

В. А. ФЛОРИНСКАЯ и Р. С. ПЕЧЕНКИНА

СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ И ПРОПУСКАНИЯ КАЛИЕВО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

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

Введение. В наших предыдущих статьях (¹⁻³) были изложены методика и результаты исследования спектров пропускания и отражения свинцово-силикатных стекол в инфракрасной области до тепловой обработки и после длительного их выдерживания при постоянных температурах. В настоящем сообщении излагаются результаты исследования спектров пропускания двухкомпонентных калиево-силикатных стекол с переменным содержанием окиси калия от 15 до 35 мол. % и результаты исследования спектров отражения некоторых из этих стекол до отжига и после их длительной тепловой обработки.

Особенностью калиевых стекол является то, что при большом содержании щелочи (27% и выше) стекла гигроскопичны. Поэтому для большей надежности результатов, независимо от состава стекла, при изготовлении образцов, предназначенных для измерения отражения, во время распиловки, шлифовки и полировки в качестве смазывающей жидкости употреблялась не вода, а керосин. Образцы сохранялись в эксикаторах залитыми в парафин. Для избежания влияния поверхностных пленок непосредственно перед измерением поверхность образца освежалась полировкой крокусом с керосином. Измерение пропускания производилось на тонких пленках толщиной в несколько микрон, вытянутых из расплава. Во избежание влияния помутнения пленок, происходящего с течением времени, измерение пропускания производилось немедленно после изготовления пленки.

Результаты измерения пропускания и отражения калиево-силикатных стекол. На рис. 1 представлено пропускание пленок в области первой (8—12 μ) и второй (12—13 μ) основных инфракрасных полос поглощения силикатного стекла. По оси абсцисс отложена длина волны, по оси ординат — пропускание пленок в процентах, измеренное на спектрофотометре Бекмана. Кривые *a*, *b*, *v*, *g*, *d*, *e*, *ж* относятся, соответственно, к стеклам с 15, 18, 20, 23, 27, 30, 33,33 мол. % K_2O . Пропускание стекол с 35% K_2O не удалось измерить, так как пленки через 10—20 мин. после их изготовления растворялись.

Сопоставление всех кривых рис. 1 показывает, что у всех стекол имеется у 9—10 μ полоса поглощения, соответствующая одному из активных колебаний атомов в тетраэдре SiO_4 , и полоса у 13 μ , соответствующая одному из неактивных колебаний атомов в тетраэдре, а именно пульсации тетраэдра SiO_4 . Первая полоса поглощения при изменении состава с 15 до 33,33% смещается в сторону длинных волн с 9,4 до 10 μ .

Это смещение свидетельствует об уменьшении степени полимеризации тетраэдров SiO_4 при увеличении содержания металлических ионов. При этом вторая полоса поглощения также смещается с 12,95 до 13,3 μ и

значительно ослабевает при приближении стекла к составу бисиликата калия $K_2O : SiO_2 = 1 : 2$. Наличие этой полосы у всех исследованных стекол указывает на существование в них правильных замкнутых колец (⁴⁻⁵) из тетраэдров SiO_4 , т. е. зон с упорядоченным расположением атомов кристаллитов. Увеличение содержания металлических ионов приводит к ослаблению кольцевания тетраэдров.

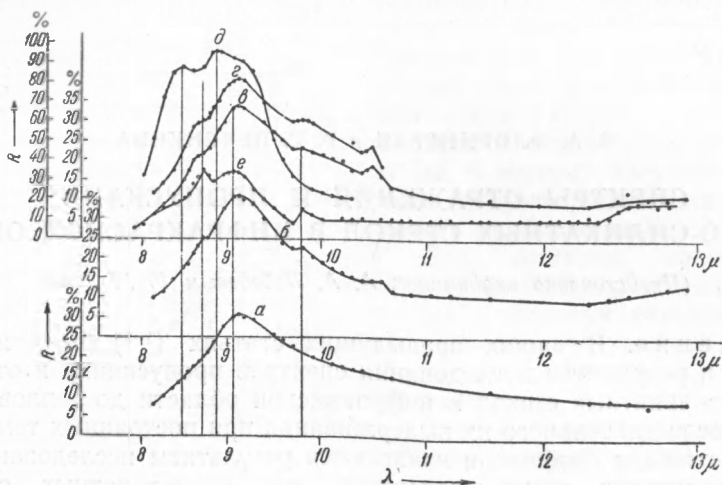


Рис. 1

В спектре пропускания стекол с высоким содержанием щелочи, кроме указанных полос, наблюдаются еще полосы с максимумами при $\lambda = 3,3-3,4; 4,3; 5,8-6,0; 7,3 \mu$. При увеличении содержания K_2O эти полосы значительно усиливаются. Их существование в спектрах стекол, повидимому, обязано своим происхождением гигроскопичности этих стекол.

