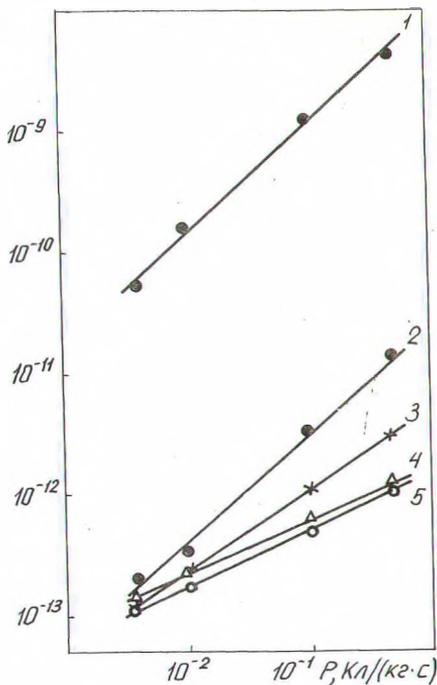


Рис. 3. Мощностные зависимости радиационной электропроводности различных материалов.  
 1 — сапфир; 2 — керамика ГБ-7; 3 — керамика УФ-46; 4 — стеклофаза ГБ-7; 5 — стеклофаза УФ-46.

$\sigma, \text{OM}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$



$\Delta = 0,96 \pm 0,15$ ; керамика ГБ-7:  
 $\Delta = 0,93 \pm 0,14$ ; керамика УФ-46:  
 $\Delta = 0,74 \pm 0,12$ ; стеклофаза ГБ-7:  
 $\Delta = 0,50 \pm 0,08$ ; стеклофаза УФ-46:  
 $\Delta = 0,51 \pm 0,08$ .

Из этих данных следует, что величины  $\Delta$  для стеклофаз значительно меньше, чем у соответствующих керамик и близки к 0,5, в то время как для сапфира и керамики ГБ-7, в которой содержание корунда составляет 90-92 мас. дол., %, они близки к 1. Это также подтверждает вывод о том, что величина радиационной электропроводности керамик в основном обусловлена радиационной электропроводностью кристаллической фазы — корундом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Будников П.П. Новая керамика. — М., 1969. — 310 с. 2. Костюков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. — М., 1973. — 222 с. 3. Костюков Н.С., Маслов В.В., Муминов М.И. Радиационная стойкость диэлектриков. — Ташкент, 1981. — 213 с. 4. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. — М., 1962. — 222 с.

УДК 666.112

Г.Г. МАМЕДОВА, М.Т. МЕЛЬНИК,  
 Л.Г. ХОДСКИЙ, канд-ты техн. наук (ИОНХ АН БССР)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $\text{TiO}_2$ НА СВОЙСТВА И СТРУКТУРУ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Me}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{F}$

В последнее время появилось значительное количество работ, посвященных изучению титансодержащих стекол, что связано с расширением их практического использования в различных областях техники, в том числе и в производстве эмалей.

Известно, что двуокись титана увеличивает показатель преломления, диэлектрическую проницаемость, химическую устойчивость стекол, снижает их вязкость, температуру варки, а также поверхностное натяжение и диэлектрические потери [1].

Накопленные факты, указывающие на своеобразное поведение титана в стекле, еще недостаточны, чтобы однозначно объяснить причины такого влияния. Остается пока открытым и вопрос о влиянии титана на структуру различных стекол [2-5]. В связи с вышесказанным установление зависимости свойств от состава и структуры титаносодержащих стекол имеет важное значение как для понимания роли титана в стекле, так и для синтеза стекол с повышенным комплексом физико-химических свойств.

В настоящей работе излагаются результаты исследования стекол в системе  $Me_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2-F$ , характерной особенностью которых является наличие в составе нескольких катионов ( $Si^{4+}$ ,  $B^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ), которые одновременно могут находиться в положении стеклообразователя, принимая участие в построении структурной сетки стекла. Кроме того,  $B^{3+}$  и  $Ti^{4+}$  способны изменять свое координационное число по кислороду в зависимости от содержания оксидов  $Me_2O$  и тем самым оказывать существенное влияние на изменение свойств стекол. В указанной системе определена область стеклообразования и изучены некоторые свойства стекол.

