

С. А. Кухаренко, **А. Е. Шило**, П. П. Иценко,  
А. Н. Куцай (г. Киев)

## **Влияние диоксида титана на структуру силикатных многокомпонентных стекол**

*Изложены и обобщены основные результаты по исследованию взаимодействия расплавов стекол с тугоплавким диоксидом титана. Показано, что диоксид титана частично растворяется в натрийборосиликатном стекле. Встраиваясь в структурную сетку стекла, катион титана изоморфно замещает кремний и образует в стекле единый прочный титаноборокремнекислородный каркас, что позволяет повысить износо- и теплостойкость композиции.*

**Ключевые слова:** многокомпонентные силикатные системы, диоксид титана, взаимодействие, растворение, кремнекислородный каркас стекла, количественный фазовый анализ, абразивсодержащие стеклокомпозиции.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Основной задачей при разработке композиционных абразивсодержащих материалов является создание связующих, обеспечивающих эффективную работоспособность инструмента. При производстве абразивных инструментов из сверхтвердых материалов (СТМ) в качестве связующего материала керамических связок, а также как покрытия для порошков алмаза и кубического нитрида бора (сBN), нашли применение стекла различных систем.

Как показано ранее [1], применение смеси натрийтитаноборосиликатного и свинцовоцинкборосиликатного стекол с различной температурой трансформации позволяет получать стеклокомпозиции с высокими эксплуатационными характеристиками и наносить стеклопокрытия на порошки алмаза и сBN. При термообработке смеси таких стекол тугоплавкое натрийтитаноборосиликатное стекло растворяется в легкоплавком свинцовоцинкборосиликатном. С повышением температуры количество растворенного стекла увеличивается и образуются псевдокомпозиции с высокой смачивающей способностью по отношению к алмазу и кубониту, которые имеют физико-механические свойства выше чем исходные стекла, а также обладают высокой прочностью удержания СТМ в стекломатрице.

Обычно стекла в силикатных многокомпонентных системах, предназначенных для применения в качестве связующих абразивсодержащих композиционных инструментальных материалов, варят при температурах 1000—1100 °С, так как они, в отличие от оконных стекол, не обязательно должны обладать прозрачностью для лучей видимого света. Поэтому в их составе возможно наличие мелкокристаллических фаз и активных наполнителей, повышающих прочностные свойства композита.

На практике для повышения модуля упругости, прочности и других физико-механических свойств в щелочные стекла при варке вводят тугоплавкие

оксиды —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ . Температура варки стекла при этом составляет 1600—1700 °С.

Чтобы не повышать температуру варки и в то же время повысить физико-механические свойства стеклокомпозиционного материала, возможно введение в него тугоплавких оксидов в виде наполнителей, которые не образуют стекло, но при растворении в стеклах не ослабляют, а упрочняют стеклообразную сетку.

Например, введение диоксида титана в стекла оказывает положительное влияние на многие их свойства: коэффициент преломления, модуль упругости, прочность, коэффициент теплового расширения, термостойкость, электрические свойства. В ситаллах введение  $\text{TiO}_2$  дает возможность изменять не только химический, но и их фазовый состав, вид и содержание кристаллических фаз, размер кристаллов.

Многолетние исследования титаносодержащих стекол и ситаллов [2—9] привели к накоплению обширного экспериментального материала, но единого мнения относительно структурной роли титана в стекле и в процессах фазового разделения, протекающих при ситаллизации, нет. К настоящему времени достаточно полно исследованы физико-химические свойства бинарных титаносиликатных стекол. Эти стекла нашли применение в качестве конструкционного материала в прецизионном машиностроении из-за близкого к нулю или отрицательного температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

Так как роль титана в структуре стекла неоднозначна и во многом зависит от химического состава стекол, изучение химического взаимодействия расплавов стекол с тугоплавкими оксидами представляет проблему, необходимость решения которой определяется множеством вопросов экспериментального и теоретического характера, и представляет значительный интерес.

#### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования выбраны легкоплавкие стекла в системах  $\text{Na}_2\text{O—CaO—TiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (натрийтитаноборосиликатное),  $\text{Na}_2\text{O—CaO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (натрийборосиликатное) и  $\text{PbO—ZnO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (свинцовоцинкборосиликатное) с добавкой  $\text{TiO}_2$ . Было проведено несколько серий экспериментов с содержанием диоксида титана в исходных смесях 20, 30, 40, 50 и 80 % (по массе). Навески порошка диоксида титана и предварительно сваренных стекол, взятых в соответствующем соотношении, растирали в агатовой ступке. Далее смесь спекали в муфельной печи в течение 1—6 ч при различных температурах в интервале 500—900 °С. После этого прокаленные образцы снова растирали в агатовой ступке до получения порошка со степенью дисперсности, необходимой для дальнейшего анализа.

