

5, с. 88-94. 4. Окрашивающие центры в силикатных стеклах, содержащих добавки соединений S, Se и Cd / С.М.Бреховских, Д.Г.Галимов, Ю.П.Никонов и др. - Физика и химия стекла, 1980, т. 6, № 3, с. 326-331. 5. Rooksly H.P. The colour of selenium ruby glasses. - J.Soc. Glass Technol., 1932, v. 16, N 63, p. 171-174.

УДК 666.117.3

Н.Н.Ермоленко, докт.техн.наук, профессор,  
Е.Ф.Карпович, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,  
А.М.Науменко, мл. науч. сотр. (БПИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЕСЩЕЛОЧНЫХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ИКС

Для синтеза стекол с низким температурным коэффициентом линейного расширения и высокой температурой начала размягчения нами исследовалась система  $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2$ , в которой ранее были изучены стеклообразование, кристаллизационная способность физико-химические свойства, рассчитаны фактор связанности и средняя сила связанности структурного каркаса стекла и установлена математическая зависимость между этими параметрами и свойствами исследуемых стекол [1-2], а также разработаны практические составы стекол с  $TKLP=21,5-30 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> и температурой начала размягчения 845-940°C.

Целью ИК-спектроскопического исследования стекол данной системы явилось изучение структуры стекол, выявление влияния их состава на формирование и изменение структуры.

В качестве сырьевых материалов при синтезе исследуемых стекол применялись обогащенный кварцевый песок и химические реактивы марки "ч." и "ч.д.а.". Экспериментальные стекла получали плавлением шихты в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л в газовой пламенной печи. Максимальная температура варки 1600°C. Время выдержки при максимальной температуре 4 ч. ИК-спектры снимались на автоматическом спектрофотометре UR-20 в области 400-1700 см<sup>-1</sup> на образцах, полученных методом таблетирования. Химические составы исследованных стекол показаны в табл. 1.

В ИК-спектрах опытных стекол (рис. 1 и 2) наблюдаются интенсивная полоса поглощения в области 900-1200 см<sup>-1</sup> с основным максимумом 1080-1100 см<sup>-1</sup>, полоса поглощения в области 1400-1450 см<sup>-1</sup>, слабо выраженные полосы в обла-

Табл. 1. Составы и структурно-энергетические характеристики стекол системы  $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2$

Номер стекла	Состав, мол. %						Y	F <sub>y</sub>	ν, см <sup>-1</sup>
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SrO			
410	65	7,5	20	2,5	-	5	3,46	5,19	1090
477	65	7,5	17,5	2,5	7,5	-	3,45	5,19	1090
412	65	7,5	15	2,5	5	5	3,44	5,16	1088
445	65	7,5	7,5	-	15	5	3,39	5,09	1080
451	65	5	5	2,5	17,5	5	3,38	5,06	1080
406	67,5	7,5	15	2,5	7,5	-	3,48	5,25	1095
211	67,5	7,5	15	-	10	-	3,47	5,22	1092
449	67,5	7,5	15	-	5	5	3,47	5,22	1090
450	67,5	7,5	12,5	-	7,5	5	3,46	5,20	1090
451	67,5	7,5	10	-	10	5	3,45	5,19	1090
422/5	67,5	7,5	7,5	5	10	5	3,43	5,16	1085
421	67,5	2,5	7,5	-	17,5	5	3,41	5,09	1080
286	70	7,5	15	-	5	2,5	3,51	5,29	1093
288	70	7,5	10	-	10	2,5	3,49	5,27	1090
289	70	7,5	7,5	-	12,5	2,5	3,48	5,26	1087
458	70	7,5	7,5	-	10	5	3,48	5,25	1090
490	70	5	10	-	10	5	3,48	5,23	1085
429	70	2,5	7,5	-	15	5	3,45	5,17	1080
463	72,5	7,5	7,5	-	7,5	5	3,52	5,33	1095
464	72,5	7,5	5	-	10	5	3,51	5,31	1090

отях 700 и 800 см<sup>-1</sup>, а также полоса поглощения в области 420-480 см<sup>-1</sup>.

