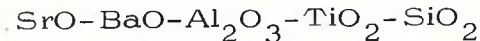


докл. научн. техн. конф. профессорско-преподават. состава РПИ. Рига, 1970, с. 31-32. 8. Müller K.P. Struktur und Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen-Glastechn. Ber., 1969, 42, N 3, p. 83-89. 9. Moenke M. Mineralspektren. Deutsche Acad. Wissenschaft. Academic-Verlag, 1962. 10. Roger B. Structure and properties of sibirer phosphate glasses infrared and visible spectra. - J.Non - Cryst. Solids, 7, 3, 1972, p. 221-235.

УДК 666.01

Л.М.Силич, Л.Н.Викарук

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



### МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ \*

Изучение структуры стекол системы  $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  с закономерно изменяющимся составом при постоянном увеличении содержания одного элемента за счет другого проводилось с помощью прибора ИКС-14А.

На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения опытных стекол сечения с 12,5 мол.%  $\text{TiO}_2$  и 5 мол.%  $\text{BaO}$  с меняющимся от 5 до 25 мол.% количеством  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет  $\text{RO}$ . Как видно из рис. 1, ИК-спектр стекол, содержащих небольшое количество  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5-10 мол.%), состоит из основной полосы поглощения в области  $900 - 1100 \text{ см}^{-1}$  с наиболее выразительными максимумами при  $1010$  и  $1040 \text{ см}^{-1}$  и полосы в области  $600 - 800 \text{ см}^{-1}$  с неглубокими по интенсивности максимумами при  $660, 730, 780$  и  $800 \text{ см}^{-1}$ . Положение основной полосы поглощения в большой мере определяется структурой анионного каркаса, степенью полимеризации тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Полосы при  $1040$  и  $1010 \text{ см}^{-1}$  характеризуют присутствие структурных группировок со связями  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Разная степень полимеризации тетраэдров  $\text{SiO}_4$  обуславливает наличие группировок, близких к дисиликатам, с основным структурным комплексом типа  $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$  [1].

\* Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.М.Бобковой

В области  $900 - 1100 \text{ см}^{-1}$  наряду с основными максимумами присутствуют полосы  $900, 920, 950, 970$  и  $1090 \text{ см}^{-1}$  с плечом в высокочастотной области  $1135 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, в стеклах с небольшим количеством  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5-10 мол.%) в присутствии 42,5-47,5 мол.%  $\text{SiO}_2$  наряду с основным типом группировок присутствуют и группировки типа орто- ( $900 \text{ см}^{-1}$ ) и метасиликатов ( $950 \text{ см}^{-1}$ ) стронция и бария, т.е. в стекле имеются группы с относительно невысокой степенью полимеризации.

Полосы в области  $700-800 \text{ см}^{-1}$ , очевидно, связаны с валентными колебаниями  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  и обнаруживаются у стеклообразного кремнезема. В области же  $780-800 \text{ см}^{-1}$  располагается одна из характеристичных полос кварца - дублет  $777$  и  $797 \text{ см}^{-1}$  [1].

По данным В.В.Ермолаевой [2], указанные полосы связаны с наличием шестичленных колец из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Наряду с полосами при  $1100$  и  $1135 \text{ см}^{-1}$  это свидетельствует о присутствии в стекле высококремнеземистых комплексов каркасного типа. Полоса  $660 \text{ см}^{-1}$  может быть связана с наличием в стекле титана и колебанием группировок, содержащих  $\text{Ti}-\text{O}$ . Идентификация этой полосы осложняется тем, что положение ее в спектре определяется как координационным числом последнего, так и составом, и симметрией кристаллической решетки, т.е. дополнительным эффектом, обуславливающим дисперсию собственных частот.

При увеличении в стеклах количества  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет  $\text{RO}$  их ИК-спектр изменяется (см. рис. 1). Характер изменения неодинаков у стекол с различным количеством  $\text{SiO}_2$ . Так, в стеклах с 42,5 мол.%  $\text{SiO}_2$  по мере замены происходит повышение интенсивности основной полосы поглощения при  $900 - 1100 \text{ см}^{-1}$ , усиливается полоса  $1090 \text{ см}^{-1}$ , едва намеченная в стекле с 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Интенсивность полосы при  $800 \text{ см}^{-1}$  также усиливается.

В стеклах с 47,5 мол.%  $\text{SiO}_2$  (рис. 1, б) наблюдается появление дополнительной полосы при  $1280 \text{ см}^{-1}$ , отвечающей наличию практически не нарушенных связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ . Кроме того, начиная с 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , происходит углубление общего контура области  $700-740 \text{ см}^{-1}$ . В качестве основных выделяются полосы поглощения при  $720$  и  $740 \text{ см}^{-1}$ . Появляется и растет по мере повышения замены  $\text{RO}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полоса при  $795 \text{ см}^{-1}$ .

