

А. М. ШЕВЯКОВ, Г. И. ЖУРАВЛЕВ, А. П. СИЗОНЕНКО,
А. В. ТРОФИМЕНКО

ИЗУЧЕНИЕ СТЕКОЛ СОСТАВА $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ И.-К. СПЕКТРОСКОПИИ

(Представлено академиком Н. В. Беловым 16 V 1975)

Впервые изучены и.-к. спектры отражения стекол состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ в процессе их термообработки при различных температурах.

Исходным сырьем для синтеза служили горный хрусталь и карбонат лития марки «х.ч.» Стекла варились в платиновом тигле при 1300°C и отжигались при 450° . Анализ стекол показал их соответствие синтезу.

Съемка и.-к. спектров отражения осуществлялась на инфракрасном спектрофотометре ИКС-21 с высокотемпературной приставкой по методике, описанной в работе (1). Интерпретацию полученных и.-к. спектров отражения, в большинстве случаев, производили сопоставлением и.-к. спектров образцов, охлажденных от соответствующей температуры, сравнивая их с литературными (2).

В и.-к. спектре отражения исходного стекла состава дисиликата лития (рис. 1, 7) имеются три основные полосы отражения в областях $1150\text{--}850\text{ см}^{-1}$, $800\text{--}700\text{ см}^{-1}$, $550\text{--}450\text{ см}^{-1}$. Полоса отражения в области $1150\text{--}850\text{ см}^{-1}$ состоит из двух максимумов $1100\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и $980\text{--}900\text{ см}^{-1}$, указывающих на существование в стекле областей, обогащенных и обедненных кремнеземом (2). Появление полос отражения 1185 , 1100 , 1038 , 955 , 925 , 775 , 735 , 615 см^{-1} в спектре нагретого стекла до 550°C , указывает на кристаллизацию (рис. 1, 2). На поверхности образца при 550° в качестве первых фаз кристаллизуются: высококремнеземистый силикат (полоса отражения 1038 см^{-1}), высокощелочные силикаты лития (полосы отражения 955 , 925 см^{-1}) и кремнезем (полосы отражения 1100 , 775 см^{-1}).

Образование дисиликата лития (полоса отражения 1025 см^{-1}), (рис. 1, 4) осуществляется в интервале $600\text{--}900^\circ$ в результате 775 см^{-1} .

Образование дисиликата лития (полоса отражения 1025 см^{-1}) (рис. 1, 4) осуществляется в интервале $600\text{--}900^\circ$ в результате реакции в твердой фазе между первоначально образовавшимися высококремнеземистым и высокощелочными силикатами лития, которая протекает через промежуточный силикат (полоса отражения 1030 см^{-1} , рис. 1, 3). Одновременно кремнезем вступает в реакцию с высокощелочными силикатами лития с образованием силиката, состав которого соответствует $\text{Li}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, где $n > 2$. О том, что протекают эти процессы, свидетельствует исчезновение полос отражения 1100 , 775 см^{-1} , относящихся к кремнезему, полосы 925 см^{-1} — соответствующей высокощелочному силикату, а также появление новой мало интенсивной полосы отражения 1070 см^{-1} (рис. 1, 4).

В и.-к. спектре образца, нагретого до 950° (рис. 1, 5), полоса отражения 1070 см^{-1} увеличивается в интенсивности и смещается к 1075 см^{-1} , а полоса отражения 1025 см^{-1} , уменьшаясь в интенсивности, смещается к 1000 см^{-1} , что указывает на процесс диссоциации дисиликата лития. При 1020° (температура плавления $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ — 1033°) процесс диссоциации идет дальше: обнаруживается увеличение интенсивности полосы отражения 1075 см^{-1} и почти полное исчезновение полосы отражения 1000 см^{-1} (рис. 1, 6).