Полоса в области 900-1200 см<sup>-1</sup> подтверждает наличие связей типа Si-O-Si в трехмерной сетке [3]. Четкая полоса поглощения в этой области наблюдается и у чистого кварцевого стекла, что свидетельствует о каркасном строении изучаемых стекол с высокой степенью его полимеризации.

При сопоставлении спектров поглощения стекол с закономерным меняющимся содержанием SiO<sub>2</sub> можно полагать, что положение основной полосы поглощения в высокочастотной области изменяется очень незначительно при изменении содержания SiO<sub>2</sub> от 65 до 75 мол. %. Такой стабильностью основная полоса поглощения, по-видимому, обязана присутствию в составах опытных стекол алюминия, участвующего в строении основных структурных группировок в виде полиэдров [AlO<sub>3/2</sub>]<sup>3-</sup>. При уменьшении содержания SiO<sub>2</sub> в составах стекол Al<sup>3+</sup> встраиваются в структурную сетку стекла, сохраняя каркасное строение активных группировок. Образуются ковалентные связи Si-O-Al. Существование алюмоокислородных группировок подтверждается наличием полосы поглощения в области 700 см<sup>-1</sup> [4].

Полоса поглощения  $800\text{ см}^{-1}$  объясняется [5] наличием в сетке тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$ .

По И.И.Плюсниной [5], максимум поглощения при  $420\text{--}480\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии группировок со связями  $\text{Si-O-Al}$ .

По данным разных авторов, связям  $\text{B-O-B}$  соответствуют полосы поглощения в областях  $1250\text{--}1420\text{ см}^{-1}$  [5] и  $1250\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  [6]. Следовательно, предполагаемая полоса в об-

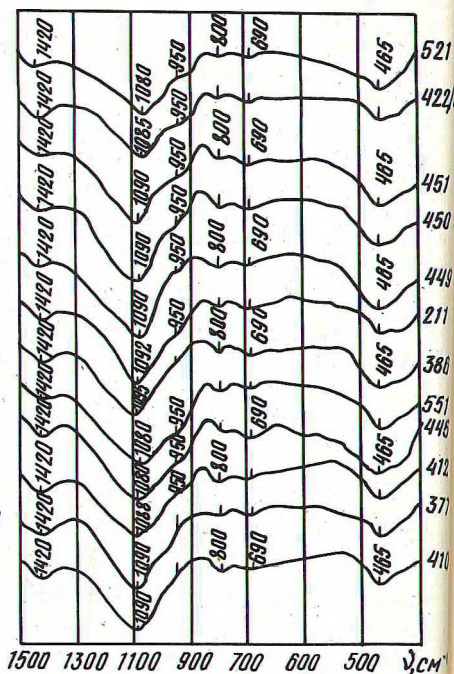
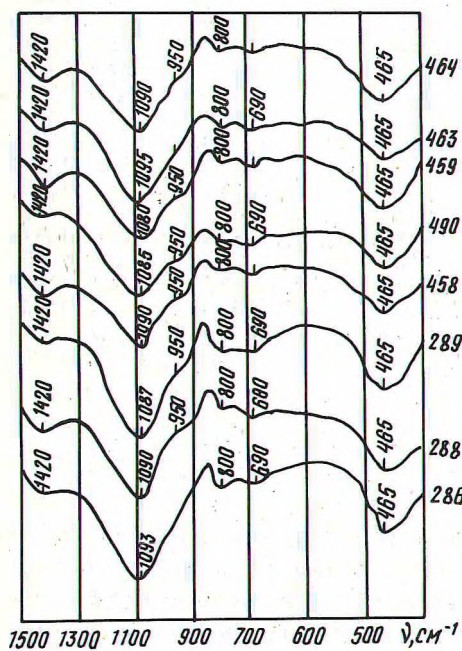


Рис. 1. ИК-спектры поглощения стекол системы  $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с содержанием  $\text{SiO}_2$  65 и 67,5 мол. %.

Рис. 2. ИК-спектры поглощения стекол системы  $\text{MgO-SrO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  с содержанием  $\text{SiO}_2$  70 и 72,5 мол. %.

