

кристаллизации стекол на основе леса. Проблемы каменного литья, вып. 3. Киев, 1975, с. 97-102. 6. Жунина Л.А., Кузьменков М.И., Яглов В.Н. Пироксеновые ситаллы. Минск, 1974. 7. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М., 1976. 8. Власова А.Г., Флоринская В.А. Инфракрасные спектры щелочных силикатов. Л., 1970. 9. Лазарев А.Н., Тенишева Т.Ф. Колебательные спектры силикатов - Оптика и спектроскопия, 1961, 10, №2, с. 79. 10. Флоринская В.А., Печенкина Р.С. Инфракрасные спектры натриево-силикатных стекол и связь их со структурой. - Оптика и спектроскопия, 1956, 1, №5, с.690. 11. Ермолаева Е.В., Скоробогатова И.В. Инфракрасные спектры пропускания закаленных в стеклообразном состоянии алюмосиликатных расплавов. Стеклообразное состояние, М.-Л., 1965, с.215-218. 12. Белов Н.В. Кристаллохимическая структура силикатов. - Химическая наука и промышленность, 1958, 3, №1, с.46. 13. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов. М., 1967.

УДК 666.01

Л.А.Аксенович

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ БЕСЩЕЛОЧНЫХ МНОГОТИТАНОВЫХ СТЕКОЛ В ПРОЦЕССЕ ИХ ТЕРМООБРАБОТКИ *

Получение стеклокристаллических материалов с комплексом заданных свойств в значительной мере зависит от выбора оптимального режима термообработки. В настоящее время не существует прямых, достаточно точных методов определения его параметров.

Изучение влияния условий термообработки на свойства и структуру многотитановых стекол системы $SrO-BaO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$, представляющих интерес с точки зрения получения диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, проводилось комплексным методом, включающим дифференциально-термический и рентгенофазовый анализы, электронную микроскопию и ИК-спектроскопию с одновременным изучением ряда свойств стекол после их термообработки.

* Работа выполнена под руководством доктора технических наук, профессора Н.М.Бобковой.

Ранее выполненными исследованиями [1 - 3] показано, что свойства ситалла зависят не только от термообработки в области экзоэффектов на кривых ДТА, соответствующих максимальной скорости кристаллизации, но и в значительной степени от первичной термообработки в предкристаллизационном периоде. И.И.Китайгородский и Р.Я. Ходаковская [2] предкристаллизационный период выделили в особый этап, предшествующий кристаллизации и характеризующийся существенными изменениями в структуре стекла и в ряде его свойств. На этом этапе, согласно А.М.Калининой, В.Н.Филиповичу [3], происходят предкристаллизационное увеличение теплоемкости, перегруппировка микронеоднородностей в структуре стекла, приближающая взаимное расположение атомов к таковой в кристаллах будущих фаз, формирование центров кристаллизации.

Предкристаллизационную термообработку следует проводить, согласно литературным данным [1 - 5], в области эндотермического эффекта, соответствующего началу структурных изменений в стекле.

На рис. 1 представлена термограмма исходного стекла, на которой отчетливо наблюдается широкий эндотермический пик в области температур 650 - 790°C. Эта область и была выбрана нами для исследования влияния предкристаллизационной тепловой обработки на структуру и свойства многотитанового стекла, содержащего 35 мол. % TiO_2 . Образцы стекла обрабатывались в течение 4 ч в интервале 650-800°C через каждые 30°C.

Предварительная термообработка исследуемого стекла существенно изменяет характер кривых ДТА (см.рис.1): при увеличении температуры обработки от 650 до 740°C происходят рост экзопика, некоторое смещение его в сторону более низких температур (от 860°C у исходного стекла до 845°C у обработанного при 740°C), изменение вида эндопика. Температура начала кристаллизации при этом уменьшается от 790 до 775°C. Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к уменьшению интенсивности первого экзопика. Изменение температурных границ кристаллизации свидетельствует о глубокой перестройке структуры стекла, происходящей, как видно из рис. 1, наиболее интенсивно при обработке в интервале 710-740°C.

