

В. А. ФЛОРИНСКАЯ

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ СЛОЖНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ ДО И ПОСЛЕ ТЕПЛОВОЙ ОБРАБОТКИ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 10 IV 1953)

В нашей предыдущей статье ⁽¹⁾ были изложены методика и результаты исследования спектров отражения двухкомпонентных свинцово-силикатных стекол в инфракрасной области до тепловой обработки и после их кристаллизации, последовавшей в результате тепловой обработки. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования отра-

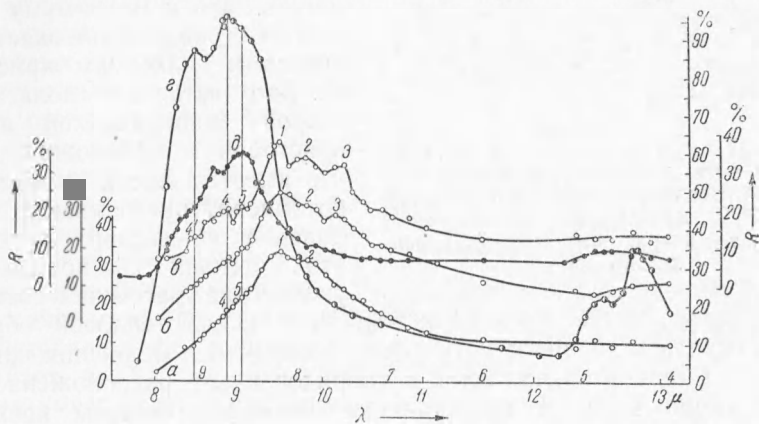


Рис. 1. *а* — исходное горшковое стекло; *б* — гретое при 495° в течение 19 суток; *в* — гретое при 620° в течение 10 суток; *г* — низкотемпературный кристаллический кварц, вырезанный параллельно оси; *д* — порошкообразный низкотемпературный кристобалит

жения оптических стекол, подвергавшихся длительной тепловой обработке при постоянных температурах в области отжига, выше и значительно ниже нее. Описание технологии отжига этих стекол и данные об изменении других их свойств (показателя преломления, дисперсии, удельной рефракции, плотности, поглощения в ультрафиолетовой области и двойного лучепреломления) изложены в статьях ^(2, 3).

Результаты измерения отражения в инфракрасной области. На рис. 1 представлено отражение среднего оптического флинта Ф-1 в области первой (8—12 μ) и второй (12—13 μ) основных полос поглощения стекла в инфракрасной области, кварца и кристобалита. У всех стекол Ф-1 и стекло, описываемых ниже, вторая основная полоса поглощения до тепловой обработки методом отражения не обнаруживается, в то время как в спектре пропускания тех же стекол ⁽⁴⁾ она отчетливо проявляется. Главный максимум первой основной полосы отражения Ф-1 раздвоен на два, лежащих при $\lambda = 9,5$ и $9,8 \mu$. При тепловой обработке происходит усиление этих максимумов и появляется еще третий максимум при $\lambda = 10,1$ — $10,2 \mu$. Все максимумы стекла, гре-

того при 495°, несколько слабее, чем гретого при 620°. Кроме того, на кривых гретых стекол появились максимумы 4, 4' и 5, лежащие при длинах волн, точно отвечающих положениям главного (4) и побочно-го (4') максимумов селективного отражения низкотемпературного кристаллического кварца (α -кварца) и положению главного максимума кристобалита (β) и высокотемпературного (β) кварца (5). Наличие этих максимумов, характерных для определенных кристаллических решеток кремнезема (5), свидетельствует о том, что в этих стеклах имеются зоны свободного кремнезема с упорядоченным расположением атомов и притом в виде двух модификаций кремнезема: либо α - и β -кварца, либо α -кварца и кристобалита. Сильное расширение максимума 4 в сторону коротких длин волн, где располагается второй побочный максимум кристобалита, заставляет предполагать, что к максимуму 4 с короткой стороны примыкает неразрешенный максимум кристобалита. Это заставляет полагать, что второй модификацией является кристобалит. Возможно, однако, что имеется еще и примесь высокотемпературного кварца. Исследование релеевского рассеяния в этих стеклах (6) показало, что увеличение рассеяния составляет,

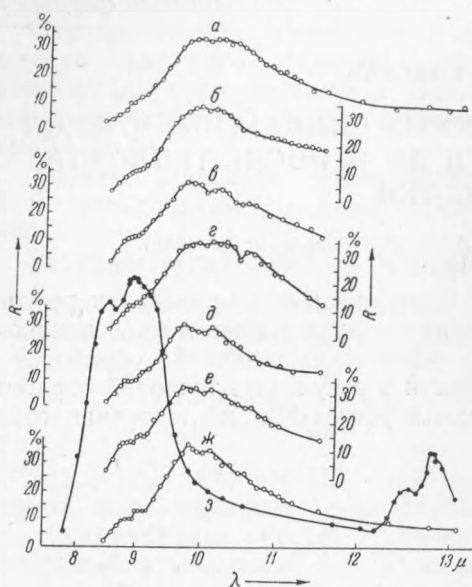


Рис. 2. *a* — до тепловой обработки; *б* — *ж* — после тепловой обработки: *б* — при 325°, *в* — 380°, *г* — 400°, *д* — 420°, *е* — 448°, *ж* — 472°; *з* — кварц, вырезанный параллельно оси

