

А. М. ШЕВЯКОВ, И. Ф. АНДРЕЕВ, Т. А. ТУНИК, Ю. П. ТАРЛАКОВ,
Н. Ф. ФЕДОРОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СОСТАВА
 $6\text{MeO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ (Me = Ca, Sr, Ba)

(Представлено академиком Н. В. Беловым 1 III 1971)

Выявление в стеклах структурных мотивов, характерных для кристаллических веществ, например протяженных обрывков цепочек, лент, сеток, каркасов, типичных для второй главы кристаллохимии, приобретает все более важное значение (^{1, 2}). Использование метода и.-к. спектроскопии основывается на чувствительности данного метода к проявлениям упорядоченности в структуре стекол.

В случае, когда упорядоченные участки слабо связаны с основной структурой, основные колебания последних будут определять характеристичность всего спектра. Полосы поглощения будут более диффузными в спектре стекла, чем в спектре сравниваемой кристаллической фазы. Это может служить спектроскопическим признаком существования сходных группировок в стекле и кристаллических продуктах идентичного состава.

Особенно удобно проследить сказанное при изучении стекол, которые, кристаллизуясь, трансформируются в кристаллы того же состава. Такой

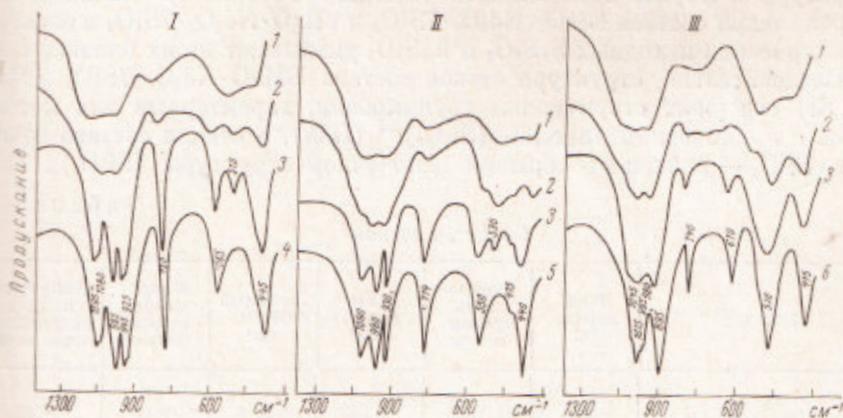


Рис. 1. И.-к. спектры образцов состава $6\text{CaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ (I), $6\text{SrO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ (II), $6\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ (III). 1 — стекло, 2 — продукт кристаллизации, 3 — продукт синтеза в твердой фазе, 4 — $\alpha\text{-CaSiO}_3$, 5 — SrSiO_3 , 6 — $\beta\text{-BaSiO}_3$

моделью оказались стекла системы $\text{MeO}-\text{Nd}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, состав которых можно выразить следующей формулой $6\text{MeO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2$ (где Me — Ca, Sr, Ba), что отвечает отношению $\text{MeSiO}_3 : \text{Nd}_2\text{SiO}_5 = 6 : 1$.

Исходными материалами служили: окись неодима с содержанием основного вещества 99,8%, щелочноземельные карбонаты марки ч.д.а и двуокись кремния марки о.ч. Все стекла варились в корундовых тиглях в лабораторной печи при температурах 1600—1650° С с выдержкой при указанных температурах 1,5 часа, в количестве 30—50 г.

Спектры поглощения получены на спектрометре UR-20. Образцы для съемки готовились путем вакуумной запрессовки 2 мг вещества в 500 мг КВг. Пределы областей стеклообразования закономерно увеличиваются при переходе от системы $\text{CaSiO}_3\text{—Nd}_2\text{SiO}_5$ к системе $\text{BaSiO}_3\text{—Nd}_2\text{SiO}_5$ и заключены в интервале концентраций 90—80, 77, 73 мол. % MeSiO_3 (3).

Кристаллизация стекол проводилась при 1300° (выдержка 2 часа). Спектры стекол, продуктов кристаллизации и продуктов синтеза этих же составов в твердой фазе представлены на рис. 1. Ряд физико-химических характеристик стекол приведен в табл. 1.