Электронно-микроскопическое исследование (рис.2) показало, что в исходном стекле имеются равномерно распределенные

мелкодисперсные неоднородности, которые при низкотемпературных термообработках изменяются незначительно. И только в области 710–740°C, сливаясь, они несколько укрупняются. Рентгенофазный анализ стекол, обработанных до 800°C (рис. 3), не фиксирует наличия кристаллической фазы, что свидетельствует о стеклообразной природе этих микронеоднородностей, которые, вероятно, имеют флуктуационный характер. Ликвационного разделения электронно-микроскопические снимки не обнаруживают.

Вопрос о характере структурных изменений, происходящих в стекле при его низкотемпературной термообработке, проясняется при рассмотрении ИК-спектров поглощения исследуемых образцов (см. рис. 2). Начальные этапы термообработки (650–740°C) не приводят к ощутимым структурным превращениям в алюмосиликатном каркасе (основная высокочастотная полоса при 960см^{-1} почти не изменяется). Последние

имеют место при более высоких температурах (800°C). Но с увеличением температур обработки от 650 до 740°C изменяется характер полос, характеризующих наличие в исходном стекле титана в различной координации, а именно: интенсивность полосы 690см^{-1} , соответствующей колебаниям Ti-O в группах TiO_4 уменьшается, а интенсивности полос 520 и 410см^{-1} , отвечающих колебаниям групп $[\text{TiO}_6]$, растут. Таким образом, при низкотемпературных обработках происходят значительные структурные изменения, связанные с координационной перегруппировкой ионов титана и подготавливающие

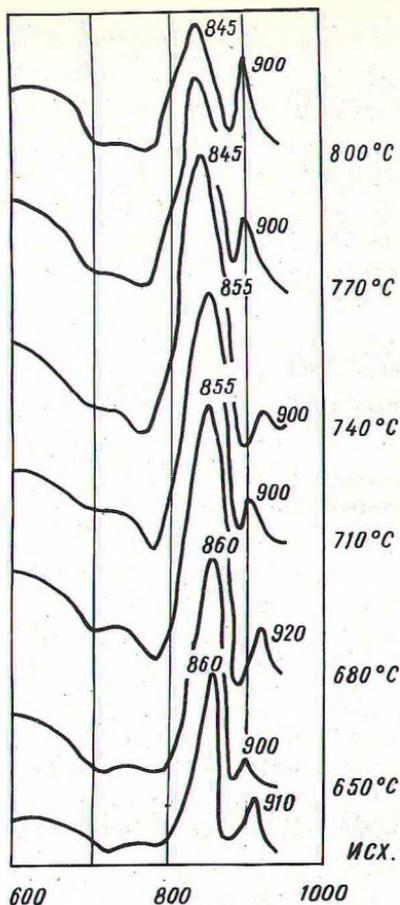


Рис. 1. Влияние температуры термообработки на характер изменения кривых ДТА исследуемого стекла.

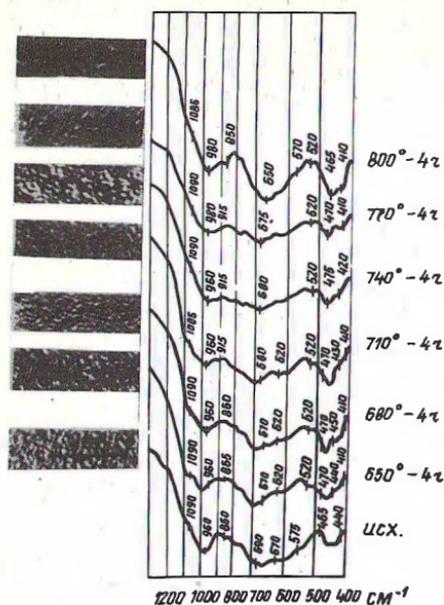


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки и ИК-спектры поглощения исследуемого стекла, закристаллизованного по различным режимам.

структуру стекла к выкристаллизации из него при последующей термообработке титановых фаз, у которых титан находится в шестерной координации. Выше 740°C , как показывает рис. 2, все полосы ИК-спектра становятся более четкими, некоторые из них расщепляются. Однако рентгеновский дифрактометр еще не фиксирует появления кристаллической фазы. По-видимому, здесь происходит образование кристаллических центров.

Эти структурные изменения обуславливают и изменения электрических свойств стекол, прошедших низкотемпературную обработку.

