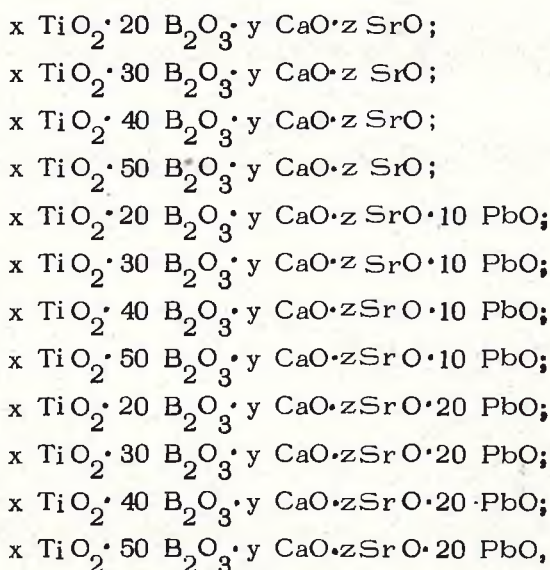


ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И СВОЙСТВ
СТЕКЛОЛ СИСТЕМЫ $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$

При проведении исследования применен метод построения диаграмм многокомпонентных систем [1], основанный на изображении сечений многомерных фигур, представляющих собой системы в многомерном пространстве, гиперплоскостями с заданным процентным содержанием одного или более компонентов. Метод построения диаграмм позволяет изучить большие области составов стекол и является наиболее удобным для синтеза новых составов стекол с заданными свойствами. Преимущества этого метода по сравнению с методом "замещения" и "дополнения" состоят в том, что он дает возможность выяснить влияние всех входящих компонентов системы на свойства стекол.

В основу наших исследований положена пятикомпонентная система $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$. Согласно литературным данным, эта система ранее не изучалась.

Опытные составы стекол в исследуемой системе находились в следующих сечениях:



где x изменялось от 0 до 40, y — от 0 до 70, z от 0 до 30 мол.%. Опытные составы и варочные свойства стекол пока-

заны на рис. 1. В результате изучения варочных свойств стекол на диаграмму системы $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ нанесена изотерма стеклообразования при температуре $1350^\circ C$.

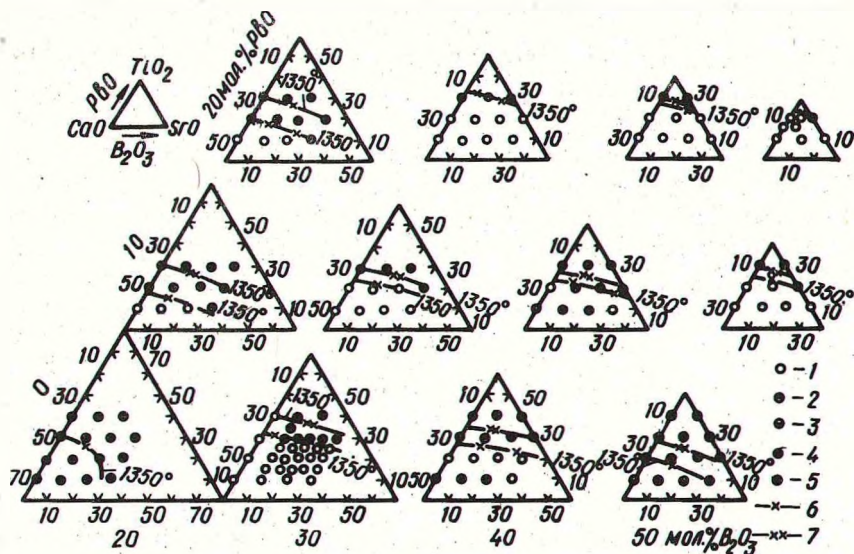


Рис. 1. Составы и варочные свойства стекол системы $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$: 1—стекло; 2—стекло кристаллизуется с поверхности; 3—стекло с осадком; 4—стекло кристаллизуется при выработке; 5—закристаллизованный расплав; 6—изотерма стеклообразования при $1350^\circ C$; 7—изотерма стеклообразования при $1350^\circ C$ (выработка в воду).

Экспериментальные данные показывают, что в бессиликатной системе $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - zSrO - PbO$ имеются обширные области прозрачных стекол. Ранее при исследовании варочных свойств стекол нами было установлено, что с незначительным содержанием B_2O_3 (до 20 мол.%) в системе $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO$ образуются легкокристаллизующиеся при выработке расплавы.

В связи с этим для дальнейшего исследования были выбраны сечения системы с содержанием окиси бора 20, 30, 40 и 50 мол.%. Как показали опытные данные, увеличение содержания B_2O_3 способствует стеклообразованию и получению прозрачных стекол, не кристаллизующихся в период выработки.

