

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СТЕКОЛ
СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-BaO}$
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В данной работе при помощи инфракрасной спектроскопии рассматривалось изменение структуры стекол системы $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-BaO}$ в зависимости от термообработки.

Одноступенчатые термообработки проводились в интервале температур $700\text{-}1200^\circ\text{C}$ в течение 4 ч. Рассматривались стекла двух типов: со значительным преобладанием MgO над BaO (стекло № 65) и с приблизительно равным их соотношением (стекло № 98). Спектры пропускания всех стекол получены на

приборе ИКС-14А в области $700\text{-}1400\text{ см}^{-1}$. На рис. 1 представлены ИК-спектры поглощения стекла № 98, обработанного по различным тепловым режимам. Из рисунка видно, что в ИК-спектре пропускания исходного стекла № 98 наблюдается широкая полоса поглощения в области $900\text{-}1200\text{ см}^{-1}$ с основным максимумом при 1010 см^{-1} , что свидетельствует о преобладании в структуре стекла группировок, близких к дисиликатным.

Согласно О.А.Есину [1], при повышенном содержании в стекле металлического окисла, обеспечивающего отношение $\text{O}:\text{Si} > 3$ (в стекле № 98 отношение $\text{O}:\text{Si} = 3,8$), должны возникать одномерные цепочки $[\text{SiO}_3]^{2-}$, устойчивость которых зависит от природы щелочноземельных катионов. Наличие же двумерных образований – типа дисиликатных (что наблюдается в нашем опытном стекле) – очевидно, обусловлено тем, что алюминий встраивается в сетку стекла в виде групп $[\text{AlO}_4]$, увеличивая степень полимеризации кремнекислородного каркаса.

Обработка исходного стекла № 98 в течение 4 ч по различным тепловым режимам приводит к существенному изменению ИК-спектров (см. рис. 1). Ощутимые структурные изменения фиксируются уже при температуре обработки 900° и характеризуются появлением 2 глубоких максимумов в области 970 см^{-1} и $1060\text{-}1070\text{ см}^{-1}$. С ростом температуры обработки до 950° эти полосы резко углубляются, сохраняя свою интенсивность и при более высоких температурах. Также появляются полосы поглощения в области 1220 см^{-1} , $1000\text{-}1020$ и $720\text{-}740\text{ см}^{-1}$.