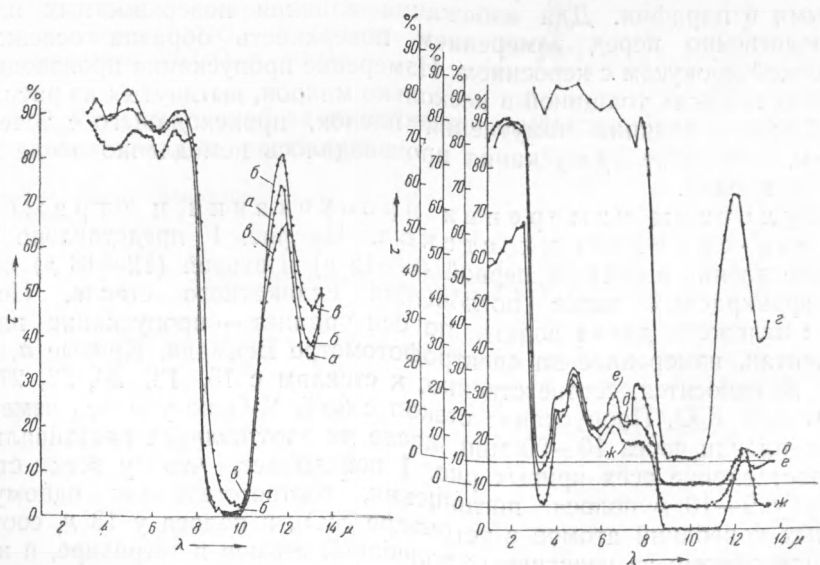


Рис. 2

На рис. 2 представлено отражение калиево-силикатных стекол с 20% K_2O в той же спектральной области после длительного выдержки

вания стекол при 620° . По оси абсцисс отложена длина волны, по оси ординат — отношение энергии, отраженной от поверхности стекла, к энергии, отраженной от алюминиевого зеркала. Кривая *a* относится к стеклу, гретому 200 час. Эта кривая совершенно не отличается от кривой исходного негретого стекла. Кривая *b* относится к стеклу, гретому 300 час.; кривые *в*, *г* — к стеклам, грым 900 час. Две кривые для 900 час. приведены в качестве доказательства полной повторяемости результатов измерения. На кривой *д* представлено отражение низкотемпературного кристаллического кварца и на кривой *e* — низкотемпературного порошкообразного кристобалита.

Из сопоставления всех кривых следует, что до тепловой обработки вторая полоса поглощения, лежащая у 13μ и установленная методом пропускания, методом измерения отражения не обнаруживается. После длительной тепловой обработки в области 13μ наблюдается слабая вторая полоса отражения. Это указывает на рост при тепловой обработке

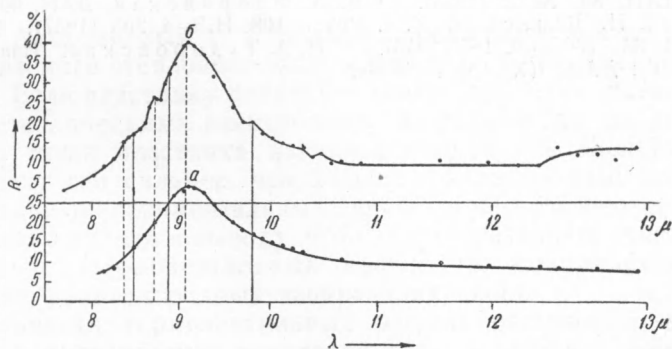


Рис. 3

зон с упорядоченным расположением атомов. На кривой отражения в области первой полосы появляется ряд максимумов, которые по своему положению точно соответствуют максимумам селективного отражения кристобалита. Это указывает на то, что во всех стеклах как исходных, так и грым имеются кристаллиты кремнезема и притом в виде кристобалита. Тепловая обработка приводит к росту этих кристаллитов.

На рис. 3 показано отражение калиево-силикатного стекла с 15% K_2O . Кривая *a* относится к стеклу, гретому 300 час. при 620° . Эта кривая отражения не отличается от кривой исходного стекла. Кривая *b* относится к стеклу, гретому 900 час. при 620° . Вертикальными пунктирными линиями указано положение максимумов кристобалита, сплошными линиями — положение максимумов кварца. Из сопоставления этих кривых видно, что при длительной тепловой обработке на кривой отражения в области первой полосы опять появляется ряд тонких максимумов, положение которых соответствует максимумам селективного отражения кристобалита. После длительной тепловой обработки появляется у 13μ также и вторая полоса, которая у исходного стекла методом отражения не обнаруживалась. Это опять указывает на то, что в стекле с 15% K_2O имеются кристаллиты кристобалита, размеры которых увеличиваются при тепловой обработке.

Тот факт, что у калиевого стекла с 20% K_2O кривая для 300 час. отличается от кривой для исходного стекла, а у стекла с 15% K_2O кривые исходного стекла и грым 300 час. при 620° совпадают, указывает на то, что рост кристаллитов во времени у стекла с 15% K_2O происходит медленнее, чем у стекла с 20% K_2O . Этого и следовало ожидать, так как

стекло с 15% K_2O является значительно более вязким, чем стекло с 20% K_2O .

Полученные результаты полностью совпадают с результатами Н. А. Тудоровской⁽⁶⁾, которая по изменению показателя преломления этих стекол также установила наличие в них кристобалита и рост кристобалитного эффекта после длительной тепловой обработки при 620°.

Из приведенных результатов следует, что по спектрам отражения и пропускания стекол в инфракрасной области можно не только установить в стекле наличие кристаллитов, но также в некоторых случаях определить тип их кристаллической решетки и изменение их количества в стекле.

Поступило
10 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Флоринская, Р. С. Печенкина, ДАН, 89, № 1 (1953). ² В. А. Флоринская, ДАН, 89, № 2 (1953). ³ В. А. Флоринская, ДАН, 90, № 6 (1953). ⁴ F. Matossi, H. Bluschke, Z. f. Phys., 108, H.3—4, 295 (1937). ⁵ Я. И. Герловин, ДАН, 38, № 5—6, 186 (1943). ⁶ Н. А. Тудоровская, Изв. АН СССР, ОТН, 107 (1938); ДАН, I(X), № 1 (1936).