Рис. 4 иллюстрирует изменения энергии активации электропроводности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь с увеличением температуры обработки. Как видно, вблизи температуры 740°C происходит скачкообразное уменьшение энергии активации электропроводности. Это можно объяснить следующим образом. Координационные перегруппировки ионов титана, происходящие в предкристаллизационном периоде, сопровождаются, очевидно, и процессами восстановления титана. Согласно литературным данным [4-5], в шестикоор-

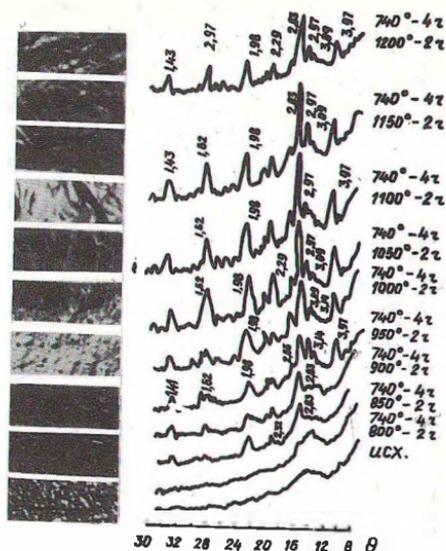


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки и рентгенограммы исследуемого стекла, закристаллизованного по различным режимам.

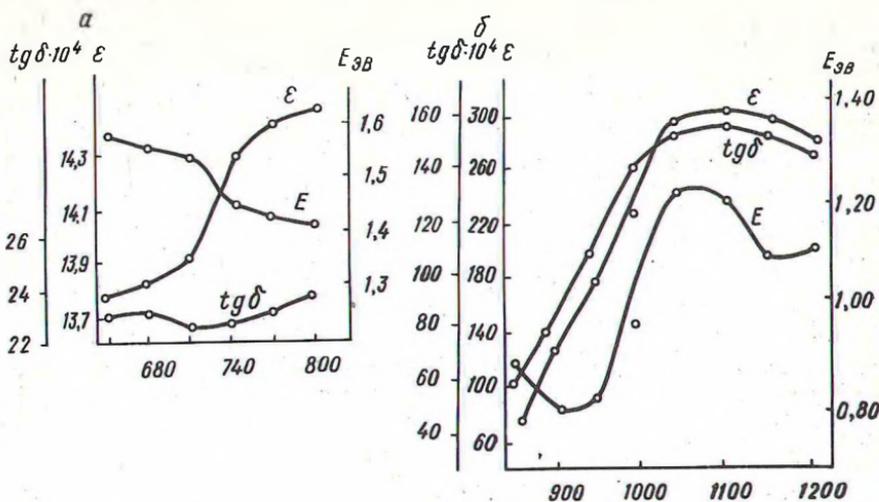


Рис. 4. Влияние температуры предкристаллизационной (а) и вторичной (б) термообработок на электрические свойства исследуемого стекла.

динированном состоянии могут находиться ионы трех- и четырехвалентного титана и между ними возможен обмен электронами; с увеличением числа групп $[\text{TiO}_6]$ такая возможность возрастает. Это вызывает увеличение доли электронной составляющей проводимости, а также соответствующее понижение сопротивления и энергии активации электропроводности.

В этом же температурном интервале наблюдается и увеличение диэлектрической проницаемости, обусловленное, по нашему мнению, большей ионной поляризуемостью ионов титана, находящихся в шестикоординированном состоянии, по сравнению с ионной поляризуемостью четырехкоординированных ионов титана. Ослабление силы связи $\text{Ti}-\text{O}$ у шестикоординированного иона титана обуславливает большие возможности упругих смещений ионов титана, а следовательно, и повышение диэлектрической проницаемости.

Образцы исследуемого стекла, прошедшего предварительную 4-часовую термообработку в предкристаллизационном периоде при температуре 740°C , подвергались вторичной 2-часовой обработке в области температур экзотермического эффекта в пределах $800-1200^\circ\text{C}$ через каждые 50°C . На рис. 4 приведены результаты измерения электрических свойств исследуемого стекла.

