

А. И. БЕРЕЖНОЙ, В. И. ИВАНОВА, академик Н. В. БЕЛОВ

РОЛЬ ОКИСЛОВ RO В ФОРМИРОВАНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ ЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫХ ЛИТИЕВОАЛЮМОСИЛИКАТНЫХ СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СТЕКОЛ

Микроструктура ситаллов наряду с их химическим составом и режимом термообработки исходного стекла оказывает существенное влияние на свойства этих материалов. Характер микроструктуры фотоситаллов зависит не только от химического состава, режима термообработки, но и от экспозиции облучения светочувствительного стекла. В данной работе с помощью рентгенографического и электронно-микроскопического анализов исследовали влияние 1—10 мол.% RO (где RO — BeO, MgO, CaO, ZnO, SrO, CdO и BaO), введившихся взамен SiO₂, на микроструктуру закристаллизованного светочувствительного стекла известного состава (¹, ²).

Основными кристаллическими фазами в фотоситаллах с различным содержанием BeO были дисиликат и метасиликат Li, а также кварцеподобный твердый раствор β-эвкриптита, содержащий, возможно, бериллий (³). В образцах фотоситалла, имеющих до 6 мол.% BeO, в качестве основных фаз обнаружены дисиликат Li и твердый раствор β-эвкриптита. С увеличением содержания BeO от 6 до 11 мол.% содержание дисиликата Li уменьшалось, а метасиликата Li — увеличивалось. В образцах с 11—15 мол.% BeO были найдены только метасиликат Li и твердый раствор β-эвкриптита. Степень кристаллизации всех бериллийсодержащих фотоситаллов лежала в пределах 70—80%.

Магнийсодержащие фотоситаллы обладали тонкокристаллической и равномернозернистой микроструктурой, причем кристаллы были более мелкими в фотоситаллах с более высокой концентрацией серебра (0,094% AgNO₃) по сравнению с фотоситаллами с 0,06% AgNO₃. Эти фотоситаллы содержали метасиликат и дисиликат Li, кварцеподобный твердый раствор β-эвкриптита, содержащий, по-видимому, MgO, а в образцах с 8 и 9 мол.% MgO — β-сподумен. В качестве дополнительной фазы в образцах с 5—9 мол.% MgO найден в небольшом количестве энстатит, доля которого возрастала с увеличением концентрации MgO. Степень кристаллизации всех фотоситаллов с MgO составляла 90 ± 10%.

Кальцийсодержащие литиевоалюмосиликатные фотоситаллы имели крупнозернистую микроструктуру с размерами кристаллов, достигающими нескольких десятков микрон (рис. 1). Основными кристаллическими фазами были твердый раствор β-кварца («силика 0») и метасиликат Li, дополнительной фазой в образцах с 4—7 мол.% CaO был волластонит.

Цинкосодержащие фотоситаллы отличались весьма тонкокристаллической равномернозернистой микроструктурой с размерами кристаллов менее 1μ (рис. 2). Фотоситаллы состояли из твердого раствора β-эвкриптита, содержащего, по-видимому, Zn, дисиликата и метасиликата Li. Кроме того, в образцах с 6, 7 и 8 мол.% ZnO был найден β-сподумен и одна неидентифицированная фаза. С увеличением концентрации ZnO количество дисиликата Li уменьшалось, а метасиликата Li — возрастало. Степень кристаллизации составляла 68—78%.

Микроструктура стронцийсодержащих фотоситаллов существенно отличалась от рассмотренных ранее и характеризовалась выделением новой фазы, возможно алюмостронциевого силиката SrAl₂Si₂O₈, удлиненные

призматические кристаллы которого появлялись уже при 1 мол. % SrO и достигали размеров в несколько микрон, когда эта фаза становилась преобладающей ⁽⁵⁾. Рентгеноструктурный анализ порошков показал присутствие во всех стронцийсодержащих фотоситаллах в качестве основной кристаллической фазы метасиликата Li и дополнительной — β -кварца. Исключение составляли образцы с 2 и 4 мол. % SrO, в которых найден кварцеподобный твердый раствор β -эвкриптита с высоким содержанием SiO₂, а в качестве дополнительной фазы — метасиликат Li. В образцах с 5 и 6 мол. % SrO дополнительными фазами были β -кварц и дисиликат Li.

Кадмийсодержащие литиевоалюмосиликатные стекла с добавкой серебра и церия оказались несветочувствительными. Это полностью согласуется с результатами электронно-микроскопического исследования микроструктуры этих фотоситаллов, которая отличалась очень большими по сравнению с обычными фотоситаллами размерами кристаллов в виде сферолитов, достигающих в диаметре нескольких десятков микрон. На рис. 3 показаны только отдельные части этих крупных, часто лучеобразных сферолитов.