соответственно, всего лишь 1 и 5%, т. е. после тепловой обработки образцы остались хорошим оптическим стеклом без малейших признаков зарухания. Следовательно, зоны с упорядоченным расположением атомов достаточно малы и представляют собой кристаллиты кремнезема двух типов: кристаллиты α - и β -кварца или кристаллиты α -кварца и низкотемпературного кристобалита. Наличие в спектре пропускания исходного стекла полосы поглощения у 13 μ указывает на то, что уже в исходном стекле кристаллиты кремнезема существовали (7). Тепловая обработка приводит, повидимому, к росту размеров и числа этих кристаллитов, вследствие чего их существование в стекле начинает отчетливо проявляться и в спектрах отражения, и обработка может приводить также к полиморфным превращениям. В широком интервале температур имеет место сосуществование двух, а возможно, и более типов кристаллитов кремнезема.

Максимумы 2 и 3 наблюдаются также и у более тяжелых оптических флинтов, а также у закристаллизованного двухкомпонентного свинцового стекла с 35% PbO. Повидимому, они обусловлены какими-то связями, характерными для силикатов свинца, и указывают на существование в стекле кристаллитов силикатов свинца.

На рис. 2 представлено отражение тяжелого оптического флинта ТФ-3 до тепловой обработки и после тепловой обработки в течение 52 суток при температурах в интервале 325—472°, который включает как область примерно на 50° выше температуры производственного отжига, так и ниже его на 100°. Изменение релеевского рассеяния у образца, гретого при самой высокой температуре составляет всего лишь +2,5%. Сравнение кривых *a* — *ж* показывает, что у всех кривых главный макси-

мум раздвоен на два максимума. У исходного стекла и стекол, гретых при наиболее низких температурах, эти максимумы сильно размыты. По мере повышения температуры тепловой обработки эти максимумы сужаются и при 472° становятся наиболее узкими. Их положение точно соответствует положению максимумов 2 и 3 флинта Ф-1 и двум максимумам закристаллизованного двухкомпонентного стекла с 35% PbO. Следовательно, они относятся к тем же атомным связям, что и в стекле Ф-1. У ряда гретых стекол на кривых отражения наблюдается еще слабый максимум при $\lambda = 10,6 \mu$. Наиболее отчетливо он выступает на кривых стекол, гретых при 380 и 400° . Этот максимум отвечает главному максимуму отражения метасиликата свинца. В области $\lambda = 9 \mu$ на кривой исходного стекла наблюдается перегиб кривых. На кривых стекол, гретых при 325 и 380° , в этой области отчетливо обнаружилась площадка; у кривых стекол, гретых при 400 и 420° , начинается распадение этой площадки на две, причем верхняя площадка очень слабо намечена, а у кривых стекол, гретых при более высоких температурах, отчетливо выявились две площадки, положение которых опять отвечает положению главных максимумов α -кварца, с одной стороны, и β -кварца и кристобалита, с другой. Это указывает на то, что и в этих стеклах имеет место сосуществование по крайней мере двух (возможно, и более) типов кристаллитов кремнезема. Тепловая обработка приводит к дальнейшему упорядочиванию периферии этих кристаллитов (8) и тем самым к росту зон с правильным расположением атомов. Вследствие этого одна размытая площадка, наблюдаемая при низких температурах, которая отвечала как частотам вполне упорядоченных зон кристаллитов, так и их искаженной периферии, по мере повышения температуры тепловой обработки (что ведет к ускорению процессов) сужается и распадается на две резко очерченные площадки, положение которых отвечает максимумам селективного отражения определенных кристаллических решеток.

На рис. 3, *a* — *e* представлено отражение еще более тяжелого флинта ТФ-5. Изменение релеевского рассеяния составляет после обработки всего лишь несколько процентов. Так, при температурах 472 и 495° оно равно $3-4\%$, т. е. после отжига образцы продолжают оставаться полноценным стеклом без признаков зарухания. Если же детально сравнить все кривые *a* — *e* между собой, то видно, что максимумы и минимумы на кривой зарухшего двухкомпонентного стекла обнаруживаются и у всех гретых стекол. При понижении температуры отжига эти максимумы становятся слабее. Некоторые из этих максимумов обнаруживаются даже у исходного стекла.