Проведение вторичной термообработки сопровождается появлением на электронно-микроскопических снимках четко оформленных, равномерно распределенных кристаллов размером ме-

нее 0,5 мк, сцементированных стекловидной фазой (см. рис. 3). Конечный продукт представляет собой конгломерат различных кристаллических фаз. Это подтверждается и рентгеноскопически (см. рис. 3). Действительно, при 850°C на рентгенограммах появляются линии, межплоскостные расстояния (2,83, 2,31 Å и т.д.) которых соответствуют метатитанату бария. С ростом температуры обработки количество метатитана бария значительно увеличивается, а при 950°C появляются также четкие пики α -цельзиана (2,97 Å) и трититаната бария (3,14 Å).

Э.К.Келер, Н.Б.Карпенко [6] и другие авторы [7], изучая условия образования метатитаната бария при твердофазовых реакциях, также отмечали, что при обжиге смеси с различным соотношением $BaO:TiO_2$ всегда наряду с метатитанатом бария образуются другие метатитанаты. Интенсивность пиков α -цельзиана почти не изменяется с температурой, а линии трититаната бария уменьшаются по интенсивности и при 1050°C полностью исчезают. При 1000-1200°C выделяется небольшое количество $BaTiSiO_5$ (3,09 Å).

Основной кристаллической фазой, как видно, является метатитанат бария, причем интенсивность пика 2,83 Å достигает своей максимальной величины при 1050°C и с дальнейшим ростом температуры почти не изменяется. Изменение количества этой сегнетоэлектрической фазы в процессе термообработки в основном и определяет изменение электрических свойств закристаллизованного стекла.

Как показывает рис. 4, наибольшие изменения энергии активации электропроводности, диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь происходят вблизи температуры 1050°C. Эта температура, таким образом, значительно (на 190°C) превосходит температуру экзопика на кривой ДТА, что по-видимому, связано с различным характером протекания кристаллизации в монолитных и порошкообразных образцах.

Подобная картина наблюдалась также и в других бесщелочных системах [8-10].

Таким образом, изучение изменения структуры и электрических свойств многотитанового стекла в области низкотемпературных обработок позволило выделить два типа структурных превращений: процессы, обусловленные координационными перегруппировками ионов титана и явлениями восстановления его, и процессы, связанные с возникновением кристаллических центров и их количественным ростом.

Ликвационных явлений у исходного стекла и стекла, прошедшего низкотемпературную обработку, не обнаружено. Это подтверждает сделанные ранее [10] выводы о том, что ликвация не является необходимым условием процесса ситаллизации. Она лишь один из вспомогательных и положительных факторов этого процесса.

Л и т е р а т у р а

1. Китайгородский И.И. Теоретические основы синтеза ситаллов из шлаков. - Ж.Всесоюз.хим.об-ва им.Д.И.Менделеева, 1963, №8, 2, с.192-197. 2. Китайгородский И.И., Ходаковская Р.Я. Предкристаллизационный период в стекле и его значение. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1963, с.31-38. 3. Калинина А.М., Филипович В.Н. Изучение последовательности кристаллизации при нагревании литиево-алюмосиликатных стекол. - В сб.: Структурные превращения в стеклах при повышенных температурах. М.-Л., 1965, с. 124-134. 4. Цехомский В.А. К вопросу участия ионов железа и титана в электронной проводимости стекол. - ЖПХ, 1968, №41, 8, с.1722-1726. 5. Яфаев Н.Р., Яблоков Ю.В. Электронный парамагнитный резонанс Ti^{3+} в некоторых фосфатных стеклах. - ФТТ, 1962, №4, 6, с.1529-1535. 6. Келер Э.К., Карпенко Н.Б. Условия образования титанатовбария. - ЖИХ, 1959, №4,5, с.1125-1137. 7. Торопов А.Н. и др. Последовательность реакций образования метатитаната бария в промышленной вращающейся печи. ЖПХ, 1968, №41, 11, с.2368-2374. 8. Усвицкий М.Б. Исследование динамики кристаллизации стекол по кривым термического анализа. - Изв.АН СССР, Неорганич. мат-лы, 1971, №7, 9, с.1584. 9. Бобкова Городецкая О.Г. Исследование процессов ситаллообразования в системе $SrO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$. Изв. АН СССР. Неорганич. мат-лы, 1973, №9, 4, с.677-682. 10. Бобкова Н.М. и др. Некоторые особенности кристаллизации стронциевых стекол с повышенным содержанием Al_2O_3 - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 4. Минск, 1975, с.100-108.