

УДК 666.01

С.Е.БАРАНЦЕВА, канд.техн.наук,  
О.Н.БЕСКАРАЕВА, Е.М.КУРПАН,  
канд.техн.наук (БТИ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
В СИСТЕМЕ  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CdO}$**

Развитие электроники, радиотехники и приборостроения требует создания и получения новых материалов с широким диапазоном специфических свойств, к которым относятся диэлектрические характеристики, особенно при работе на сверхвысоких частотах.

К настоящему времени проведено большое количество исследований в

различных системах, позволивших получить стеклокристаллические материалы с определенными диэлектрическими свойствами. Так, получены ситаллы в сподуменово́й, кордиеритовой, цельзиановой и других системах [1]. Неорганические диэлектрики широко используются в радиотехнических устройствах СВЧ-диапазона, дальнейшее развитие которых идет в направлении повышения мощности при одновременной миниатюризации, частот, а иногда и температур [1].

Для исследования возможности получения стеклокристаллического материала с заданными диэлектрическими свойствами нами была выбрана система  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CdO}$ . Выбор ее обоснован необходимостью формирования в проектируемом материале титансодержащих фаз (титанатов кадмия, циркония, рутила), обуславливающих диэлектрические параметры ситалла, и получения материала с невысоким коэффициентом линейного термического расширения, повышенными механическими свойствами. Кроме того, система  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CdO}$  мало изучена. В перспективе с учетом тугоплавкости исходной тройной системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$  нами предполагается ее модификация и другими оксидами (кроме  $\text{CdO}$ ). Они позволят улучшить технологические свойства экспериментальных стекол без ущерба для диэлектрических и термомеханических свойств стеклокристаллических материалов. Оксид кадмия представляет значительный интерес в связи с тем, что используется в легкоплавких системах [2], для получения ситаллов, поглощающих нейтроны [3], для ниобатных стекол с содержанием 9–14 мол.дол.%  $\text{CdO}$  с высокими значениями диэлектрической проницаемости и малыми потерями. Фазовый состав ситаллов на их основе представлен ниобатами и титанатами кадмия [3].

Известны кадмийсодержащие стекла с низким или средним коэффициентом линейного термического расширения (от  $10 \cdot 10^{-7}$  до  $20 \cdot 10^{-7} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ). В них количество  $\text{CdO}$  составляет 1–15 мол.дол.% [4]. Имеются сведения о том, что  $\text{CdO}$  увеличивает диэлектрическую проницаемость в случае замещения  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  [2].

В результате анализа известных систем, на основе которых получены ситалловые диэлектрики, установлена необходимость синтеза материалов именно в титансодержащих системах [1, 3, 5, 6]. Все титанаты щелочноземельных металлов второй группы обладают сегнетоэлектрическими свойствами, имеют повышенную или высокую диэлектрическую проницаемость. Титанаты  $\text{Ca}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ba}$  обладают структурой типа минерала перовскита ( $\text{CaTiO}_3$ ) и кристаллизуются в кубической системе [7–9]. Ион  $\text{Ti}^{4+}$  может быть заменен  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Почти все указанные титанаты способны образовывать между собой твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью [8, 9]. Чаще всего титанаты  $\text{Mg}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Pb}$  используются не в виде чистых соединений, а в виде твердых растворов.

Диоксид циркония находит широкое применение в стекольной промышленности, так как улучшает прочностные и термические свойства [7, 10, 11], в производстве эмалей, глазурей [12], огнеупорной керамики [7, 10]. Исходная система  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$  дополнялась оксидом кадмия в количестве 5–20 мол.дол.%. Условия спекания в газопламенной печи оставались постоянными: температура 1570–1580  $^\circ\text{C}$  при соблюдении окислительной среды. Шихты составлялись с шагом варьирования содержания оксидов 5 мол.дол. %.

Результаты исследования введения оксида  $\text{Cd}$  в составы системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$  в количествах от 5 до 20 мол.дол.% позволили заключить:

5 мол.дол. % CdO не вносят изменений в визуальный характер структуры продуктов спекания;

введение 10 мол.дол. % CdO вызывает в продуктах спекания появление некоторого количества стекловидной фазы, что приводит к формированию плотного камневидного спека;

последующее увеличение количества CdO до 15 мол.дол. % вызывает образование стекловидной фазы и появление области остеклованных спеков с приблизительно равным соотношением кристаллической и стеклообразной фаз. Значительное отличие от вышеуказанных имеет сечение системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CdO}$  с содержанием 20 мол.дол. % CdO (рис. 1). Здесь область стеклообразования расположена в пределах компонентов:  $\text{SiO}_2$  — 30–55 мол.дол. %;  $\text{TiO}_2$  — 10–40;  $\text{ZrO}_2$  — 5–20 мол.дол. %.

