

А. М. ШЕВЯКОВ, А. П. СИЗОНЕНКО, О. В. ЖУКОВСКАЯ,
Ю. П. ТАРЛАКОВ, А. В. ТРОФИМЕНКО

**ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ
В ПРОЦЕССЕ СИТАЛЛИЗАЦИИ
МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ**

(Представлено академиком Н. В. Беловым 17 IV 1972)

Ранее было установлено, что при ситаллизации стекол литиевоалюмосиликатной системы на поверхности ситаллов возникает слой, значительно снижающий их механические свойства. С помощью и.-к. спектров было обнаружено, что поверхностные и внутренние слои качественно различны (^{1, 2}).

Представляло интерес изучить явления, происходящие на поверхности образца в процессе ситаллизации. Это оказалось возможным, исследуя и.-к. спектры, полученные от соответствующих образцов непосредственно при их термической обработке.

Были изучены и.-к. спектры стекол литиевоалюмосиликатной системы в интервале 20—1200°. Измерения проводились на установке, собранной на основе однолучевого спектрометра ИКС-21 с высокотемпературной приставкой. Контроль образцов при комнатной температуре проводился также на двухлучевом спектрофотометре ИКС-22 с использованием отражательной приставки.

Рассматривая и.-к. спектры отражения изучаемого стекла в процессе термообработки, можно видеть, что основной характер спектра исходного стекла сохраняется до 500° включительно (основная полоса отражения 970—1070 см⁻¹) (рис. 1а, кривые 1, 2), а начиная с 600°, основная полоса отражения в спектре смещается в высокочастотную область, постепенно сужаясь: при 900° она занимает положение 1040—1085 см⁻¹ (рис. 1а, 3).

Нужно отметить, что смещение основной полосы отражения в спектрах кварцевого стекла при соответствующих температурах имеет обратный характер (рис. 1б). Такое явление объясняется тем, что в процессе нагрева, начиная с 600°, поверхностный слой ситалла обедняется ионами лития из-за их диффузии с поверхности.

Начиная с 1000°, основная полоса отражения в спектре смещается, но уже в низкочастотную область, и при температуре 1200° занимает положение 990—1050 см⁻¹ (рис. 1а, 4) т. е. начинает проявляться тенденция, отмеченная выше для кварцевого стекла (рис. 1б).

Спектр отражения образца, охлажденного после термообработки при 1200° в течение 1 часа, соответствует спектру отражения силиката с малым содержанием катионов (рис. 1а, 5). Основная полоса отражения поверхностного слоя исследуемого ситалла находится в интервале 1070—1120 см⁻¹ (рис. 2а, 1). Очевидно, различие положения полосы в спектре ситалла и в спектре кварцевого стекла (1120—1140 см⁻¹) объясняется тем, что ионы лития улетучиваются с поверхности ситалла, а ионы алюминия остаются в структуре поверхностного слоя ситалла, искажая (по сравнению с чистым кварцем) ее решетку.

Данные рентгенофазового анализа фиксируют наличие в поверхностном слое кристаллического компонента, который на основе сопоставления