Рис. 2. Фотографии микроструктур продуктов синтеза в твердой фазе; $t = 1350^\circ \text{C}$; $500\times$. I, II, III — то же, что на рис. 1

Фотографии микроструктуры продуктов синтеза в твердой фазе представлены на рис. 2. Из рассмотрения спектров следует, что интервалы валентных и деформационных колебаний —Si—O—Si— стекол и кристаллических фаз совпадают (рис. 1, 2, 3 кривые 1 и 2). Диффузные полосы асимметричных колебаний —Si—O—Si— в стеклах сохраняют характерность, подобную характеристичности колебаний указанных групп в кристаллических фазах (4, 5). Сравнивая спектры кристаллической фазы (рис. 1) со спектрами $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (6), видим, что структура стекла состава $6\text{CaO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$ содержит группировки, характерные для высокотемпературной формы метасиликата кальция. Результаты анализа и-к. спектров стекол состава $6\text{SrO}_2\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$ и $6\text{BaO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$ и спектров кристаллических исходных SrSiO_3 и BaSiO_3 указывают на их близкое сходство. Следовательно, структура стекол состава $6\text{MeO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$ ($\text{Me} = \text{Ca, Sr}$) содержит структурные группировки, характерные для метасиликатов с циклическим анионом $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ ($D3h$), а стекла состава $6\text{BaO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$ — включают обрывки цепочечной структуры $(\text{Si}_2\text{O}_6)_\infty$ (C_2).

Таблица 1

Свойства стекол

Состав	Т-ра варки, $^\circ\text{C}$	Показатель преломления	Плотность, г/см^3	Мольный объем, см^3	Микротверд. стекл., кг/мм^2	Микротверд. продукт. кристаллизации, кг/мм^2
$6\text{CaO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$	1650	1,667	3,26	336,5	720	745
$6\text{SrO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$	1630	1,657	3,75	367,7	650	670
$6\text{BaO}\cdot\text{Nd}_2\text{O}_3\cdot 7\text{SiO}_2$	1600	1,707	4,53	370,2	575	600

Наряду с этим можно констатировать присутствие в спектрах продуктов кристаллизации полосы $\sim 520 \text{ см}^{-1}$, которая обусловлена наличием второй фазы. Эта же полоса фиксируется в спектрах продуктов синтеза в твердой фазе. На микрофотографиях продуктов синтеза в твердой фазе отчетливо просматриваются крупные, хорошо ограниченные, гексагональные кристаллы апатитовой фазы с высокой отражательной способностью, равномерно распределенные в темном поле метасиликатов щелочноземельных элементов (рис. 2).

Обобщая результаты исследования можно заключить, что в структуре изученных стекол наряду с фрагментами кольцевой ($\alpha\text{-CaSiO}_3$, SrSiO_3) и

цепочечной ($BaSiO_3$) присутствуют изолированные тетраэдры, характерные для соединений с апатитовой структурой (типа $MeNd_4(SiO_4)_3O$, где $Me - Ca, Sr, Ba$).

Таким образом, результаты и.к. спектроскопического исследования позволяют сделать вывод о наличии в стеклах структурных мотивов, различных по степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров, сохраняющихся, по всей вероятности, на расстоянии, которое превышает размер одиночных SiO_4 -тетраэдров, на что указывал Н. В. Белов (¹).

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
24 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Белов, В. Л. Индепбом, Об анализе структуры стекла с позиций кристаллохимии и кристаллофизики, Изд. АН СССР, 1969. ² Н. В. Белов, Кристаллохимия силикатов с крупными катионами, Изд. АН СССР, 1961. ³ Т. А. Тушик, Диссертация, Л., 1970. ⁴ J. Krogh-Moe, Arkiv Kemi, 12 (5), № 41, 475 (1958). ⁵ W. Bues, H. W. Gehrke, Zs. anorg. u. allgem. Chem., 288, 5/6, 291 (1956). ⁶ А. Н. Лазарев, Колебательные спектры и строение силикатов, Л., 1968.