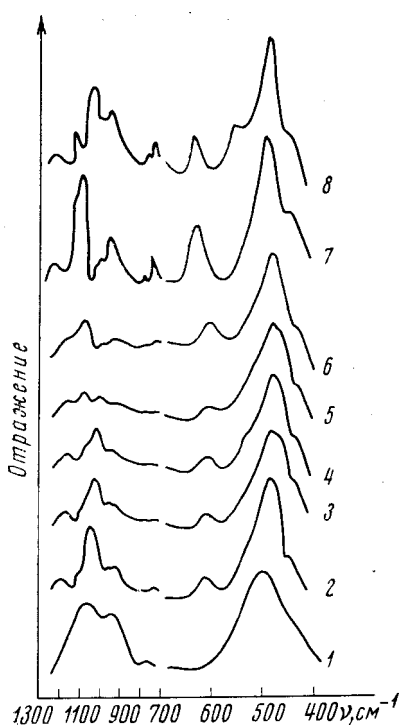


Рис. 1

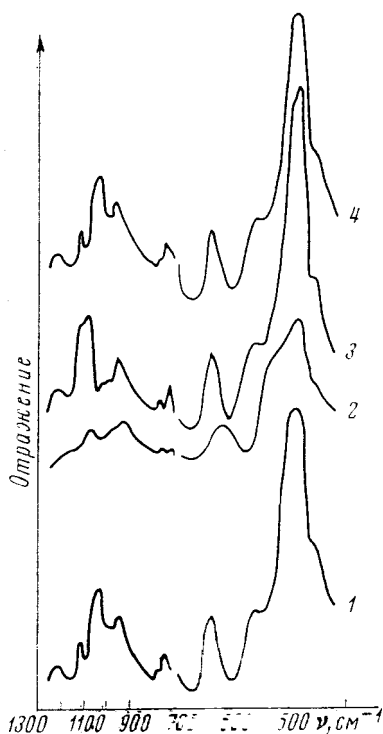


Рис. 2

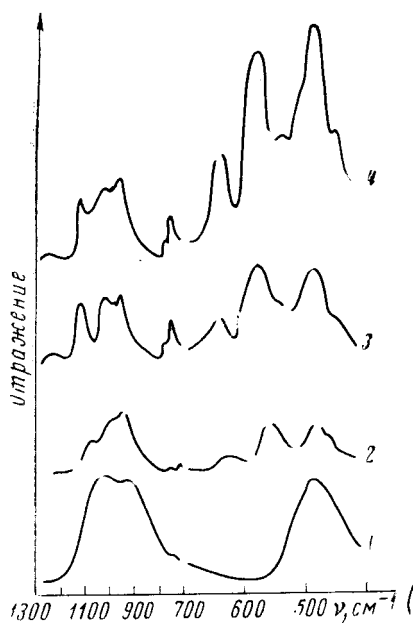


Рис. 3

Рис. 1. И.-к. спектры отражения стекла состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ при различных температурах: 1 – 20°C ; 2 – 550° ; 3 – 800° ; 4 – 900° ; 5 – 950° ; 6 – 1020° ; 7 – 20°C (после охлаждения); 8 – и.-к. спектр внутренних частей охлажденного образца

Рис. 2. И.-к. спектры отражения продуктов кристаллизации стекла состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ при различных температурах: 1 – 20° ; 2 – 1000° ; 3 – 20° (после охлаждения); 4 – и.-к. спектр внутренних частей охлажденного образца

Рис. 3. И.-к. спектры отражения стекла состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, снятые при температурах: 1 – 1250° ; 2 – 1000° ; 3 – 20° (после охлаждения); 4 – и.-к. спектр внутренних частей охлажденного образца

Продукты диссоциации дисиликата лития на поверхности (рис. 1, 7) состоят из кремнезема (полосы отражения $1120, 780\text{ см}^{-1}$), силиката с большим содержанием кремнезема (полоса отражения 1088 см^{-1}) и высокощелочных силикатов лития (полосы отражения $1020, 980, 962\text{ см}^{-1}$).