Определение физико-химических свойств проводилось по общепринятым методикам: плотности — методом гидростатического взвешивания в воде с погрешностью  $\pm 0,002$  г/см<sup>3</sup>, коэффициента термического расширения — на dilatометре ДКВ — 4 с погрешностью  $\pm 1 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup>. Химическая устойчивость по отношению к 4%-ному раствору уксусной кислоты определялась зерновым методом. Инфракрасные спектры поглощения снимались на спектрофотометре UR-20.

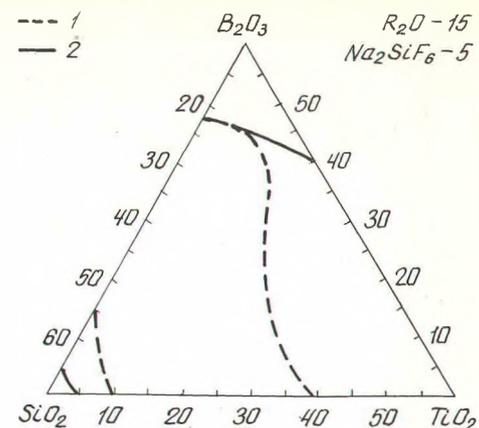
Результаты исследования стеклообразования изображены на рис. 1, из которого следует, что область прозрачных стекол, синтезированных при 1300 °С, расположена в средней части диаграммы и ограничена следующим содержанием компонентов (в мол. дол., %):  $Na_2SiF_6-5$ ,  $Me_2O-15$ ,  $B_2O_3-25-45$ ,  $TiO_2-25-40$ ,  $SiO_2-10-60$ .

Составы, примыкающие к линии бинарной системы  $TiO_2-SiO_2$  и углу "SiO<sub>2</sub>", проявляют склонность к кристаллизации.

Зависимость физико-химических свойств стекол от концентрации  $TiO_2$ , вводимого за счет  $SiO_2$ , представлены на рис. 2. Как видно из полученных данных, на концентрационных зависимостях большинства свойств имеются перегибы. Причем граница между областями стекол, отличающихся по характеру влияния  $TiO_2$  на их свойства, проходит вблизи линии эквимолекулярных содержания  $Me_2O$  и  $TiO_2$ .

С введением  $TiO_2$  до соотношения  $Me_2O/TiO_2 \sim 1$ , при постоян-

Рис. 1. Стеклообразование в системе  $Me_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2-F$  (мол. дол., %). 1 — граница стеклообразования при 1300 °С; 2 — граница изученных составов.



ном содержании  $B_2O_3$  наблюдается снижение ТКЛР, увеличение плотности и химической устойчивости. Температура начала размягчения изменяется незначительно.

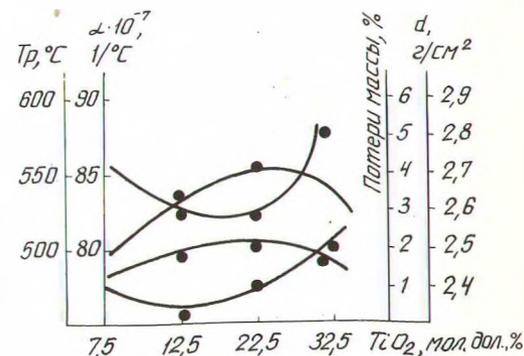
Дальнейшее увеличение концентрации  $TiO_2$  приводит к снижению соотношения  $Me_2O/TiO_2$ . При этом на концентрационных кривых свойств происходит повышение ТКЛР и снижение плотности, химической устойчивости, температуры начала размягчения.