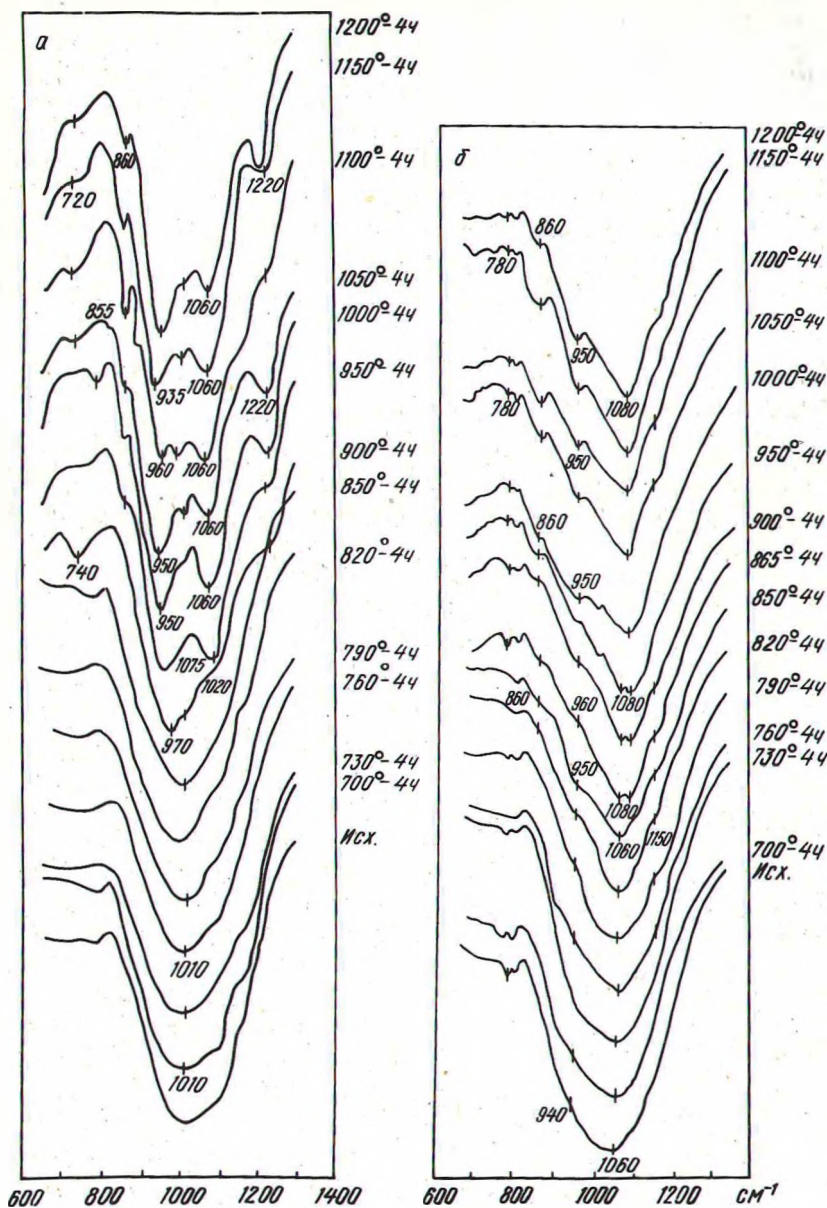


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения стекол № 98 (а) и № 65 (б), закристаллизованных по различным режимам.

Появление полос поглощения при 1220 и 1060-1070 см^{-1} служит признаком наличия в стеклах областей с высокой степенью полимеризации кремнекислородных тетраэдров или трехмерных алюмокремнекислородных комплексов [2, 3]. Тетраэдры $[\text{SiO}_4]$ образуют трехмерную сетку с участием групп $[\text{AlO}_4]$. О наличии связей Si-O-Al свидетельствует полоса поглощения в области 720-740 см^{-1} [4-6].

По данным [7], поглощение в области 950 см^{-1} связано с присутствием группировок, близких к орто- и диортогруппам $[\text{Si}_2\text{O}_7]$. В процессе кристаллизации стекла № 98 в интервале 950 до 1200°C возрастает интенсивность полосы поглощения в области 850-860 см^{-1} , которую можно приписать наличию связей Si-O-R независимо от вида катиона Ba^{++} или Mg^{++} (рис. 1, а, б).

На начальных этапах кристаллизации при температуре обработки 900°C рентгенофазовый анализ (рис. 2, а) фиксирует выпадение α -цельзиана. На спектре стекла, обработанного при

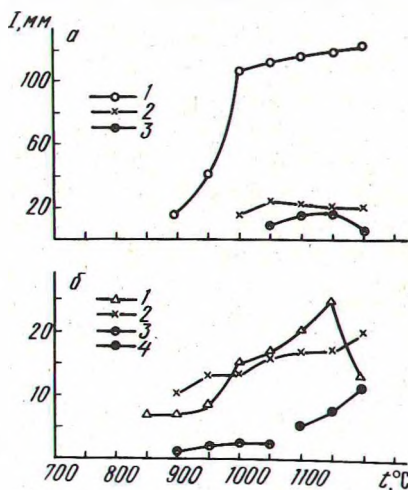


Рис. 2. Изменение фазового состава стекол:

а - № 98 (1 - α -гексацельзиан, 2 - энстатит, 3 - рутил); б - № 65 (1 - алюмотитанаты магния; 2 - энстатит, 3 - рутил, 4 - β -цельзиан) в зависимости от температуры обработки.

указанной температуре, появляются полосы поглощения при 970 см^{-1} (максимальный пик), 1220, 1010, 740 и 1070 см^{-1} . Первые два пика, по данным И.Планца и Н.Мюллера-Хессе [8], относятся к высокотемпературной форме цельзиана - α -цельзиану. Начиная с температуры обработки 950°C, появление полос при 960 и 1075 см^{-1} , по [8], служит признаком формирования β -цельзиана низкотемпературной устойчивой формы, что также находит подтверждение в наших данных по рентгенофазовому анализу (см. рис. 2, а).

