

Однако зависимость свойств стекол от состава не является строго аддитивной. Отклонение от аддитивности обусловлено изменением структурной роли отдельных окислов в стекле с изменением их содержания.

Необходимо отметить, что опытные стекла обладают довольно высокой кислотоустойчивостью. Подобное обстоятельство, по нашему мнению, объясняется не только наличием довольно значительных количеств SiO_2 , но и тем, что основная часть алюминия находится в анионной форме.

Структурные исследования опытных стекол показали, что большая часть алюминия тетраэдрически координирована, прочно закреплена в решетке стекла и экранирована кремнекислородными тетраэдрами в отличие от октаэдрически координированного алюминия, который не встраивается в общий кремнекислородный каркас. Поэтому растворы кислот, избирательно действующие на различно координированные ионы алюминия, сильно разрушают стекло с высоким содержанием Al_2O_3 , где имеет место накопление групп $[\text{AlO}_6]$.

На основании проведенных исследований синтезирован ряд бесщелочных стронцийсодержащих стекол, устойчивых против кристаллизации, обладающих повышенными показателями физико-механических и термических характеристик, химически устойчивых к действию воды, щелочей, кислот. Указанные стекла могут быть рекомендованы в качестве химически устойчивых с повышенной термостойкостью и температурой размягчения.

Л и т е р а т у р а

1. Сакка С., Тасиро М.— "Ёрё кёкаусу", 1961, т.69, N 478/4, с. 109--118, поп. N 37150/3.
2. Stevels I.M. "Progress in the theory of the physical properties of glass", 1948, N 4.

С.П. Ржевская, С.Е. Баранцева

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $\text{BaO--TiO}_2\text{--SiO}_2(\text{R}_2\text{O}_3)$

Силикатные системы, содержащие двуокись титана, входят в число основных для получения стеклокристаллических мате-

риалов со специфическими свойствами. На основе этих систем получены материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, а также с полупроводниковыми свойствами. Рядом авторов — А.Герцогом с сотрудниками [1], Кокубо, Тасиро и др. [2] — получены в системе $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ситаллы с диэлектрической проницаемостью 750—1200. В этих работах указывается, что величина диэлектрической проницаемости и ее максимальное значение изменяются в зависимости от присутствия в составах стекол окислов свинца, стронция, висмута, бора и др. Такие стеклокристаллические материалы весьма перспективны для создания малогабаритных конденсаторов большой емкости.

Сравнительно недавно было обнаружено, что керамический титанат бария, легированный примесями некоторых элементов, например лантана, самария, висмута, ниобия, тантала, сурьмы, превращается из диэлектрика с величиной удельного сопротивления $10^{12}-10^{13}$ ом·см ($t = 20^\circ\text{C}$) в полупроводник с сопротивлением $10-10^3$ ом·см (при той же температуре) и положительным, как у металлов, температурным коэффициентом сопротивления. На основе таких материалов изготавливаются позисторы — весьма перспективные устройства для автоматики и измерительной техники, применяемые в качестве температурночувствительных элементов в системах тепловой защиты машин и для температурной сигнализации [3].

Все указанное выше свидетельствует о том, что на основе титаната бария возможно получение весьма перспективных керамических и стеклокристаллических материалов, находящихся тотчас же практическое применение. Однако, если исследования в области разработки новых керамических материалов на основе титаната бария ведутся широко, то работ, посвященных вопросам получения и изучения ситаллов на основе BaTiO_3 , весьма мало [1,4,5].

В настоящей работе исследовались стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в системе $\text{BaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ при эквимолекулярной замене SiO_2 на R_2O_3 (где $\text{R} = \text{Ga}, \text{La}, \text{Bi}, \text{Sb}$). Преследовалась цель выявления возможности получения на основе этих стекол стеклокристаллических материалов с высокой диэлектрической проницаемостью.

Стеклообразование в системе $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{RO}$ исследовалось рядом авторов [6—8]. Диаграмма состояния этой

системы частично изучена зарубежными исследователями [7,9]. Более подробно стеклообразование в системе $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—RO}$ (при $R = \text{Ca, Mg, Sr, Ba}$) изучено Евстропьевым и Зориным [6]. Ими было показано, что наибольшей областью стеклообразования обладает система с Ba. Синтез стекол производился в платиновых тиглях емкостью 1 мл при температуре 1350 — 1520°C.

Область стеклообразования ограничилась: 25—40 мол. % BaO; 15—70 мол. % SiO_2 ; 20—55 мол. % TiO_2 .