Особенности влияния  $TiO_2$  на свойства данных стекол можно объяснить, исходя из изменения роли титана в составе стекол. Согласно [6], при наличии в стекле значительного количества слабополяризованных ионов кислорода добавка высокозарядных ионов приводит к увеличению суммарной прочности связей в таком стекле. Ионы титана, имея по сравнению с модификатором довольно высокую прочность связи с кислородом, по-видимому, встраиваются в кремнекислородный каркас и образуют титаносиликатную сетку с высокой степенью связности. В результате происходит упрочнение структуры стекла, проявляющееся в снижении коэффициента теплового расширения, повышении плотности и химической устойчивости данных стекол (см. рис. 2).

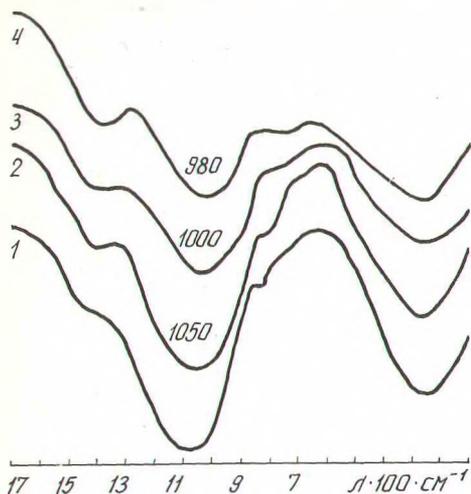
Дальнейшее увеличение концентрации  $TiO_2$  (при соотношении  $Me_2O/TiO_2 < 1$ ) создает "дефицит" оксидов щелочных металлов.

Координационные полиэдры титана на фоне общего уменьшения кремнекислородной составляющей способствуют деполимеризации кремнекислородного каркаса. Это подтверждается и данными ИК-спектроскопии.

Рис. 2. Изменение свойств стекол в системе  $Me_2O-B_2O_3-TiO_2-SiO_2-F$  при замене  $SiO_2$  на  $TiO_2$ : 1 — ТКЛР; 2 — плотность; 3 — кислотоустойчивость; 4 — температура начала размягчения.



Как видно из рис. 3, с ростом отношения  $\text{Me}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  максимальная полоса поглощения группировки  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  ( $1050 \text{ см}^{-1}$ ) смещается в направлении более низких частот ( $980 \text{ см}^{-1}$ ), что свидетельствует о деполимеризации кремнекислородных группировок и образовании связи  $\text{Si}-\text{O}$ . Кроме того, присутствие  $\text{TiO}_2$  в



стеклах в сверхмаксимально растворимом количестве способствует переходу ионов титана в катионную часть структуры и стимулирует титаносиликатную ликвацию, которая в свою очередь должна сказываться на свойствах стекол [7,8].

Рис. 3. ИК-спектры поглощения стекол системы  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{F}$  с различной концентрацией  $\text{TiO}_2$  (мол. дол., %):

1 — 12; 2 — 22; 3 — 32; 4 — 42.

Таким образом, экспериментальные данные показывают, что структура и свойства стекол системы  $\text{Me}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{F}$  находятся в сложной зависимости от концентрации в них  $\text{TiO}_2$  и от соотношения  $\text{Me}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Технология стекла/Под общ. ред. И.И.Китайгородского. — М., 1967. — 557 с. 2. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1970. — 348 с. 3. Галант Е.И. Оптические свойства и элементы строения титансодержащих стекол. — В кн.: Стеклообразное состояние. — М.—Л., 1980, с. 147—150. 4. Шульц П. Исследование свойств бинарных силикатных стекол, содержащих 10—20 вес. %  $\text{TiO}_2$ . — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 6, с. 551—558. 5. Структура титаносиликатных стекол по данным нейтронной дифракции/В.Н. Сигаев, А.А. Лошманов, Р.Я. Ходаковская и др. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 3, с. 403—406. 6. Ферланд Т. Зависимость между структурой и свойствами стекла. — Пер. ВИНТИ, № 40231/4. — М., 1964. 7. Явления ликвации в стеклах/Н.С. Андреев, О.В. Мазурин, Е.А. Порай-Кошиц и др. — Л., 1974. — 220 с. 8. Варшал Б.Т., Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллохимические аспекты ликвационных явлений в трехкомпонентных титаносиликатных системах. — Физика и химия стекла, 1975, т. 1, № 2, с. 117—121.