Содержание диоксида титана в образцах определяли количественным фазовым анализом методом рентгеновской дифрактометрии. Эксперименты проводили на аппарате ДРОН-3м с компьютерным управлением. Дифракционные спектры образцов записывали в медном фильтрованном излучении  $K\alpha$  в дискретном режиме.

В качестве эталона в образцы добавляли 20 % (по массе) оксида магния  $\text{MgO}$ , интенсивная линия которого с  $d = 2,10 \cdot 10^{-10}$  м находится вблизи аналитических линий исследуемых материалов.

Количественный рентгенофазовый анализ, в задачу которого входит определение содержания отдельных фаз в многофазовых многокомпонентных материалах, основан на зависимости интенсивности дифракционных макси-

мумов (отражений) от содержания определяемой фазы. С увеличением содержания той или иной фазы интенсивность ее отражений увеличивается. Однако для многокомпонентных стекол зависимость между интенсивностью и содержанием данной фазы неоднозначна, поскольку интенсивность отражения определяемой фазы зависит не только от ее содержания, но и от показателя ослабления  $\mu$ , характеризующего степень ослабления рентгеновского пучка при прохождении через данное вещество. Указанный показатель ослабления исследуемого стекла зависит от показателей ослабления и содержания всех оксидов, входящих в его состав.

Для того, чтобы учесть или исключить влияние изменения показателя ослабления при изменении состава исследуемых систем, нарушающего прямую пропорциональность между содержанием данной фазы и интенсивностью ее дифракционного отражения, использовали наиболее распространенный и точный для порошковых материалов метод внутреннего стандарта (метод подмешивания) [10].

Сущность метода заключается в том, что к исследуемому веществу примешивают точно известное количество эталонного вещества. Интенсивности отражений на рентгенограмме исследуемой фазы ( $I_i$ ) и эталонного вещества ( $I_{\text{эт}}$ ) будут при этом соответственно равны

$$I_i = \frac{k_i x'_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i} ; \quad (1)$$

$$I_{\text{эт}} = \frac{k_{\text{эт}} x_{\text{эт}}}{\rho_{\text{эт}} \sum_{i=1}^n x_i \mu_i} , \quad (2)$$

где  $x'_i$  и  $x_{\text{эт}}$  — содержание соответственно определяемой фазы после добавления эталонного вещества и эталона;  $k_i$  и  $k_{\text{эт}}$  — постоянные;  $\rho_i$  и  $\rho_{\text{эт}}$  — плотность фазы и эталона;  $\sum_{i=1}^n x_i \mu_i$  — сумма произведений содержания всех  $n$ , присутствующих в исследуемом образце фаз на их показатель ослабления. Поскольку  $x_{\text{эт}} = \text{const}$ , отношение

$$\frac{I_i}{I_{\text{эт}}} = k x_i , \quad (3)$$

т. е. отношение интенсивностей отражений данной фазы и эталона прямо пропорционально содержанию этой фазы. Линейная зависимость и исключение влияния на результаты определения величины показателя ослабления образца получаются в данном случае в результате того, что изменение поглощения рентгеновского излучения одинаково воздействует на интенсивность отражений от определяемой фазы и эталона, не меняя их соотношения. Для нахождения постоянной  $k$  в уравнении (3) готовят серию эталонных смесей с различным содержанием определяемых фаз и постоянным количеством эталона. На основе рентгенограмм этих смесей строят линейный градуировочный график зависимости содержания каждой фазы от соотношения  $I_i/I_{\text{эт}}$ . Процентное содержание фазы  $x'_i$  находят после съемки рентгенограммы исследуемого образца по этому графику или по формуле  $x_i = \alpha(I_i/I_{\text{эт}})$ , где

постоянную  $\alpha$  определяют по углу наклона прямой на градуировочном графике.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изменения в структуре взаимодействующих расплавов стекол с диоксидом титана изучали с помощью ИК спектров поглощения в области 400—1600  $\text{см}^{-1}$ . Согласно [2], характеристические полосы поглощения, обусловленные различным координационным состоянием титана, лежат в области следующих волновых чисел: 500—700  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{TiO}_6$ , 700—900  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{TiO}_5$ , 700—960  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{TiO}_4$ .