Барийсодержащие фотоситаллы обладали весьма тонкокристаллической плотной микроструктурой с размерами кристаллов менее 0,1 μ ⁽⁶⁾. Это согласуется с высокой светочувствительностью исходных стекол. Как показали результаты электронно-микроскопического и рентгеноструктурного анализа, фотоситаллы с 5—10 мол. % BaO обнаруживали в качестве основной кристаллической фазы, наряду с метасиликатом Li, высокотемпературный и низкотемпературный целъзиан $\beta = \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. В образцах с 1—4 мол. % BaO основными кристаллическими фазами были α - и β -кварц, метасиликат Li и β -сподумен. Дополнительными фазами во всех образцах являлись α - и β -кварц, следы дисиликата Li и β -сподумена. Как и в случае цинксодержащих фотоситаллов, введение в некоторые составы даже незначительных количеств BaO, например 2 мол. %, приводило к выделению β -сподумена, что очень желательно для уменьшения коэффициента теплового расширения фотоситаллов.

Для того чтобы дать более или менее правильное объяснение того сложного влияния, которое оказывает химико-минералогический состав кристаллических фаз и характер микроструктуры на важнейшие свойства фотоситаллов литиевоалюмосиликатной системы с добавкой окислов RO и без них, необходимо особо подчеркнуть возможность образования в этой системе непрерывного ряда кварцеподобных твердых растворов различных форм кремнезема, таких как β -кварц, кристобалит, тридимит, китит. Так, Бергером ⁽⁷⁾ было установлено, что некоторые кристаллические алюмосиликаты, состоящие из тетраэдров SiO₄ и AlO₄, подобны по своей структуре той или другой кристаллической модификации чистого кварца. Образование таких насыщенных производных кварца с плотноупакованной структурой можно представить себе как результат замещения в структурной сетке Si⁴⁺ на Al³⁺. При этом для сохранения электронейтральности необходимо, чтобы вакансии, существующие во внутренних полостях сетки, были заполнены катионами больших размеров, в первую очередь, ионами Li⁺ и Mg²⁺ ⁽⁸⁻¹⁰⁾. Для предотвращения инверсии и получения стабильных твердых растворов необходимо, чтобы в этих полостях сетки находился минимум один катион на восемь тетраэдров, хотя состав, соответствующий стехиометрическому β -эвкриптиту (LiAlSiO₄), допускает такое заполнение своей структуры, при котором один катион приходится на два тетраэдра ⁽³⁾. Большое количество стекол, содержащих в качестве основных компонентов SiO₂, LiAlO₂, MgAl₂O₄ и др., почти полностью кристаллизуются в однородный β -кварцевый твердый раствор. Некоторые из таких растворов, например магнийсодержащие β -эвкриптиты, устойчивы до комнатной температуры.

Таким образом, можно считать, что обнаруженные с помощью рентгеноструктурного анализа в продуктах кристаллизации исследованных светочувствительных стекол кристаллические фазы β -сподумен и β -эвкриптит

представляют собой на самом деле кварцеподобные твердые растворы β -эвкрипитита («силика О») и β -сподумена («силика К»), среди которых могут быть и такие, которые по стехиометрическому составу соответствуют соединениям β -эвкрипиту и β -сподуму. Существование твердых растворов подтверждено также нашими последними работами по рентгенографическому исследованию тонкой структуры литиевоалюмосиликатных фотоситаллов с добавками RO и без них (¹, ², ⁴⁻⁶, ¹¹). Структура самого β -эвкрипитита подобна структуре высокотемпературной формы кварца и представляет собой плотноупакованную производную β -кварца, в которой половина ионов Si^{4+} замещена на Al^{3+} , а псевдооктаэдрические вакансии внутри полостей структурной сетки заполнены ионами Li^+ .

Что касается двухвалентных ионов, то некоторые из них, например, Be^{2+} и Zn^{2+} , могут в определенном количестве не только внедряться во внутренние полости структурной сетки β -кварца, но и непосредственно замещать ионы Si^{4+} , расположенные в центрах тетраэдров. Однако существование твердых растворов в этом случае определяется в основном замещением ионами Al^{3+} ионов Si^{4+} . Наиболее предпочтительный порядок встраивания различных ионов в тетраэдрическую сетку следующий: Si^{4+} , Be^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , в то время как псевдооктаэдрические вакантные позиции внутри полостей структурной сетки будут заполняться в таком порядке: Li^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} (³). Окислы ZnO и Al_2O_3 входят в структуру β -кварцевых твердых растворов либо в виде $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$, либо в виде Al^{3+} в центрах тетраэдров сетки, модифицированной ионом Zn^{2+} , который в этом случае находится в полости сетки, занимая октаэдрическую позицию. Было установлено, что тетраэдрическую позицию занимают преимущественно ионы, радиус которых лежит в пределах от 0,3 до 0,5 Å, в то время как в псевдооктаэдрическую позицию входят ионы радиусом 0,5—0,8 Å (³). Al^{3+} и Zn^{2+} могут находиться в любой из этих позиций, однако, для того, чтобы заставить Zn^{2+} войти в структурную сетку, т. е. занять тетраэдрическую позицию, необходим дефицит Al^{3+} . Последний же, в свою очередь, может входить в полости структурной сетки β -кварцевого твердого раствора только при избыточных концентрациях ионов Al^{3+} (³).