Внутренние части образцов после термообработки содержат дисиликат лития (полоса отражения 1038 см^{-1}), кремнезем (полосы отражения $1120,$

780 см^{-1}) и высокощелочные силикаты (полосы отражения 995, 962 см^{-1}) (рис. 1, 8). Следовательно, продукты кристаллизации на поверхности и в глубинных частях образцов отличаются по фазовому составу.

Чистый дисиликат лития, без наличия других присутствующих силикатов, в интервале 600–1020° С получить не удалось. В образцах, прошедших термообработку, кроме дисиликата лития содержатся как продукты реакции кремнезема с различными силикатами, так и продукты диссоциации дисиликата лития.

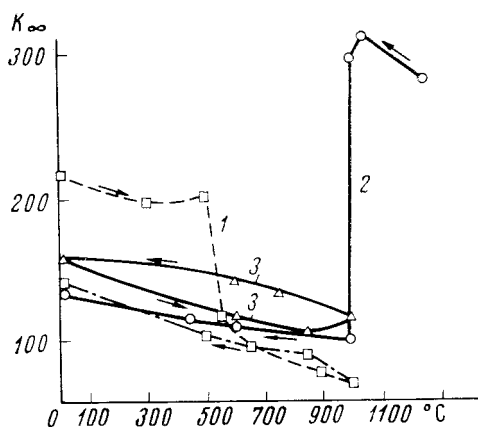


Рис. 4. Зависимость изменения интегральной интенсивности и-к. спектров отражения от температуры: 1 — стекла состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; 2 — расплава стекла состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$; 3 — продуктов кристаллизации стекла состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$

На рис. 2 представлены и-к. спектры отражения продуктов кристаллизации стекла состава дисиликата лития, снятые при различных температурах. Продуктами кристаллизации являются: дисиликат лития (полоса отражения 1038 см^{-1}), высокощелочные силикаты (полосы отражения 995, 962 см^{-1}) и кремнезем (полосы отражения 1120, 780 см^{-1}) (рис. 2, 1).

Нагревание образца до 1000° С (рис. 2, 2) приводит к изменению и-к. спектра (появление полос отражения 1075, 1000 см^{-1}), что вызвано процессом диссоциации дисиликата лития.

В и-к. спектре поверхности охлажденного образца (рис. 2, 3) наблюдаются полосы отражения, относящиеся к силикату с большим содержанием кремнезема (полоса отражения 1088 см^{-1}), высокощелочным силикатом лития (полосы отражения 1020, 980, 962 см^{-1}) и кремнезему (полосы отражения 1120, 780 см^{-1}). Таким образом, диссоциация дисиликата лития при термообработке продуктов кристаллизации также происходит на кремнеземе, высококремнеземистый силикат и высокощелочные силикаты лития.

В процессе нагревания заметных структурных и фазовых изменений внутри закристаллизованного стекла не произошло, так как и-к. спектр отражения внутренних частей образца (рис. 2, 4), аналогичен исходному спектру (рис. 2, 1).

Сопоставление и-к. спектров отражения, полученных от поверхностных (кривая 3) и внутренних частей (кривая 4) охлажденного образца, показывает различие фазового состава кристаллических компонентов этих частей.

Впервые полученные нами и-к. спектры отражения от расплава стекла состава дисиликата лития при 1250° (рис. 3, 1) указывают на существование в расплаве областей с высоким содержанием кремнезема (полоса отражения в области 1050–1000 см^{-1}) и с высоким содержанием окиси лития (полоса отражения в области 950–900 см^{-1}). Таким образом, экспериментально установлено существование микронеоднородности изучаемых стекол уже в самом расплаве.

Одной из причин неоднородности расплава является инконгруэнтное плавление $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, так как при кристаллизации расплава (появление полос отражения 1200, 1080, 980, 770, 730, 620, 550 см^{-1} , рис. 3, 2) образуется не дисиликат лития, а его продукты диссоциации: кремнезем (полосы отражения 1120, 780 см^{-1}) и высокощелочные силикаты (полосы отражения 1020, 980, 962 см^{-1}) (рис. 3, 3). И-к. спектры отражения поверхностных (кривая 3) и внутренних (кривая 4) частей закристаллизованного расплава аналогичны, следовательно фазовый состав продуктов

кристаллизации расплава стекла состава дисиликата лития постоянен по всей толщине образца.