На рис. 1 приведен ИК спектр рутила ( $\text{TiO}_2$ ), на котором наблюдается широкая полоса поглощения в области 500—700  $\text{см}^{-1}$ . Эту полосу относят к колебаниям  $\text{Ti—O}$  в связанных октаэдрах  $\text{TiO}_6$  [2, 11].

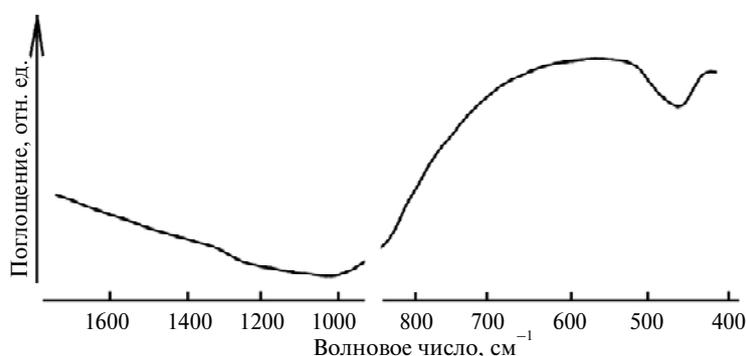


Рис. 1. ИК спектр поглощения рутила ( $\text{TiO}_2$ ).

Сравнение ИК спектров щелочносиликатных стекол в системе  $\text{Na}_2\text{O—CaO—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  с содержанием  $\text{SiO}_2 > 50\%$  (по массе) и с добавкой от 5 до 20 % (по массе) диоксида титана в качестве наполнителя (рис. 2) позволяет заключить, что в сетке натрийборосиликатных стекол реализуется шестикординированное состояние титана. Выявленные характеристические полосы поглощения лежат в интервале волновых чисел 500—700  $\text{см}^{-1}$ , что свидетельствует об их принадлежности группам  $\text{TiO}_6$  [2, 11].

Как следует из спектра поглощения (см. рис. 2), введение диоксида титана в натрийборосиликатное стекло приводит к сдвигу края поглощения в длинноволновую часть спектра. Одновременно в спектре появляется максимум поглощения при 480—510  $\text{см}^{-1}$ , интенсивность которого растет с повышением концентрации  $\text{TiO}_2$ . Зависимость смещения максимума полосы поглощения при 485  $\text{см}^{-1}$  от количества введенного тугоплавкого диоксида титана приведена на рис. 3.

Из-за высокой способности титана к комплексообразованию ионы  $\text{Na}^+$  отдают связанный с ними кислород на построение координационных полиэдров титана с преимущественным образованием в структуре стекла натрийтитанатных комплексов типа  $[\text{TiO}_{6/2}]^{2-}\text{Na}_2^+$ . Несмотря на то, что титан в шестикординированном состоянии играет роль модификатора, однако обладая более прочной связью с кислородом (по сравнению с одно- и двухвалентными катионами), он в виде ионов  $\text{Ti}^{4+}$  встраивается в сетку стекла, образуя комплексы  $[\text{TiO}_{6/2}]^{2-}\text{Na}_2^+$ .

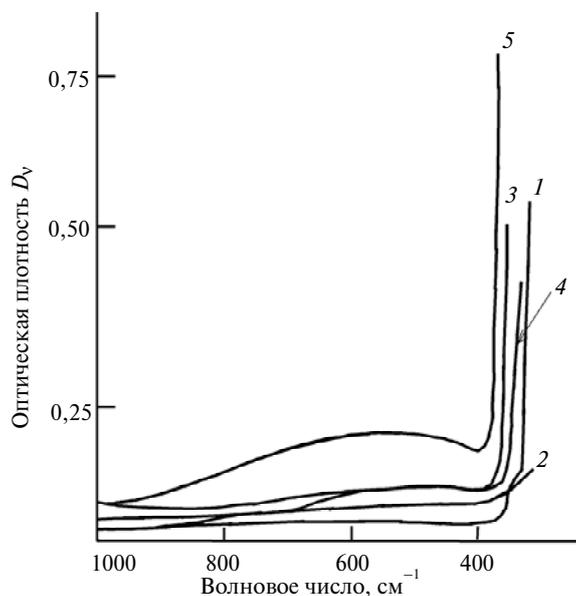


Рис. 2. Спектр оптического поглощения натрийборосиликатного стекла в исходном состоянии (1) и с добавкой  $\text{TiO}_2$ : 5 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) % (по массе).