Это указывает на то, что связи, характерные для кристаллических соединений, выпавших в двухкомпонентном стекле с 35% PbO, присущи и оптическому флинту с тем же содержанием PbO, т. е. и в нем имеются

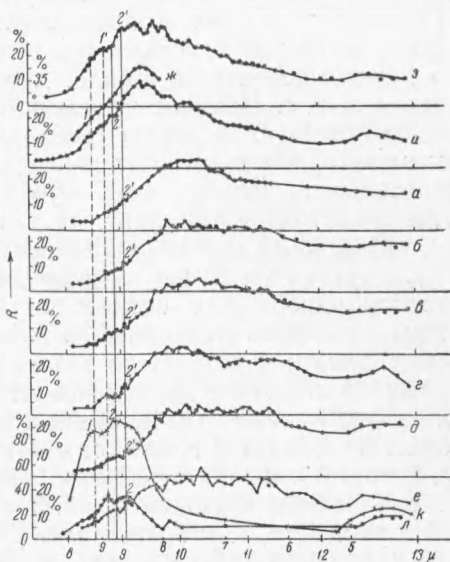


Рис. 3. *a* — исходное стекло ТФ-5; *б* — гретое 70 суток при 448° ; *в* — гретое 52 суток при 495° ; *г* — гретое около 10 суток при 620° ; *д* — гретое около 10 суток при 870° ; *е* — закристаллизованный при 870° двухкомпонентный флинт с 35% PbO; *ж* — исходное стекло К-8; *з* — гретое 10 суток при 620° ; *и* — гретое 5 лет при 330° ; *к* — кварц; *л* — кристобалит

кристаллиты тех же соединений (кристаллиты двух модификаций кремнезема и кристаллиты свинцовых силикатов). На наличие кристаллитов кремнезема указывают опять тонкие максимумы, лежащие при длинах волн, отвечающих селективному отражению определенных кристаллических модификаций кремнезема. Большое разнообразие этих атомных групп и связей объясняет большую протяженность полос селективного отражения у тяжелых оптических флинтот. Тепловая обработка приводит к росту размеров кристаллитов и при подходящих условиях, как в случае двухкомпонентного стекла, доводит их размер до кристаллов в зарухшем стекле. Наличие небольшого количества ионов щелочных металлов препятствует слиянию соседних кристаллитов при их росте и тем самым затормаживает рост последних. Кристаллиты достигают каких-то предельных размеров, после чего их дальнейший рост прекращается. Этим объясняется тот факт, что из двух стекол, отличающихся только тем, что одно из них содержит небольшое количество щелочи (кривые g и d), двухкомпонентное стекло зарухло, а трехкомпонентное стекло осталось однородным оптическим флинтот. Необычайно точное соответствие спектров этих стекол в то же время указывает на то, что в оптическом флинтоте в результате тепловой обработки общее число упорядоченных атомов стало достаточно велико, иначе спектр был бы размыт, но эти упорядоченные группы находятся в мелкодисперсном состоянии. Этот результат находится в полном соответствии с результатом Д. О. Левина (⁶), который показал, что небольшие добавки щелочи к свинцово-силикатным стеклам резко уменьшают релеевское рассеяние последних.

На рис. 3, $ж$, $з$, $и$ представлено отражение среднего оптического крона К-8. У обоих гретых стекол в области 12—13 μ обнаруживается вторая полоса. Измерение релеевского рассеяния у стекла, гретого 5 лет, показало, что с точностью $\pm 1\%$ изменений не обнаружено. Сравнение кривых между собой и сопоставление их с кривыми отражения кристаллических модификаций показывает, что в стекле, гретом при 620°, имеются хорошо выявленные зоны кристобалита (налицо главный и побочный максимумы) и следы кварца или тридимита, что решить трудно, так как главные максимумы этих модификаций близки, а побочные максимумы не выявлены. У образца, гретого при 330°, имеются зоны кристобалита и зона более низкотемпературной модификации, которая является преобладающей в этом образце. Этой модификацией, повидимому, будет кварц. Время тепловой обработки было достаточно, чтобы часть высокотемпературной модификации кремнезема успела перейти в низкотемпературную модификацию. Остальные максимумы расшифровать трудно из-за сложности стекол.

Из приведенного материала следует, что по кривым отражения можно не только установить наличие кристаллитов кремнезема и других силикатов в стекле, но в некоторых случаях и определить тип их решетки. У некоторых силикатных стекол в широком интервале температур наблюдается сосуществование кристаллитов разных модификаций кремнезема. Тип решетки кристаллитов определяется составом стекла и всем предшествующим тепловым прошлым, начиная с варки стекла и кончая его отжигом.

Поступило
10 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Флоринская, ДАН, 89, № 2 (1953). ² В. А. Флоринская, ЖТФ, 10, в. 19, 1582 (1940); Тр. ГОИ, 19, в. 131 (1950). ³ В. А. Флоринская, ДАН, 61, № 6 (1948). ⁴ В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, ДАН, 89, № 1 (1953). ⁵ В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, ДАН, 91, № 1 (1953). ⁶ Д. О. Левин, Исследование релеевского рассеяния в оптических стеклах, Кандид. диссерт., Л., 1951. ⁷ Я. И. Герловин, ДАН, 38, № 4 (1943). ⁸ Е. А. Порай-Кошиц, ДАН, 36, № 9 (1942); ЖОХ, 12, 196 (1942); О стеклообразном состоянии, Диссерт., Казань, 1942.