Так, в сечении системы с 30 мол.% B_2O_3 получена обширная область прозрачных легкоплавких стекол (см. рис. 1).

Образование легкоплавких борных стекол вызвано тем, что электронная структура иона B^{3+} позволяет ему образовать несимметричные треугольники (BO_3), связанные между собой слабыми связями [3, 4 - 12], несмотря на то что прочность единичной связи $M - O$ для B_2O_3 имеет наибольшее значение из всех кислотных окислов [13, 14]. По Н. Роусону [15], способность к стеклообразованию определяется не только прочностью связи $M - O$, но и отношением прочности связи к температуре плавления ($B = M - O/T_{пл}$). Наибольшее значение это отношение имеет для B_2O_3 .

Опытные данные показывают, что повышение содержания B_2O_3 в системе $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ до 40 и 60 мол.% приводит к сужению области прозрачных стекол за счет увеличения кристаллизации при выработке и появления осадка в расплаве.

Установлено, что процесс стеклообразования в исследуемой системе в значительной степени зависит от процентного содержания окиси титана, увеличение содержания которой способствует самопроизвольной кристаллизации стекол (см. рис. 1). Что касается других входящих окислов (SrO и CaO), то они оказывают примерно одинаковое влияние на процесс стеклообразования. Замечено, однако, некоторое увеличение склонности к самопроизвольной кристаллизации стекол с большим содержанием окиси стронция.

Ю.Г. Штейнберг указывала [16], что совместное присутствие катиона титана с Ca^{2+} и Sr^{2+} приводит к повышению кристаллизационной способности стекол. Некоторое сужение области стеклообразования с повышением концентрации SrO , вероятно, связывается с диаграммой состояния изучаемой системы $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$. Можно предположить, что стекла с повышенной склонностью к кристаллизации лежат в поле устойчивости титаната стронция. Выпадение титаната стронция в период выработки стекол вполне вероятно, если учесть, что температура образования его близка к температуре выработки и значительно выше температуры образования титаната кальция.

Введение в систему $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO$ 10 мол.% окиси свинца вызывает незначительные изменения в положении области стеклообразования. Заметное расширение области прозрачных стекол наблюдается при содержании PbO 20 мол. % ,

вероятно, за счет образования дополнительных связей $O - Pb - O$.

Некоторое расширение области стеклообразования в боратных системах может быть достигнуто при увеличении скорости охлаждения расплавов [2]. Нами исследовалась возможность расширения области прозрачных некристаллизующихся стекол системы $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ при ускоренном охлаждении расплава путем выработки в воду. Установлено, что при такой выработке могут быть получены стекла с содержанием TiO_2 до 40 мол.%. На рис. 1 отмечена изотермой область стеклообразования в системе $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ при выработке расплавов в воду.

Таким образом, проведенное исследование стеклообразования в системе $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ позволило найти обширные области прозрачных стекол в системе и определить влияние составляющих окислов на процесс стеклообразования.

Изучение кристаллизационной способности опытных стекол бессиликатной системы $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ показало, что все опытные стекла склонны к объемной кристаллизации. Отличительной особенностью кристаллизации стекол системы $TiO_2 - B_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ является сравнительно низкая температура нижнего предела кристаллизации.

Установлено, что кристаллизационная способность стекол зависит от их химического состава, в основном от содержания TiO_2 . Известно, что титан - катион с большой силой поля - может образовывать, согласно А. Дитцелю [17, 18], отдельные группы. Это создает предпосылки для начала кристаллизации при соответствующих тепловых условиях. Увеличение содержания TiO_2 приводит к образованию стекол, кристаллизующихся объемно.

Качественный характер кристаллизации стекол также является функцией концентрации TiO_2 в них. Замечено, что для стекол с невысоким содержанием TiO_2 (10 - 15 мол.%) характерна крупнозернистая кристаллизация, идущая с поверхности. Увеличение концентрации TiO_2 до 20 мол.% и более приводит к образованию кристаллизующихся стекол с мелкодисперсной структурой.

Щелочноземельные окислы CaO и SrO в присутствии TiO_2 повышают кристаллизационную способность стекол. Ю.Г. Штейнберг [16] при исследовании влияния щелочноземельных окислов на кристаллизационную способность стекол определила, что

наибольшей склонностью к кристаллизации обладают стекла, содержащие комбинацию двухвалентных катионов Ca^{2+} и Sr^{2+} . В результате изучения влияния окислов кальция и стронция установлено, что стекла с большим содержанием SrO обладают более крупнозернистой структурой. Повышенную кристаллизационную способность стекол системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{PbO}$ можно, по-видимому, объяснить образованием соединений CaTiO_3 , SrTiO_3 и их твердых растворов.