По полученным данным можно предположить, что в исследуемой системе CdO приводит к интенсификации процесса спекания и даже к стеклообразованию, обуславливая появление области стекол, легко и объемно кристаллизующихся уже в процессе выработки.

Дальнейшее повышение количества CdO в исследуемой системе не является рациональным вследствие его дефицитности.

С целью улучшения технологических свойств на основании данных о легкоплавких системах  $\text{CdO--TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdO--ZrO}_2\text{--B}_2\text{O}_3$  [2] модифицировали систему  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CdO}$  2,5 и 5,0 мол.дол. %  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Условия эксперимента оставались постоянными. Анализ полученных данных показал, что введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  не расширяет области стеклообразования.

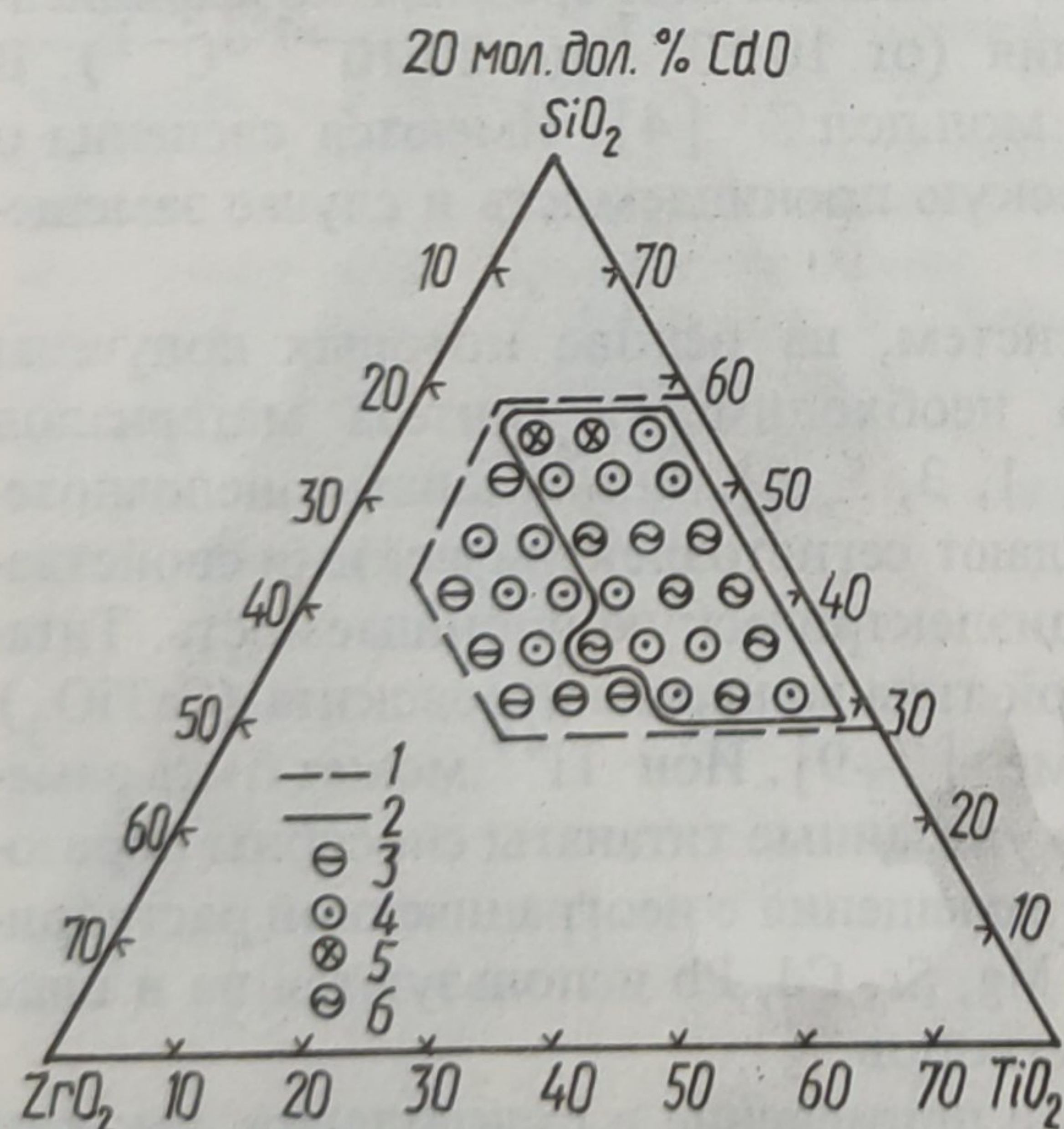


Рис. 1. Стеклообразование в системе  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CdO}$ :

- 1 — граница области исследуемых стекол;
- 2 — граница области стеклообразования;
- 3 — спек с незначительным количеством стеклофазы;
- 4 — остеклованный спек;
- 5 — стекло с непроваром;
- 6 — стекло с опалесценцией.