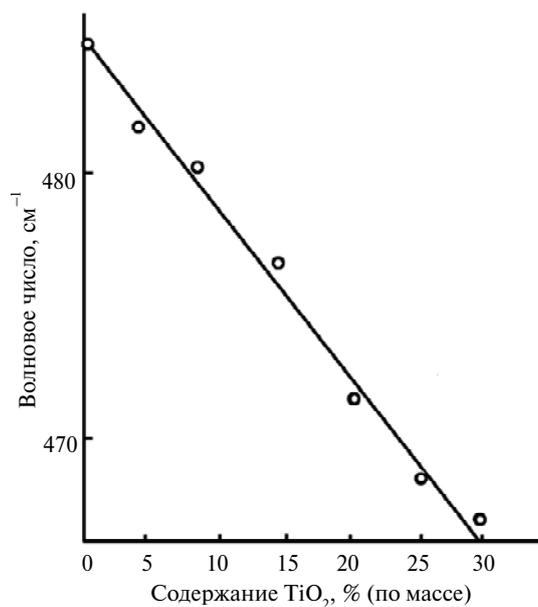


Рис. 3. Зависимость смещения максимума полосы поглощения при  $485 \text{ cm}^{-1}$  от количества диоксида титана.

Образующаяся при замещении  $\text{SiO}_2$  на  $\text{TiO}_2$  титаносиликатная сетка, группы  $[\text{TiO}_{6/2}]^{2-}$  в которой соединяются с тетраэдрами  $\text{SiO}_4$  через вершины и забирают для компенсации избыточного заряда катионы  $\text{Na}^+$ , отличается от кремнекислородной сетки чистого натрийборосиликатного стекла более высокой степенью связности [12]. При этом увеличивается и сила связи катиона  $\text{Na}^+$  с кислородом, и прочность его закрепления в сетке стекла при переходе от групп  $[\text{Si}_{3/2}\text{O}]^-\text{Na}_2^+$  к группам  $[\text{TiO}_{6/2}]^{2-}\text{Na}_2^+$ . Сочетание этих двух факторов и обуславливает упрочнение структуры стекла, проявляющееся в снижении

коэффициента термического расширения, повышении вязкости, микротвердости, химической стойкости.

В связи с большим различием ионных радиусов катионов, радиусов тетраэдрических анионов и координационных чисел  $Ti^{4+}$  и  $Si^{4+}$  существование в расплаве натрийборосиликатного стекла с добавкой  $TiO_2$  достаточно прочных смешанных титаносиликатных комплексов вряд ли возможно. Выполняя функцию аниона,  $Ti^{4+}$  не переходит из октаэдрической в тетраэдрическую координацию, изоморфно замещая кремний. Таким образом, различием ионных радиусов и типа химической связи обосновывается отсутствие изоморфного смешивания тетраэдров  $[TiO_4/2]$  и  $[SiO_4/2]$ , а смешанная титаносиликатная сетка состоит из полиэдров различного типа — тетраэдров  $[SiO_4/2]^-$  и октаэдров  $[TiO_6/2]^{2-}$ , и это сказывается на свойствах композита из натрийборосиликатного стекла с добавкой оксида титана, связанных с диффузией катионов и релаксационными процессами.

Соединение октаэдров титана между собой и с кремнекислородными тетраэдрами вершинами возможно только при наличии в полостях структуры крупных катионов Na, Ca. При таком соединении октаэдров титана кислород делит свой заряд между двумя атомами титана, что приводит к появлению на октаэдрах избыточного отрицательного заряда (анионные группы  $[TiO_6/2]^{2-}$ ), который и компенсируется зарядом крупных катионов, заселяющих пустоты каркаса и обеспечивающих электронейтральность структуры и ее упрочнение. Это возможно при соотношении  $Na_2O/TiO_2 \geq 1$  [13].

При соотношении  $Na_2O/TiO_2 < 1$  ион  $Ti^{4+}$  переходит в катионную часть структуры и вызывает ее разупрочнение и, как следствие этого, увеличение КТР, снижение химической стойкости, температуры размягчения и вязкости [13].