Окись свинца существенного влияния на кристаллизационную способность стекол не оказывает. Результаты рентгеноструктурного анализа свидетельствуют о наличии в закристаллизованных стеклах титанатов свинца, которые образуются при высоких содержаниях двуокиси титана (20 мол. %). При более низкой концентрации TiO_2 титанаты свинца, по-видимому, не образуются и окись свинца полностью входит в стекловидную фазу. Окись бора, входящая в состав стекол, не участвует в образовании кристаллических фаз, образуя каркас стеклофазы.

При исследовании кристаллизационной способности стекол системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{PbO}$ изучалась температура начала деформации образцов. Результаты исследования представлены на рис. 2. Как показали опытные данные, величина температуры начала деформации стекол зависит от вида и количества окислов, входящих в их состав. Стекла с более высоким содержанием TiO_2 отличаются более высокой температурой начала деформации (см. рис. 2). Снижение ее достигается путем введения в состав стекол легкоплавких окислов свинца и бора благодаря ослаблению структуры стекла.

Опытные данные показали, что температура начала деформации стекол исследованных систем лежит выше температурного интервала кристаллизации. Поэтому в них не найдено стекло, кристаллизующихся с образованием структуры, характерной для ситаллов.

Опытные данные по определению температуры начала размягчения стекол системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{PbO}$ показаны на рис. 2.

Температура начала размягчения стекол системы $\text{TiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{SrO} - \text{PbO}$ находится в пределах $570 - 700^\circ$.

Как показывают экспериментальные данные и построенная диаграмма "состав - температура начала размягчения" для данной системы, различные окислы оказывают не одинаковое влияние на это свойство стекол. С увеличением содержания TiO_2 в стеклах температура начала размягчения значительно

повышается. Такая зависимость характерна для всех исследованных сечений. В значительно меньшей степени сказывается влияние окислов щелочноземельных металлов — CaO и SrO. Замечено лишь, что стекла с большим содержанием CaO имеют температуру начала размягчения несколько выше, чем с аналогичным содержанием SrO.

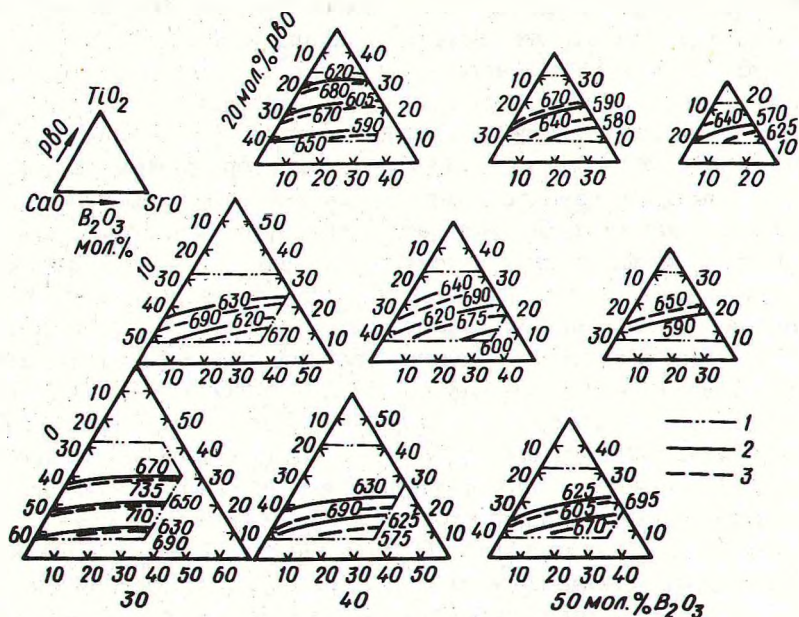


Рис. 2. Свойства стекол системы $TiO_2-B_2O_3-CaO-SrO-PbO$: 1—граница изученных составов стекол; 2—температура начала размягчения; 3—температура начала деформации.

Окислы бора и свинца, присутствующие в системе $TiO_2-B_2O_3-CaO-SrO-PbO$ в значительных количествах, вызывают заметное снижение температуры начала размягчения, причем влияние их почти одинаково. Поэтому наименьшую температуру начала размягчения имеют стекла в сечении с 50 мол. % B_2O_3 и 20 мол. % PbO .

Анализ результатов эксперимента по изучению температуры начала размягчения стекол рассмотренной системы позволил найти некоторые общие закономерности зависимости этого свойства от их химического состава.