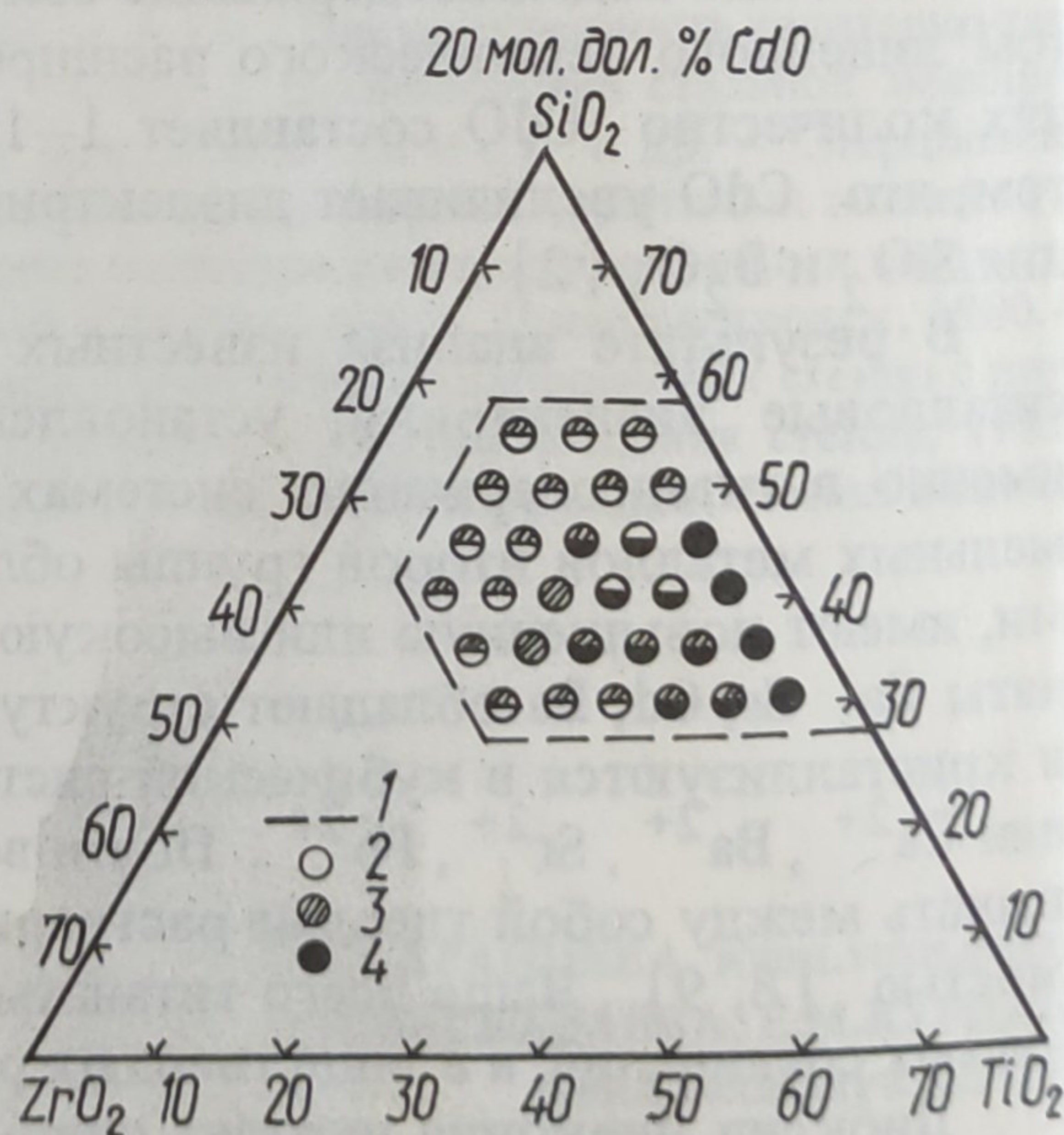


Рис. 2. Рентгенофазовое исследование системы  $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CdO}$ :

- 1 — граница области исследуемых стекол;
- 2 —  $\text{ZrSiO}_4$ ;
- 3 —  $\text{ZrTiO}_4$ ;
- 4 — рутил.

По-видимому, CdO подавляет действие  $B_2O_3$  как стеклообразователя. Это четко прослеживается на сечении с 5 мол.дол. %  $B_2O_3$ .

Для сечения системы  $SiO_2-TiO_2-ZrO_2-CdO$  с 20 мол.дол. % CdO нами проведено изучение фазообразования в продуктах спекания методом РФА (рис. 2).