ласти  $1400\text{--}1450\text{ см}^{-1}$  исследуемых стекол может быть отнесена к полосе поглощения борокислородных групп.

Связям  $\text{Ga-O-Ga}$  соответствуют полосы поглощения  $600\text{--}750\text{ см}^{-1}$  и  $350\text{--}450\text{ см}^{-1}$  [5]. Но эти области совпадают с областями полос поглощения группировок, состоящих из кремнезема и алюминия, т. е. однозначно определить, в какой группировке находится галлий в структуре опытных стекол, по данным ИК-спектров не представляется возможным. По С.К.Дуброву [7], галлий в силикатных стеклах в присутствии алюминия находится предпочтительно в катионной части структуры стекла.

Увеличение содержания в опытных стеклах окислов двухвалентных металлов от 7,5 до 22,5 мол. % при постоянном содержании кремнезема (см. рис. 1 и 2) приводит к некоторой деполимеризации сетки мостиковых связей, о чем свидетельствует частичное смещение основной полосы поглощения  $1100\text{ см}^{-1}$  в сторону меньших частот.

На основании проведенного исследования нами установлена зависимость между смещением полосы поглощения ИК-спектров, фактором связанности и средней силой связанности структурного каркаса стекла. По формулам, выведенным ранее [8], были рассчитаны фактор связанности ( $Y$ ) и средняя сила связанности ( $F_y$ ) структурного каркаса исследуемых стекол, значения которых представлены в табл. 1. Установлено, что с увеличением фактора связанности и средней силы связанности структурного

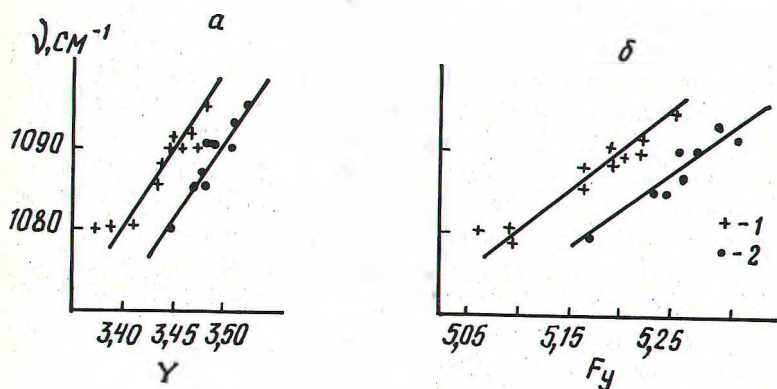


Рис. 3. Зависимость смещения полосы поглощения ИК-спектров стекол системы  $\text{MgO}-\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Ga}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  от фактора связанности (а) и средней силы связанности их структурного каркаса (б); 1 -  $\text{SiO}_2$  65 и 67,5 мол.%; 2 -  $\text{SiO}_2$  70 и 72,5 мол.%.

каркаса стекла полоса поглощения при  $1100\text{ см}^{-1}$  смещается в сторону меньших частот в прямолинейной зависимости. Причем при содержании в опытных стеклах  $\text{SiO}_2$  65 и 67,5 мол. % экспериментальные точки ложатся на одну прямую (рис. 3), а при содержании  $\text{SiO}_2$  70 и 72,5 мол. % - на другую, которая характеризуется большими значениями  $Y$  и  $F_y$ , что свидетельствует о некотором различии в их структуре. Катионы  $\text{Si}^{4+}$  обеспечивают более плотную упаковку в структуре стекла и более высокую прочность связей, что характеризуется повышением значений фактора связанности и средней силы связанности структурного каркаса стекла.

Такая же закономерность смещения основной полосы поглощения ИК-спектров в зависимости от величин  $Y$  и  $F_y$  нами бы-

ла установлена и для свинцово-германатных стекол, исследованных В.А.Колесовой [9].

Увеличение фактора связанности и средней силы связанности структурного каркаса этих стекол сопровождается смещением основной полосы поглощения в более высокочастотную часть спектра, т. е. положение соответствующих полос поглощения в спектрах определяется структурно-энергетическими характеристиками их каркаса.

