров, вследствие чего появление полос поглощения обусловлено колебаниями цепочечных мотивов. Упорядочение тетраэдров в цепочки подтверждается также появлением полосы поглощения при 750 см^{-1} [9].

Как видно из рис. 1, термическая обработка стекла при 740 и 780°C приводит к перестройке структуры стекла. Очевидно, в интервале 740–780°C происходит перестройка анионной части структуры стекла. Кремнекислородные тетраэдры занимают более выгодное термодинамическое положение, упорядочиваясь в цепочки пироксенового типа и подстраиваясь под катионный мотив силиката [12].

Последующая термообработка стекла при 820°C приводит к появлению кристаллической фазы в образце, что подтверждается идентичностью его спектра спектру эталонного синтезиро-

ванного нами энстатита и полным набором частот поглощения: 655, 860, 950, 1020 см^{-1} (см. рис. 1) [7, 13].

Дальнейшая термическая обработка стекла в интервале температур 860–1100°C не приводит к изменению числа полос поглощения на ИК-спектрах образцов. Она изменяет лишь их интенсивности, характеризующие степень упорядочения закристаллизованного стекла [13]. Увеличение интенсивности полос поглощения отмечается в области валентных колебаний мостиковых связей кремнекислородных тетраэдров (650, 670 см^{-1}), а также полос поглощения, обусловленных наличием немостиковых связей типа Si - O (или ионных связей Si - O - Me).

Изменение характера спектров свидетельствует о максимальном образовании энстатитовой фазы в продуктах кристаллизации стекла в интервале температур 940–980°C.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить наличие генетической связи между структурными мотивами исходного стекла и кристаллической фазы, а также показать, что в процессе кристаллизации стекла не происходит существенной перестройки его структуры,

Метод ИК-спектроскопии позволил выделить в процессе кристаллизации стекла два периода: 1) подготовки структуры стекла к кристаллизации до 780°C и 2) наиболее интенсивного образования кристаллической фазы энстатита в температурном интервале 940–980°C.

Из вышесказанного следует, что ИК-спектроскопия может быть использована для исследования структурных превращений, происходящих в шлаковых стеклах сложного состава в процессе их нагревания. Для интерпретации ИК-спектров требуются соответствующие эталоны.

Л и т е р а т у р а

1. Калинина А.М., Филипович В.Н. Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., 1965, с. 124–134. 2. Ермолаева Е.В. Автореф. докт. дис. М., 1965. 3. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. М. - Л., 1967. 4. Кручинин Ю.Д., Белоусов Ю.Л. Исследование кристаллизации железосодержащих стекол методом инфракрасной спектроскопии. Строение и свойства стеклокристаллических материалов на основе горных пород и шлаков. Чимкент, 1974, с. 76–80. 5. Буровский Н.И., Куликов В.Д., Богатырева Ж.Д. ИК-спектроскопические исследования продуктов

кристаллизации стекол на основе леса. Проблемы каменного литья, вып. 3. Киев, 1975, с. 97-102. 6. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974. 7. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976. 8. Власова А.Г., Флоринская В.А. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Л., 1970. 9. Лазарев А.Н., Тенишева Т.Ф. Колебательные спектры силикатов - Оптика и спектроскопия, 1961, 10, №2, с. 79. 10. Флоринская В.А., Печенкина Р.С. Инфракрасные спектры натриево-силикатных стекол и связь их со структурой. - Оптика и спектроскопия, 1956, 1, №5, с.690. 11. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры пропускания закаленных в стеклообразном состоянии алюмосиликатных расплавов. Стеклообразное состояние, М.-Л., 1965, с.215-218. 12. Белов Н.В. Кристаллохимическая структура силикатов. - Химическая наука и промышленность, 1958, 3, №1, с.46. 13. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.

УДК 666.01

Л.А.Аксенович

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЕСЩЕЛОЧНЫХ МНОГОТИТАНОВЫХ СТЕКОЛ В ПРОЦЕССЕ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ *

Получение стеклокристаллических материалов с комплексом заданных свойств в значительной мере зависит от выбора оптимального режима термообработки. В настоящее время не существует прямых, достаточно точных методов определения его параметров.

Изучение влияния условий термообработки на свойства и структуру многотитановых стекол системы $SrO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, представляющих интерес с точки зрения получения диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, проводилось комплексным методом, включающим дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, электронную микроскопию и ИК-спектроскопию с одновременным изучением ряда свойств стекол после их термообработки.

* Работа выполнена под руководством доктора технических наук, профессора Н.М.Бобковой.