Интересно отметить, что полосы отражения 1225 и 750 см^{-1} , отнесенные авторами ⁽²⁾ к дисиликату лития, присутствуют в и.-к. спектрах различных кристаллических компонентов (даже не содержащих $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$), возникающих в стеклах при соответствующих температурах. Полоса отражения 556 см^{-1} , наблюдаемая в и.-к. спектре отражения продуктов кристаллизации внутренних частей стекла (рис. 2, 1), сохраняется в и.-к. спектре поверхности после термообработки этих кристаллических компонентов (рис. 2, 3) и отсутствует в и.-к. спектре отражения поверхности исходного стекла после нагревания (рис. 1, 7), хотя в обоих случаях на поверхности протекает процесс диссоциации дисиликата лития. В и.-к. спектре продуктов кристаллизации расплава появляются новые полосы отражения 1250 и 580 см^{-1} . Выяснение причин, обуславливающих наличие выше отмеченных полос отражения в и.-к. спектрах продуктов кристаллизации стекол и расплава состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$, требует дальнейшего изучения.

При изучении изменения интегральной интенсивности и.-к. спектров отражения стекол состава дисиликата лития в зависимости от температуры было установлено наличие скачкообразного уменьшения интегральной интенсивности в области температур кристаллизации. Выше и ниже этих температур интегральная интенсивность изменяется плавно (рис. 4).

Плавное изменение интегральной интенсивности и.-к. спектров отражения согласуется с плавным изменением свойств (к.т.р., электропроводности, удельного объема) стекла и его продуктов кристаллизации, так как в этих областях температур нет фазового изменения. Скачкообразное изменение интегральной интенсивности в области $500\text{--}550^\circ$ при нагревании стекла до 1020° (рис. 4, 1) и в области $1030\text{--}980^\circ$ в случае охлаждения расплава от 1250° до 20° (рис. 4, 2), обусловлено процессом кристаллизации, в этот момент происходит и резкое изменение свойств стекла.

Исследованием электропроводности стекол состава $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ установлено, что при кристаллизации электропроводность резко уменьшается и на 7—8 порядков ниже стеклообразных образцов того же состава ⁽³⁾. Кристаллизация этих стекол сопровождается уменьшением коэффициента термического расширения ⁽⁴⁾. Таким же образом происходит изменение объема тела в зависимости от температуры при кристаллизации стекол ⁽⁵⁾.

Иначе происходит изменение интегральной интенсивности и.-к. спектров отражения продуктов кристаллизации стекла состава дисиликата лития в процессе термообработки. Наблюдается несовпадение изменения интегральной интенсивности при нагревании и охлаждении образца. На графике (рис. 4, 3) образуется петля гистерезиса изменения интегральной интенсивности. Очевидно, аналогично происходит изменение свойств продуктов кристаллизации при их нагревании и охлаждении.

Таким образом, методом высокотемпературной и.-к. спектроскопии изучен процесс, протекающий в стеклах непосредственно при их нагревании, получена информация о расплаве стекол и о процессе перехода расплав — твердая фаза. Изменение и.-к. спектров изученных стекол сопоставлено с изменением некоторых свойств.

И.-к. спектры отражения стекол изученной системы при соответствующих температурах представляют собой эталоны для изучения стекол более сложных составов в процессе их термической обработки.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступило
22 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. П. Сизоненко, Канд. дисс., Л., 1972. ² А. Г. Власов, А. Ф. Позубенков и др., Инфракрасные спектры щелочных силикатов, М., «Химия», 1970. ³ О. В. Мазурин, В. А. Цезомский, Тр. ЛТИ им. Ленсовета, в. 59, (1961). ⁴ С. К. Дуброво, Стеклообразные силикаты лития, их свойства и область применения, М.—Л., «Наука», 1964. ⁵ А. А. Аппен, Химия стекла, М., «Химия», 1974.