Известно, что температура начала размягчения стекол зависит от числа немостиковых связей сетки, силы связи катион - анион и является одной из важнейших характеристик прочности структуры стекла. Основываясь на обобщениях проведенного исследования и известных ранее работах, можно сделать заключение, что такая зависимость температуры начала размягчения стекол определяется характеристиками катионов, входящих в структурную сетку стекла. Катионы, обладающие большой величиной электроотрицательности, обуславливающей высокую степень ковалентности и более прочную связь в соединениях, повышают прочность стекла в целом и, следовательно, температуру начала размягчения. К таким катионам относится Ti^{4+} . Снижение температуры начала размягчения может быть достигнуто при замене окислов с высокой прочностью связи $R - O$ на окислы с более низкой прочностью связи. Это снижение тем существеннее, чем ниже значение прочности связи соответствующего катиона с кислородом. Таким образом, невысокая прочность связей $Pb - O$ обуславливает низкую температуру начала размягчения свинецсодержащих стекол.

Окись бора, как показали опытные данные, также снижает температуру начала размягчения стекол, несмотря на высокую прочность единичной связи $B - O$ (120 ккал/моль). Вероятно, это можно объяснить, так же как и низкую температуру плавления борного ангидрида, специфичностью строения борных стекол. Ион бора участвует в образовании структурных группировок, связанных между собой слабыми связями, прочность которых в несколько раз меньше единичной связи.

Построение диаграмм "состав - свойство" позволило установить некоторые зависимости свойств стекол системы $TiO_2 - V_2O_3 - CaO - SrO - PbO$ от их химического состава. Температуры начала размягчения и начала деформации возрастают с увеличением содержания в стеклах окислов титана, катионы которого имеют более ковалентную и прочную связь с кислородом.

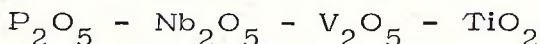
Л и т е р а т у р а

1. Ермоленко Н.Н. Термические свойства стекла. Минск, 1962.
2. Минору Имаона, Хироюки Кураката, Синьити Таи, Хироси Нонояма. *Ere Kōkaucu, Yōguo Kyōkai*. - *J. Ceram. Assoc. Japan*. 74, 1966, 846, 52 - 60.
3. Макмиллан П.У. Стеклокерамика. М., 1967.
4. Та-

- расов В.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. М. - Л., 1960, 78 - 90. 5. Тарасов В.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. 1965, 23 - 31. 6. Брей Ф.Д. - В сб.: Стеклообразное состояние. М. - Л., 1965, 237 - 251. 7. Поусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1969. 8. Werren B. E., Viccol J. - J. of the Amer. Ceram. Soc., 1938, 21, 290 - 296. 9. Weil W. - Glass Industry, 1948, 28, 3-8. 10. Richter H., Breitling G., Herre F. - Naturforschung, 1954, 90, 5, 390 - 402. 11. Muller F., Milberg M.E. - J. Amer. Ceram. Soc., 1960, 43, 7, 353 - 356. 12. Weil W. - Glass and Ceram. Bulletin, 1962, 9, 2, 49 - 55. 13. Sun, K-H. - J. Amer. Ceram. Soc., 1947, 30, 277, 14. Аппен А.А., Глушакова В.Б., Каялова С.С. - В сб.: Неорганические материалы, 1965, 1, 4, 576 - 582. 15. Rowson H. - Proceedings IV International Congress on Glass. Paris, 1956, 62 - 69. 16. Штейнберг Ю.Г. - В сб.: Неорганические стекловидные покрытия и материалы. Рига, 1969, 29 - 37. 17. Dietzel A. Zeitscher. Elektroch 1942, 48, 1, 9 - 23. 18. Dietzel. - Glastechnische Ber., 1949, 22, 212 - 216.

Н.М. Бобкова, Э.В. Хомич

ИССЛЕДОВАНИЯ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ



Полупроводниковые материалы в настоящее время находят все более широкое применение в электронной технике. Особое внимание привлекает новый материал, получаемый на основе стекол, - полупроводниковый ситалл. Однако по методам разработки и получения ситаллов с полупроводниковыми свойствами, сочетающих в себе положительные качества как стеклообразных, так и кристаллических полупроводников, в литературе имеются весьма ограниченные сведения.

С целью выяснения возможности получения стеклокристаллических полупроводниковых материалов нами исследовалось стеклообразование в системе $P_2O_5 - Nb_2O_5 - V_2O_5 - TiO_2$.

Фосфатные системы характеризуются высокой способностью растворять в значительных количествах окислы переходных металлов [1], обеспечивающих полупроводниковые свойства. Имеется ряд работ [2 - 5], посвященных исследованию стекол ва-