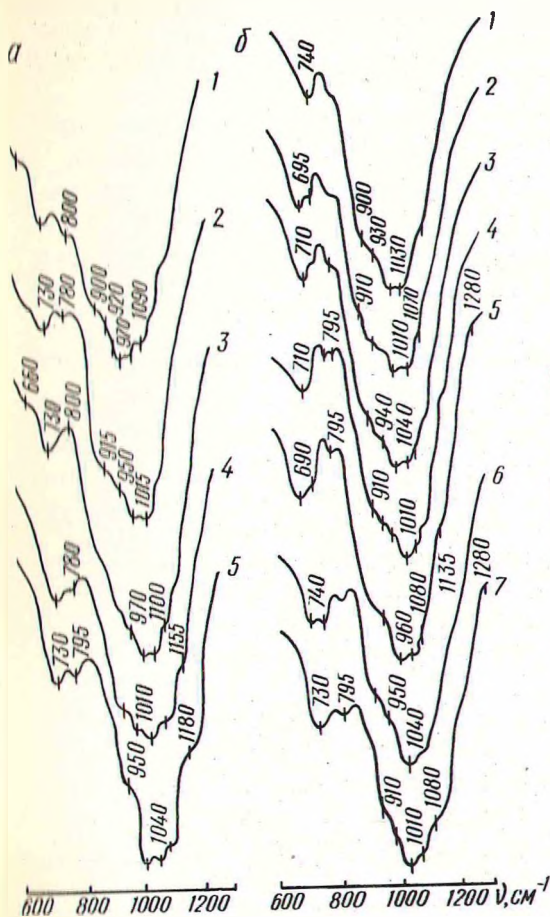


Рис. 1. ИК-спектры поглощения стекол системы  $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  с постоянным содержанием  $\text{SiO}_2$ : 42,5 (а) и 47,5 (б); а — 10(1), 15(2), 20(3), 22,5(4) и 25 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (5), 35(1), 30(2), 25(3), 22,5(4) и 20 мол.%  $\text{RO}$ (5); б — 5(1), 10(2), 15(3), 17,5(4), 20(5), 22,5(6) и 25 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (7), 35(1), 30(2), 25(3), 22,5(4), 20(5), 17,5(6) и 15 мол.%  $\text{RO}$ (7).

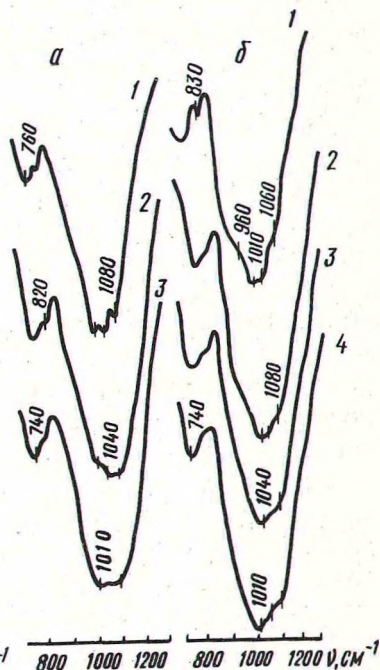


Рис. 2. ИК-спектры поглощения стекол системы  $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  с постоянным содержанием  $\text{SiO}_2$ : 42,5 (а) и 47,5 (б); 5(1), 10(2) и 15 мол.%  $\text{BaO}$ (3), 15(1), 10(2), 5(3) и 2,5 мол.%  $\text{SrO}$ (4).

Полоса  $740-750 \text{ см}^{-1}$ , возможно, является проявлением второго тона, характерного для метасиликатов. Валентные колебания метасиликатных группировок прослеживаются во всех приведенных на рис. 1 спектрах при  $930-960 \text{ см}^{-1}$  [1]. Поглощение при  $740 \text{ см}^{-1}$  может быть вызвано и присутствием в стеклах тетраэдров  $\text{AlO}_4$ .

По мере замены  $\text{RO}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в обеих сериях стекол происходит дифференциация структурных комплексов, приводящая к большей упорядоченности структуры в целом. Наряду с повышением количества упорядоченных группировок повышается неоднородность стекла за счет более выраженной дифференциации структурных групп. Это происходит вследствие уменьшения количества комплексов со структурой, промежуточной между высоковалентными и группировками с повышенной долей ионных связей.

Даже незначительное изменение химического состава стекла, как, например, повышение содержания  $\text{SiO}_2$  на 5 мол.%, приводит к перемене характера структурных превращений. В этом случае с увеличением  $\text{Al}_2\text{O}_3$  за счет  $\text{RO}$  дифференциация структурных комплексов происходит более резко. Наряду с группировками с преобладанием ионных связей в стеклах с  $22,5 \pm 25$  мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствуют и группировки с преимущественно ковалентным характером связей, высококремнеземистые и кварцеподобные участки ( $1080, 1280 \text{ см}^{-1}$ ).