Для уточнения области составов технологичных стекол нами был произведен синтез стекол в системе $\text{BaO—TiO}_2\text{—SiO}_2$. Использовались корундовые тигли емкостью 50 и 100 мл. Применялись реактивы квалификации ч.х. и ч.д.а. Область опытных стекол находилась в пределах 15—60 мол. % TiO_2 ; 15—60 мол. % SiO_2 ; 5—50 мол. % BaO.

Как показали исследования, температура варки стекол составляет 1370—1500°C. Минимальной температурой варки обладают стекла с 30—35 мол. % BaO, что можно объяснить близостью данных составов к минимальной температуре ликвидуса [8].

Предельное содержание BaO для получения однородного стекла — 40 мол. %. При концентрации BaO свыше 40 мол. % составы стекол трудно провариваются, весьма агрессивны к огнеупору.

В данной системе при уменьшении в составах стекол количества SiO_2 для стеклообразования необходимо увеличение содержания TiO_2 . При этом возникает возможность получения однофазных стекол с содержанием 15 мол. % SiO_2 . Если рассчитать для таких стекол степень связанности кремнекислородного каркаса, исходя из понятий о кислородном числе как отношении $\text{O} : \text{Si}$, то число получается более 4. Стеклообразование в подобном случае невозможно [10], если не считать титан стеклообразователем. Расчет же кислородного числа как отношения $\text{O} : (\text{Si} + \text{Ti})$ дает 3, 8, что отвечает условиям образования стекла.

Стеклообразования не происходит и в случае, если в стеклах содержится малое количество BaO. Начиная с 20 мол. % BaO и ниже стекла опалесцируют, затем кристаллизуются при выработке и дают спек. Это указывает на то, что для обеспечения устойчивой связи между структурными комплексами

Si-O-Si и Ti-O-Ti необходимо наличие в составах стекол ионов, имеющих более слабую силу связи. Если таких слабых ионов недостаточно, то элементы структуры SiO_2 и TiO_2 соединяются весьма слабо [11], а избыток титана выделяется из расплава в виде кристаллов. Этим, по-видимому, и можно объяснить большую склонность стекол, содержащих до 20 мол. % BaO, к кристаллизации. Таким образом, введение определенного количества окиси бария в составы стекол гомогенизирует последние, расширяет область стеклообразования.

Эквимолекулярная замена кремнезема на окислы висмута, галлия, лантана и сурьмы значительно дифференцирует ваточные и кристаллизационные свойства стекол.

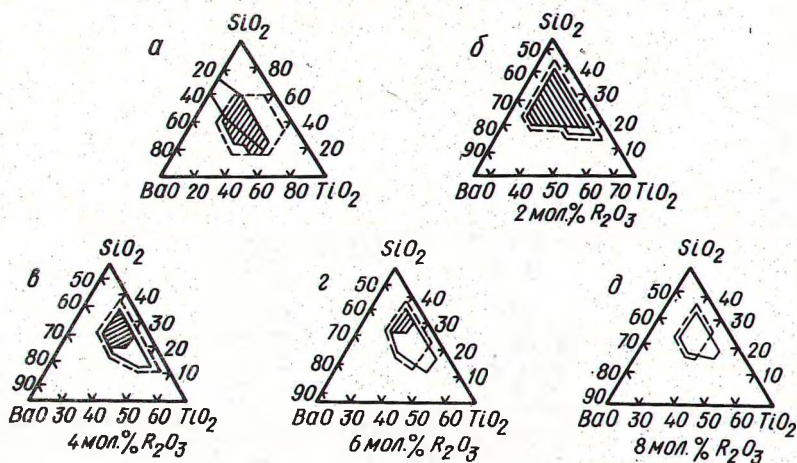


Рис. 1. Стеклообразование в системе BaO--TiO₂--SiO₂ (R₂O₃): а--области: исследованная Зориным [8]—сплошная линия; исследованная в данной работе -- пунктирная линия; стеклообразования-- сплошная штриховка; б, в, г, д--R₂O₃ = Ga₂O₃ -- сплошная линия; R₂O₃ = Bi₂O₃ -- пунктирная линия; R₂O₃ = Sb₂O₃ и La₂O₃ -- сплошная штриховка.

Эта замена производилась в составах однородных стекол, содержащих возможно большее количество окиси бария и двуокиси титана. Результаты исследования стеклообразования приведены на рис. 1. Введение окислов галлия и лантана значитель-

но повышает тугоплавкость стекол (\sim до 1500°C), благоприятно сказывается на технологичность стекол. При этом увеличивается выработочная вязкость стекол и формовочные свойства. Введение в стекла свыше 4 мол. % La_2O_3 и 10 мол. % Ce_2O_3 приводит к опалесценции и кристаллизации расплавов. При температуре 1500°C стекла не провариваются. Имеется осадок, в котором обнаружены окислы лантана и галлия.