Таким образом, четко выраженная склонность иона  $Ti^{4+}$  к октаэдрическому окружению обуславливает не изоморфное замещение  $Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$  в композите натрийборосиликатное стекло—оксид титана, сформированном в температурном интервале 550—700 °С, а образование смешанного титаносиликатного каркаса, состоящего из кремнекислородных тетраэдров  $SiO_4$  и октаэдров  $TiO_6$ . При этом важную роль играет количество модифицирующих катионов  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ . Необходимость их избытка свидетельствует не в пользу изоморфного замещения тетраэдров  $SiO_4$  на тетраэдры  $TiO_4$ , а позволяет предположить образование анионных октаэдрических групп  $[TiO_6/2]^{2-}$ , соединяющихся между собой и с Si тетраэдрами в смешанной сетке вершинами и требующих в связи с этим присутствия  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  для компенсации отрицательного заряда.

Термическая обработка композита натрийборосиликатное стекло—диоксид титана в зависимости от концентрации  $TiO_2$  по-разному влияет на его спектральные характеристики. Для композитов с низким содержанием  $TiO_2$  термическая обработка мало влияет на спектр поглощения. Максимум поглощения полосы при 485  $cm^{-1}$  до температуры термообработки 850 °С не меняется. В композитах с большим содержанием  $TiO_2$  термическая обработка приводит к постепенному исчезновению максимума при 480—510  $cm^{-1}$  в спектрах оптического поглощения и одновременному возникновению в них нового интенсивного максимума в области 750  $cm^{-1}$ . Это хорошо видно на спектрах оптического поглощения композита, сформированного из натрийборосиликатного стекла с добавкой 20 % (по массе) диоксида титана, приведенных на рис. 4. Начиная с температуры термообработки 750 °С, на спек-

трах отчетливо виден максимум в области  $750\text{ см}^{-1}$ , что может свидетельствовать о четверной координации титана [2].

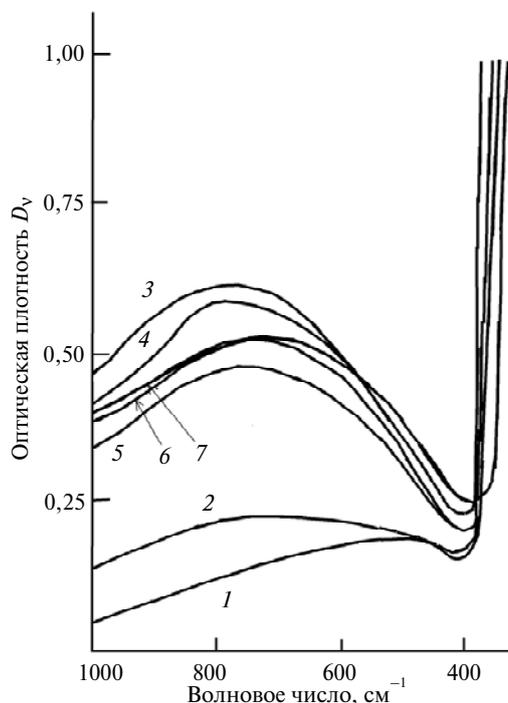


Рис. 4. ИК спектры поглощения натрийборосиликатного стекла с добавкой 20 % (по массе)  $\text{TiO}_2$  в зависимости от температуры обработки: 700 (2), 750 (3), 800 (4), 850 (5), 900 (6), 950 (7) °C; исходное стекло (1).

В ИК спектрах композита, сформированного из натрийборосиликатного стекла с добавкой 30 % (по массе) диоксида титана, термообработанного при различных температурах (рис. 5), после 700 °C наблюдается сдвиг максимума полосы при  $1000\text{ см}^{-1}$  (около  $30\text{ см}^{-1}$ ) в длинноволновую область. Это свидетельствует об интенсивном взаимодействии  $\text{TiO}_2$  с натрийборосиликатным стеклом. Растворяясь в стекле,  $\text{TiO}_2$  воздействует на боркремнекислородный каркас.

При температуре термообработки свыше 700 °C ион  $\text{Ti}^{4+}$  может встраиваться в боркремнекислородный каркас (выступать в роли сеткообразователя), что соответствующим образом и проявляется в ИК спектрах сдвигом полосы поглощения при  $1000\text{ см}^{-1}$  [14]. В [15] также отмечено, что замещение одного атома другим с большей атомной массой (атомная масса Si — 28,08, а Ti — 47,90) должно сопровождаться сдвигом полос поглощения к более низким частотам.