Сопоставление полученных данных с химическим составом опытных стекол, которые характеризуются значительным содержанием кремнезема и высокими величинами фактора связанности, позволяет сделать следующие выводы. Структура стекол системы  $MgO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-Ga_2O_3-SiO_2$  представляет собой трехмерный высокоувязанный пространственно-непрерывный алюмокремнекислородный каркас. Кроме того, наличие полосы поглощения в области  $1400-1450\text{ см}^{-1}$  исследуемых стекол свидетельствует о том, что в структуре стекла присутствует также и боратный каркас, составленный из треугольников  $[BO_3/2]^{3-}$ . Галлий в стекле присутствует в небольших количествах и, по-видимому, входит в катионную часть структуры стекла, т. е. принимает участие в образовании общего структурного каркаса. Увеличение содержания в опытных стеклах  $SrO$  и  $MgO$  приводит к уменьшению значений величин фактора и средней силы связанности структурного каркаса, в результате чего происходят некоторая деполимеризация структурной сетки стекла и смещение полос поглощения в длинноволновую часть их спектров.

### Л и т е р а т у р а

1. Исследование стеклообразования и кристаллизационных свойств некоторых алюмоборосиликатных стекол / Н.Н.Ермоленко, Е.Ф.Карпович, Л.Г.Ясинский, А.М.Науменко. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 60-64. 2. Ермоленко Н.Н., Карпович Е.Ф., Науменко А.М. Физико-химические основы синтеза тугоплавких термостойких алюмоборосиликатных стекол. - В сб.: Физико-химические проблемы жаростойкости. Днепропетровск, 1980, с. 138-140. 3. Колесова В.А. Изучение структуры щелочно-алюмосиликатных стекол по их инфракрасным спектрам поглощения. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с. 203-206. 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. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силика-

тов. - М., 1967. - 190 с. 6. Сидоров Т.А. Сравнение результатов исследования спектров ЯМР и ИК-спектров натриево-борных стекол. - Оптика и спектроскопия, 1965, т. 18, вып. 3, с. 384-387. 7. Дуброво С.К. Зависимость КТР галлосиликатных, алюмосиликатных стекол от их состава. - ЖПХ, 1962, т. 35, № 1, с. 47-51. 8. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3-9. 9. Колесова В.А. Структура анионной сетки свинцовогерманатных стекол. - Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 3, с. 367-369.

УДК 666.117.3

О.С.Бабушкин, канд.техн.наук, ст.науч.сотр. (БТИ)

### О ВАЛЕНТНО-КООРДИНАЦИОННОМ СОСТОЯНИИ ИОНОВ ХРОМА В ХЛОРСОДЕРЖАЮЩЕМ СТЕКЛЕ

Известно [1], что ионы хрома в стекле могут находиться преимущественно в двух формальных зарядах -  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$ , динамическое равновесие между которыми в расплаве является функцией ряда причин. Для выяснения влияния ионов хлора на валентно-координационное состояние ионов хрома в стекле были проведены спектрофотометрические исследования модельных стекол пироксеновых составов системы  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO-Na}_2\text{O}$  в диапазоне 350-800 nm. По [2], в интервале 200-800 nm наиболее отчетливо проявляются спектры поглощения стекол, содержащих ионы с частично заполненными 3d-орбиталями ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ...). Для ионов хрома, находящихся в октаэдрической координации, было выявлено наличие двух основных полос поглощения с максимумами 450 и 650 nm [1, 2]. Полученные спектрофотометрические кривые свидетельствуют о возрастании интенсивности поглощения при 440 и 650 nm при увеличении содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в стекле от 0,2 до 0,8 мас. %. Согласно принципам квантовой механики, под действием электрического поля лиганда происходит расщепление основного спектроскопического состояния уровня свободного иона на новые энергетические уровни. Полученные максимумы поглощения для хромсодержащего стекла при 440 и 650 nm при условии октаэдрической формы поля лиганда обусловлены спиразрешенными переходами