Следовательно, при замене  $\text{RO}$  на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стеклах повышается количество упорядоченных структурных элементов наряду с увеличением общей неоднородности структуры. Такие стекла должны обладать более высокой склонностью к кристаллизации. Эти показатели хорошо согласуются с данными ДТА, свидетельствующими о повышении кристаллизационной способности стекол указанной системы при увеличении в них содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Представляло интерес проследить за влиянием замены  $\text{SrO}$  на  $\text{BaO}$ , вид ИК-спектров, а также на структурные особенности стекол.

Как свидетельствуют данные рис. 2, увеличение  $\text{BaO}$  за счет  $\text{SrO}$  в стеклах с различным количеством  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к сглаживанию спектра наряду с появлением большего числа полос поглощения, характеризующих наличие разнообразных структурных комплексов. Несмотря на то, что кристаллохимические характеристики  $\text{Sr}$  и  $\text{Ba}$  весьма близки:

	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
Ионный радиус	1,18	1,35(по Аренсу)
Ионный потенциал	1,57	1,40
Энергия диссоциации, ккал	256	260
Напряженность поля	0,278	0,248
Прочность единичной связи, ккал	32	33
Электроотрицательность элемента	1,0	0,9

однако весьма незначительные кристаллохимические различия вызывают ощутимые изменения в структуре стекла.

Рентгеноструктурные исследования показали, что длина связи в силикатах не всегда равна 1,60 Å. Она может изменяться в пределах 1,5–1,8 Å [3, 4]. Исходя из этого, различают "длинные, средние и короткие" связи Si - O. Удлинение и укорачивание связей происходит за счет двойного характера связи Si - O, а также перекрывания неподеленными парами р-электронов атома кислорода вакантных d-орбит кремния [3–5].

Состояние внешних электронов кислорода влияет на степень  $p_{\pi} - d_{\pi}$ -взаимодействия. Так как ионизированные атомы кислорода слабо удерживают внешние электроны, они активно участвуют в перекрывании, препятствуя образованию двойных связей кремния с мостиковым кислородом. Поэтому расстояние  $Si-O(-)$  укорачивается, а  $Si_I-O-Si_{II}$  - удлиняется. Электроотталкивающий эффект анионных заместителей может привести не только к удлинению связи  $Si_I-O$ , но и к укорачиванию соседней мостиковой связи  $O-Si_{II}$ .

Так как степень двоевязности определяет прочность связи  $Si-O$  [4, 5], повышение количества щелочноземельных катионов в стекле должно приводить к снижению прочности не только за счет разрывов трехмерной сетки структурного каркаса, но и за счет увеличения числа ослабленных мостиковых связей. Перераспределение связей в стекле зависит от степени электроотрицательности и силы поля катиона и отражается на ИК-спектрах стекол.

Если в стекле с преобладанием SrO на BaO имеют место два довольно резких максимума при 1040 и 1010  $cm^{-1}$ , то с повышением количества BaO во всех случаях (см. рис. 2) наблюдается тенденция к сглаживанию спектра. И уже в стекле с преобладанием BaO над SrO ИК-спектр имеет широкую полосу поглощения в области 1000–1140  $cm^{-1}$  с набором незначительных одинаковых по интенсивности максимумов.

Стронций обладает несколько большей силой поля катиона, поэтому он в меньшей степени участвует в перераспределении

связей, нежели барий. В связи с этим в бариевых стеклах создается менее дифференцированная структура за счет большего количества промежуточных группировок. Более высокая микро-неоднородность стронциевых стекол по сравнению с бариевыми подтверждается данными электронной микроскопии.

Таким образом, четкость дифференциации структуры по типу комплексов постепенно уменьшается по мере перехода от стронциевых к бариевым стеклам. Это связано с тем, что введение катиона с большим ионным радиусом вызывает большее перераспределение связей в стекле и обуславливает более равномерное распределение ионов бария в стекле по сравнению с ионами стронция.

На степень полимеризации анионного каркаса оказывают влияние количества  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в опытных стеклах.

#### Л и т е р а т у р а

1. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967, с. 46.
2. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры закаленных в стеклообразное состояние алюмосиликатных расплавов. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 215.
3. Белов Н.В. Геохимические аккумуляторы. Тр. ин-та кристаллографии, вып. 7. М., 1952, с. 73.
4. Воронков М.Г. О межатомных расстояниях и природе связей Si - O в силикатах. - ДАН СССР, 138, 1, 1961, с. 106.
5. Паулинг Л. Природа химической связи. М.-Л., 1947, с.21.

УДК 666,19

В.Д.Мазуренко

### О ВЗАИМОСВЯЗИ СВОЙСТВ И НЕКОТОРЫХ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ШЛАКОВЫХ СТЕКОЛ

При разработке составов для синтеза стеклокристаллических материалов желательно использовать минералы, способные к широкому изоморфным замещениям катионов. Необходимым условием при этом является получение мономинерального продукта, в котором отсутствуют напряжения на границах зерен и, следовательно, устраняется неизбежное ослабление структуры.

Согласно [1], состав стекол и расплавов может характеризоваться выраженным в г-ионах отношением  $\frac{O}{Si}$ , получившим в литературе название кислородного числа ( $f_{Si}$ ) и ис-