На основании этих данных можно предположить, что из исследованных нами двухвалентных ионов только Be^{2+} и Zn^{2+} могут внедряться в центры тетраэдров в структуре кварцеподобных твердых растворов β -эвкрипитита. Ионы Mg^{2+} и Al^{3+} , если они находятся в псевдооктаэдрической позиции в полости структурной сетки, способствуют увеличению теплового расширения фотоситаллов, а ионы Li^+ и Zn^{2+} — его незначительному уменьшению. Таким образом, переменный состав и количественное содержание кварцеподобных твердых растворов β -эвкрипитита — основных кристаллических фаз, образующихся при термообработке литиевоалюмосиликатных светочувствительных стекол различных составов, и характер формирующейся микроstructures являются основными факторами, определяющими свойства синтезированных фотоситаллов.

Обобщая влияние окислов RO на формирование микроstructures и типы выделяющихся кристаллических фаз в закристаллизованных литиевоалюмосиликатных стеклах, можно найти и сходство, и различие в механизме действия этих окислов. Общей закономерностью является увеличение содержания метасиликата Li и уменьшение дисиликата Li с повышением концентрации RO от 1 до 10 мол. % и появление новых фаз — силикатов или алюмосиликатов соответствующих окислов металлов второй группы. Так, в фотоситаллах с 5—10 мол. % BaO был найден целезиан, в других фотоситаллах обнаружены неидентифицированные фазы, по-видимому, силикаты или алюмосиликаты окислов Be, Sr и Zn, которые иногда можно было видеть на электронных микрофотографиях в работах (⁵) и (⁶) рис. 1 и 5, а также на рис. 1в.

Таким образом, введение RO в литиевоалюмосиликатные светочувствительные стекла препятствует перекристаллизации при высоких темпера-

турах метасиликата Li в дисиликат за счет того, что все большая часть SiO_2 расходуется на образование силикатов двухвалентных металлов. Это подтверждается и наблюдавшимся увеличением скоростей растворения продуктов высокотемпературной кристаллизации соответствующих светочувствительных стекол с RO.

Если добавка BeO , MgO , ZnO и BaO весьма благоприятно сказалась на формировании тонкокристаллической микроструктуры фотоситалла, то введение CaO , CdO и в меньшей степени SrO приводило к образованию крупнокристаллической микроструктуры, часто состоящей из радиально-лучистых сферолитов диаметром до нескольких десятков микрон. В случае с CdO это можно объяснить полной потерей светочувствительности исходных стекол. Причину образования крупных кристаллов в микроструктуре фотоситаллов с CaO и SrO следует искать, по-видимому, в заметно больших радиусах ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} , составляющих 1,06 и 1,27 Å соответственно по сравнению с 0,31 Å для Be^{2+} и 0,82 Å для Zn^{2+} . Ионы Ca^{2+} и Sr^{2+} не могут входить в состав кварцеподобных твердых растворов β -эвкриптита, а образуют, по всей вероятности, несовместимые кристаллические фазы что и приводит к разрыхлению микроструктуры и росту крупных кристаллов. Правда, ион Ba^{2+} имеет еще больший радиус, равный 1,43 Å, но образование микрокристаллической структуры в барийсодержащих фотоситаллах является следствием высокой светочувствительности исходных стекол, обусловленной повышенной поляризуемостью ионов Ba^{2+} .

В некоторых фотоситаллах при введении повышенных количеств RO, например, 8—9 мол. % MgO , 6—8 мол. % ZnO , а в барийсодержащих фотоситаллах уже при 2 мол. % BaO обнаруживали β -сподумен, выделение которого, по нашему мнению, можно объяснить тем, что из-за образования силикатов или алюмосиликатов двухвалентных металлов не вся Li_2O входит в состав силикатов Li, часть ее расходуется на образование β -сподумена или его кварцеподобных твердых растворов типа «силика K».