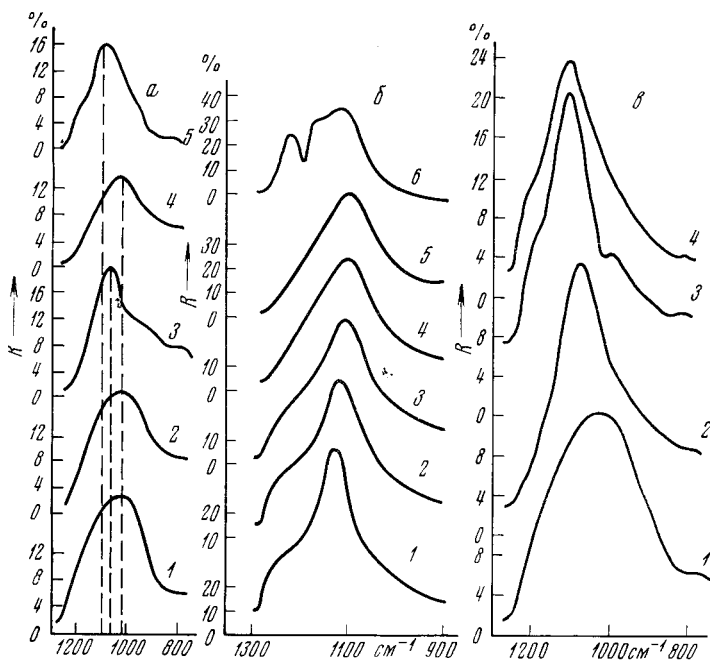


Рис. 1

Рис. 1. И.-к. спектры отражения стекол литиевоалюмосиликатной системы в процессе ситаллизации. а: исходного (1) и выдержанных 30 мин. при 500° (2), 900° (3), 1200° (4); 5 — охлажденного до комнатной температуры после нагрева. б: кварцевого стекла, выдержанного 30 мин. при 20° (1), 200° (2), 400° (3), 600° (4), 800° (5); 6 — охлажденного до комнатной температуры после прогрева при 1500°. в: 1 — исходного стекла, 2 — стекла, выдержанного 8 час. при 850°, 3 — охлажденного до комнатной температуры, 4 — выдержанного при 1100° 30 мин. и охлажденного до комнатной температуры

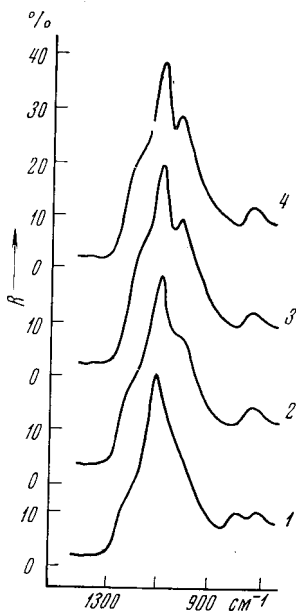


Рис. 2

Рис. 2. И.-к. спектры отражения заситализированных стекол литиевоалюмосиликатной системы по мере сползирования с них поверхностного слоя с отношением $\text{SiO}_2/\text{LiO}_2 = 6,2$. 1 — поверхностного слоя ситалла, 2 — слоя на глубине 20 м от поверхности, 3 — слоя на глубине 40 м, 4 — внутренних слоев ситалла (глубина 3560 м)

спектрограмм и рентгенограмм внутренних слоев можно отнести к ряду твердых растворов на основе структуры высокотемпературного кварца (рис. 3). Увеличение содержания SiO_2 в твердых растворах типа Silica-0* дает сдвиг рентгеновских рефлексов в сторону больших углов, причем большему углу соответствует больший сдвиг.

* Silica-0 представляет собой ряд твердых растворов кремнезема со структурой высокотемпературного кварца (β -эвкриптита) (3).



Рис. 3. Рентгенограммы ситалла

И.-р. спектры отражения такого ряда твердых растворов получаются по мере споллирования поверхностного слоя до определенной глубины (рис. 2), когда содержание лития становится неизменным. Толщина поверхностного слоя пропорциональна соотношению $\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$ (рис. 2, рис. 4).

В спектрах отражения образцов после охлаждения наблюдаются две полосы: 1090 и 1000 см^{-1} (рис. 1в). Полоса 1000 см^{-1} появляется в спектре в том случае, когда в решетку кристаллической фазы ситалла одновременно входят ионы алюминия и ионы лития. Интенсивность этой полосы зависит от содержания ионов лития.

Наблюдая за перераспределением интенсивности полос при сопоставлении спектра отражения образцов, прошедших температурную обработку с различной выдержкой при соответствующих температурах с последующим охлаждением, приходим к выводу, что чем выше температура обработки, тем меньше времени требуется для диффузии ионов лития из поверхностного слоя образцов. Прогрев при температуре 1100° в течение 30 мин. уже полностью удаляет ионы лития из поверхностного слоя (рис. 1в, 4), в то время как при 850° даже 8-часовой выдержки недостаточно, чтобы полностью удалить литий с поверхности ситалла (рис. 1в, 3). При 780° этого можно достигнуть лишь при 24-часовой выдержке (рис. 2, 1).

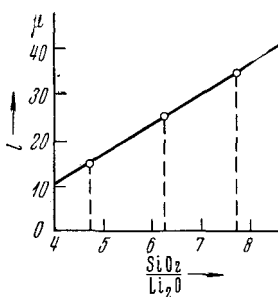


Рис. 4. Зависимость глубины поверхностного слоя ситалла от состава

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
14 IV 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ О. В. Жуковская, Е. В. Подушко. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 3, № 12, 2250 (1967). ² К. К. Евстропьев, О. В. Жуковская, В. К. Павловский, ЖПС, 4, № 5, 680 (1967). ³ R. Roy, Zs. Krystallogr., 3. 185 (1959).