Следовательно, в стекле № 98 в процессе кристаллизации вначале развивается метастабильная при низких температурах обработки высокотемпературная α -модификация цельзиана, спектр которого имеет значительное сходство со спектром исходного стекла. С дальнейшим повышением температуры обработки происходит перекристаллизация α -модификации в устойчивый ниже 1500°C низкотемпературный β -цельзиан [9].

Спектры стекла № 65 и продуктов его кристаллизации характеризуются широкой полосой поглощения в области $780-1150\text{ см}^{-1}$ с ярко выраженным максимумом при 1060 см^{-1} и с более слабыми максимумами при 780 см^{-1} , 800 , 860 , 950 и 1150 см^{-1} (см. рис. 2, а).

В отличие от ИК-спектров исходного стекла № 98, содержащего большее количество RO ($30\% \text{ RO}$ у стекла № 65 по сравнению с $35\% \text{ RO}$ у стекла № 98), у исходного стекла № 65 основная полоса поглощения наблюдается при 1060 см^{-1} , что свидетельствует о преобладании в структуре стекла группировок слоистого типа, приближающихся к каркасным. Однако наличие полосы поглощения при $940-960\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о присутствии и другого типа группировок, по-видимому, цепочечного строения или диортогрупп [7].

С увеличением температуры обработки стекла № 65 от 865 до 950°C , по данным рентгенофазового анализа (рис. 2, б), происходит формирование алюмотитанатов магния, что сопровождается появлением новой полосы 1080 см^{-1} и усилением поглощения в области 950 см^{-1} , а также исчезновением полосы при 1150 см^{-1} . При термообработке стекла № 65 в области температур выше 950°C спектры снова претерпевают изменения. Вместо sdвоенной полосы $1060-1080\text{ см}^{-1}$ остается одна интенсивная при 1080 см^{-1} и вновь появляется, хотя и слабовыраженная, полоса при 1150 см^{-1} . При сопоставлении спектров поглощения различных стекол [8] можно заметить, что полосы в ИК-спектрах закристаллизованного при различных температурах обработки стекла № 65, в отличие от стекла № 98, не могут быть отнесены к α - либо β -цельзиану. В составе № 65 максимальным пиком является полоса в области 1080 см^{-1} с менее выраженными максимумами при 950 и 850 см^{-1} . По данным рентгенофазового анализа, в стекле № 65 при указанных температурах кристаллизации выпадают в качестве основных кристаллических фаз алюмотитанаты магния и энстатит наряду с незначительным количеством α -цельзиана. Очевидно, повышение количества Mg^{2+} , присутствующего в

стекле, играет решающую роль в формировании кристаллических фаз - алюмотитанатов магния и энстатита.

Л и т е р а т у р а

1. Есин О.А., Гельд П.В. Физическая химия пирометаллургических процессов. - М., 1966, ч. II.
2. Колесова В.А. Изучение структуры щелочноалюмосиликатных стекол по их инфракрасным спектрам поглощения. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с. 203-206.
3. Власов А.Г., Флоринская В.А., Венедиктов А.А. Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. - Л., 1972, с. 60.
4. Колесова В.А. К вопросу о координации атомов Al и Ga в сетке стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 219-221.
5. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения силикатов, содержащих Al, и некоторых кристаллических алюминатов. - Оптика и спектроскопия, 1959, т. 6, вып. 1, с. 38-44.
6. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения синтетических алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов. - Оптика и спектроскопия, 1961, т. 10, вып. 3, с. 414-416.
7. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры пропускания закаленных в стеклообразное состояние алюмосиликатных расплавов. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 215-218.
8. Planz I.E., Mueller-Hesse H. - Ber.Deutsch.Keram.Ges.1963,40, № 3, с.191.
9. Винчелл А., Винчелл Г. Оптические свойства искусственных минералов. - М., 1967, с.287-297.

УДК 666.01

Г.Е.Рачковская, Э.В.Богуш

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $TiO_2 - P_2O_5 - V_2O_5 - Nb_2O_5^*$

Фосфатные стекла, содержащие окислы переходных материалов, примечательны тем, что они обладают чисто электронным характером проводимости и представляют интерес с точки зрения разработки на их основе полупроводниковых си-

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