Эквимолекулярная замена кремнезема на окислы висмута приводит к снижению тугоплавкости исследуемых стекол. При увеличении количества висмута в стекле температура синтеза отекол снижается до 1350°C , замена SiO_2 на Sb_2O_3 вызывает быстрое сужение области прозрачных стекол (см. рис. 1).

Присутствие в исследуемых составах стекол в значительном количестве титана — элемента с переменной валентностью — делает стекла весьма чувствительными к окислительно-восстановительному потенциалу варки, что сказывается на изменении их цвета. Кроме того, при одном и том же режиме варки склонность стекол к потемнению наблюдается и при уменьшении отношения $\text{BaO}:\text{TiO}_2$.

Одновременно с изучением стеклообразования исследовалась и кристаллизационная способность стекол методом градиентной кристаллизации в интервале температур $650\text{--}1200^{\circ}\text{C}$ и выдержкой 4 ч.

Кристаллизация трехкомпонентных стекол системы $\text{BaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ приводит к образованию у стекол, содержащих свыше 30 мол. % TiO_2 , крупнокристаллической структуры. При увеличении в составах стекол количества двуокиси титана размеры кристаллов уменьшаются, увеличиваются температура деформации и плотность структуры.

Для объяснения этого факта привлечены результаты рентгенофазового анализа, который был произведен для всех составов, подвергнутых кристаллизации при 900°C . Согласно полученным данным, основной кристаллической фазой в стеклах, содержащих до 30 мол. % TiO_2 , является бариевый сфен, свыше 40 мол. % TiO_2 — титанат бария.

Известно [12], что в структуре сфена и титаната бария титан находится в шестерной координации. Исследованиями [8] ИКС-спектров титаносодержащих стекол (до 40 мол. % TiO_2) установлено наличие в них в основном 6-координированного ти-

тана. В стеклах, содержащих свыше 40 мол. % TiO_2 , преобладает четверная координация титана.

В таком случае для кристаллизации титаната бария из стекол с четверной координацией титана необходима глубокая перестройка их структуры, которая приводит к образованию большого количества мелких кристаллов.

Кристаллизация же сфена из стекол происходит с сохранением одного и того же структурного мотива титана. Координация его не изменяется. В этом случае процесс кристаллизации облегчен, возможно образование крупных кристаллов, что и наблюдалось при анализе.

Таким образом, исследование стеклообразования в системе $BaO-TiO_2-SiO_2(R_2O_3)$ обнаружило значительную дифференциацию во влиянии окислов на стеклообразование и технологические свойства полученных стекол. Изучением кристаллизационной способности стекол установлена взаимосвязь между количеством титана в исходных стеклах и структурой продуктов кристаллизации, что объяснено изменением координационного состояния титана.

Л и т е р а т у р а

1. Herczog A.--J. Amer. Cer. Soc., 47, 3, 1964, 107.
2. Kokubo Tadashi, Kung Cheng-ten, Tashiro megumi.-- J. Ceram. Soc. Japan, 1, 77, 891, 1969, 367--371.
3. Текстер-Праскурякова Г.Н., Шефтель И.Т. Полупроводниковые титанаты бария-стронция с положительным температурным коэффициентом сопротивления. — ФТТ, 5, 12, 1963.
4. Banerjee A.K., Thakur R.L. -- Centr Glass and Ceram. Res. Inst. Bull, 15, 2, 1968, 38.
5. Клейне Р.З., Максимова О.С. Стекло и стекловидные покрытия. Рига, 1970, 82.
6. Евстропьев К.С., Зорин А.П.-- В сб.: Оптико-механическая промышленность. 2, 1967, 38.
7. Cleek G.W., Hamilton E.H.-- J. Res. Nat. Bur. Standards, 57, 1956, 317.
8. Зорин А.П., Зорина М.Л.-- "Изв. АН СССР. Неорганические материалы". 11, 10, 1966, 1817.
9. Jwase K., Fukushima M.-- Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 25, 1936, 456.
10. Kreidl N.G., Weyl W.-- Glass Ind., 23, 9, 1942, 335.
11. Усвицкий М.Б., Егорова Л.С.-- Труды ГИС. М., 1, 137, 1969, 29.
12. Брэгг У., Кларингбулл Г. Кристаллическая структура минералов. М., 1967, 108, 183.