Поступило
10 I 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Бережной, А. С. Красников, Н. А. Ерохов, ДАН, 186, № 1, 142 (1969). ² А. И. Бережной, А. С. Красников. Журн. Всесоюз. хим. общ. им. Д. И. Менделеева, 16, № 4, 476 (1971). ³ G. H. Beall, B. R. Karstetter, H. L. Rittler, J. Am. Ceram. Soc., 50, № 4, 181 (1967). ⁴ А. И. Бережной, А. С. Красников, Электронная техника, сер. 14. Материалы (неорганические диэлектрики), в. 9 (25), (53) (1969). ⁵ А. И. Бережной, В. И. Иванова и др., ДАН, 205, № 6, 1335 (1972). ⁶ А. И. Бережной, В. И. Иванова и др., ДАН, 209, № 6 (1973). ⁷ M. J. Buerger, Am. Mineralogist, 39, 7—8, 600 (1954). ⁸ H. G. Winkler, Acta crystallogr., 1, 1, 27 (1948). ⁹ R. Roy, E. F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., 71, 6, 2086 (1949). ¹⁰ W. Schreyer, J. F. Schairer, Zs. Kristallogr., 116, 60 (1961). ¹¹ А. И. Бережной, А. С. Красников, Неорганические материалы 7, 1, 160 (1971).

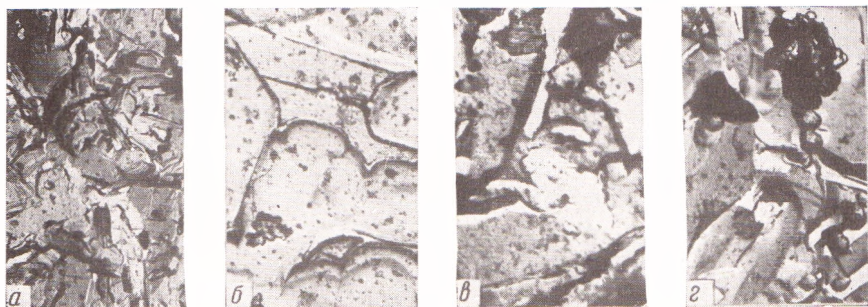


Рис. 1. Электронные фотографии микроstructures кальцийсодержащих фотоситаллов.
а, б, в, г — без СаО и содержащих 1, 2 и 4 мол. % СаО соответственно

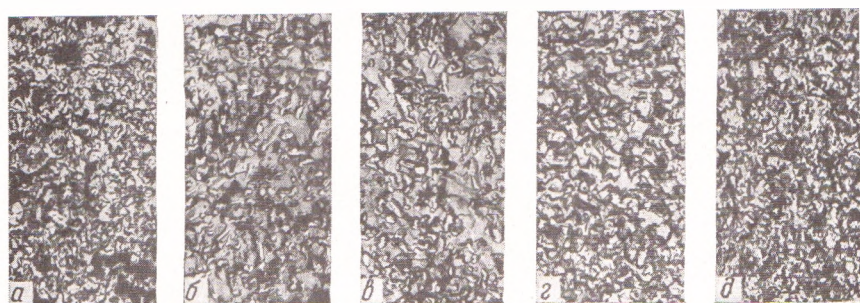


Рис. 2. Электронные фотографии микроstructures цинксодержащих фотоситаллов:
а — г — 7 мол. % ZnO; д — 8 мол. % ZnO

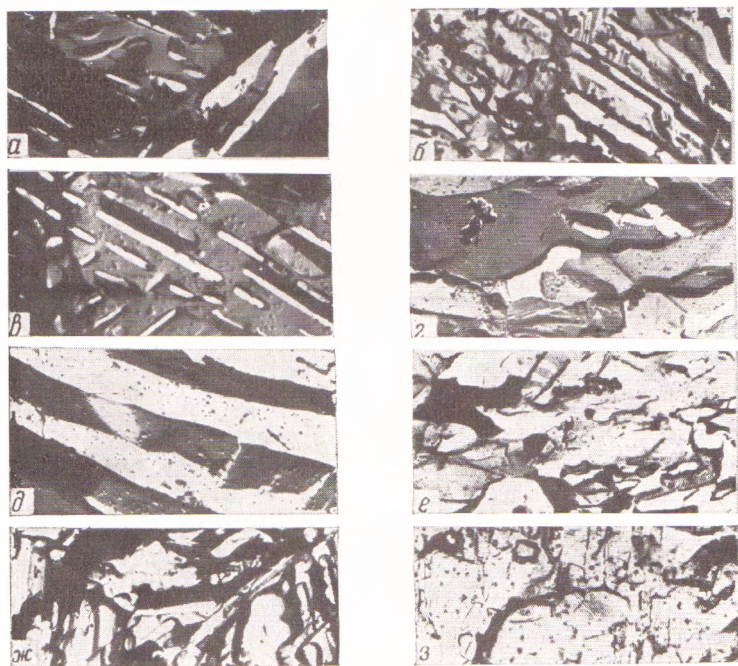


Рис. 3. Электронные фотографии микроstructures продуктов кристаллизации кадмийсодержащих литиевоалюмосиликатных стекол: а — з — 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 и 9 мол. % CdO соответственно