По результатам качественного рентгенофазового анализа в образцах спеков исследуемых составов системы  $SiO_2-TiO_2-ZrO_2-CdO$  однозначно идентифицируются следующие кристаллические фазы: титанат циркония  $ZrTiO_4$ , рутил, циркон, а также  $SiO_2$  в форме  $\alpha$ -кварца и кристобалита [13].

В значительной степени активному минералообразованию способствует  $TiO_2$ . Усиление интенсивностей рентгеновских максимумов по мере роста в составах содержания  $TiO_2$  свидетельствует об ускорении процесса формирования титан- и кремнийсодержащих фаз. Количественное соотношение и число фаз в зависимости от состава значительно изменяются, о чем свидетельствует перераспределение интенсивностей основных дифракционных максимумов или полное исчезновение рефлексов некоторых фаз на дифрактограммах.

Целесообразно было проследить за изменением в зависимости от состава количества титансодержащих фаз  $ZrTiO_4$  и  $TiO_2$ , имеющих повышенные диэлектрические свойства.

Нами установлено, что при постоянном содержании  $SiO_2$  с возрастанием в составах  $TiO_2$  при одновременном снижении  $ZrO_2$ , т.е. в процессе приближения составов к вершине треугольника  $TiO_2$ , для каждой концентрации  $SiO_2$  наблюдается следующее: при невысоких концентрациях  $TiO_2$  — преимущественное формирование  $ZrSiO_4$  наряду с  $ZrTiO_4$ . По мере возрастания содержания  $TiO_2$  превалирующими фазами становятся  $ZrTiO_4$  и  $TiO_2$ ; при дальнейшем последовательном замещении  $ZrO_2$  на  $TiO_2$  идентифицируется в основном рутил  $TiO_2$ ; при этом  $ZrTiO_4$  практически исчезает.

Наиболее активное формирование обеих титансодержащих фаз отмечается для составов с минимальным содержанием  $SiO_2$  (30–35 мол.дол. %) (см. рис. 2). В качестве сопутствующих фаз идентифицируются бадделлит,  $SiO_2$  в форме кристобалита и  $\alpha$ -кварца.

Следует отметить, что, несмотря на увеличение содержания в составах спеков CdO от 5 до 20 мол.дол. %, образования самостоятельных его соединений с  $TiO_2$  не установлено. Поэтому представляло интерес исследовать влияние CdO на образование титансодержащих фаз. Как показали результаты РФА (см. рис. 2), оксид кадмия оказывает существенное стимулирующее влияние на образование  $TiO_2$  и  $ZrTiO_4$ , увеличивая интенсивность дифракционных максимумов этих фаз. Характер зависимости идентичен для  $ZrTiO_4$  и рутила.

Очевидно, CdO входит в структурную сетку стекла, связывая  $SiO_2$ , что и способствует более полной кристаллизации титансодержащих фаз.

Введение 2,5 мол.дол. %  $B_2O_3$  практически не влияет на формирование титансодержащих фаз, а при 5 мол.дол. %  $B_2O_3$  наблюдается существенное возрастание интенсивности максимумов  $ZrTiO_4$  и  $TiO_2$ .

Дальнейшие исследования будут проводиться в направлении доработки оптимальной области исследованных материалов и получения на ее основе стеклокристаллического диэлектрика с заданным комплексом свойств. Возможно, синтез конечного продукта будет осуществлен методом термомеханической технологии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. М а ш к о в и ч М.Д. Электрические свойства неорганических диэлектриков в диапазоне СВЧ. – М., 1969, с. 93–198.
2. П а в л у ш к и н Н.М., Ж у р а в л е в А.К. Легкоплавкие стекла. – М., 1970, с. 9–68.
3. П а в л у ш к и н Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов. – М., 1983. – 410 с.
4. В а а к N i l, Т р у г г о е Е.А. Silica-cadmia glass batches for producing low-thermal expansion glasser. Пат. США, 1972, № 3650781.
5. Х о д а к о в с к а я Р.Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов. – М., 1978, с. 144–272.
6. М а к м и л л а н П.У. Стеклокерамика. – М., 1967. – 259 с.
7. Б а л к е в и ч В.Л. Техническая керамика. – М., 1963. – 167 с.
8. П о в а р е н н ы х А.С. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. – Харьков, 1966. – 242 с.
9. Б р э г г У., К л а р и н г б у л л Г. Кристаллическая структура минералов. – М., 1967. – 109 с.
10. Б у д н и к о в П.П. Технология керамики и огнеупоров. М., 1962. – 390 с.
11. А п п е н А.А. Химия стекла. – Л., 1974. – 195 с.
12. Ш т е й н б е р г Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. Л., 1978. – 200 с.
13. Index to the x-ray Powder data File ASTM, 1962. – p. 35.