Таким образом, из спектров поглощения (см. рис. 4, 5) можно сделать вывод, что в композите натрийборосиликатное стекло—диоксид титана при повышении температуры термообработки наряду с шестерной координацией присутствует титан в четверной координации, который образует в стекле единый титаноборкремнекислородный каркас, на что и указывает наблюдаемый сдвиг полосы поглощения при  $1000\text{ см}^{-1}$ . Такая ситуация вполне возможна, поскольку в натрийборосиликатном стекле имеется достаточное количество ионов-модификаторов:  $\text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} = 25\%$  (мол.).

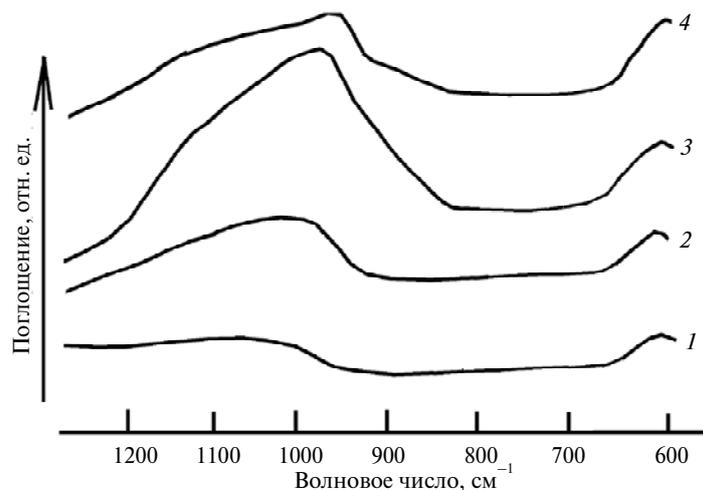


Рис. 5. ИК спектры поглощения композита, сформированного из натрийборосиликатного стекла с добавкой 30 % (по массе)  $\text{TiO}_2$  в зависимости от температуры обработки: 600 (1), 700 (2), 800 (3), 900 (4) °С.

Данные ИК спектроскопии, свидетельствующие об интенсивном взаимодействии  $\text{TiO}_2$  с натрийборосиликатным стеклом и растворении в нем, подтверждает и рентгеноструктурный анализ. На рис. 6 приведены дифрактограммы композита на основе натрийборосиликатного стекла с добавкой 30 % (по массе)  $\text{TiO}_2$  при различных температурах термообработки. При термообработке в интервале 600—700 °С диоксид титана представлен рутильной формой. На дифрактограмме (рис. 6, кривая 1) главные линии рутила представлены межплоскостными расстояниями  $(3,23, 2,49, 2,28, 2,05, 1,696, 1,616, 1,357) \cdot 10^{-10}$  м [16]. При повышении температуры до 800 °С появляются линии основного титаносиликата — сфена (титанита) —  $\text{CaTiSiO}_5$ . На дифрактограмме при 900 °С (рис. 6, кривая 2) видно, что образуется сфен, который представлен линиями с межплоскостными расстояниями  $(3,20, 2,47, 2,28, 2,05, 1,675, 1,488, 1,343) \cdot 10^{-10}$  м [17].

Как видно из рис. 6, при термообработке при температуре 600 °С, когда подвижность структурных элементов расплава мала, а следовательно, невысока и скорость химической реакции, интенсивность основного пика  $\text{TiO}_2$  ( $d = 3,23 \cdot 10^{-10}$  м) составляет около 400 единиц. С повышением температуры до 900 °С вследствие интенсификации реакции интенсивность основного пика  $\text{TiO}_2$  возрастает в 3 раза, следовательно большая часть диоксида титана растворяется в натрийборосиликатном стекле с образованием титаносиликата — сфена.

Таким образом, вопрос о координационном состоянии титана в композите нашел подтверждение при использовании прямого структурного метода — рентгеноструктурного анализа.

В композите на основе кристаллизующегося свинцовоцинкборосиликатного стекла при введении в него  $\text{TiO}_2$  наблюдается полная аналогия поведения с композитом на основе некристаллизующегося натрийборосиликатного стекла, что указывает на доминирующую роль именно  $\text{TiO}_2$ . Если характер влияния  $\text{TiO}_2$  на свойства силикатных стекол в различных системах примерно одинаков, то изменение свойств существенно различается и зависит не только от содержания  $\text{TiO}_2$ , но и от состава стекла (кристаллизующееся или не-

кристаллизующееся), вида и концентрации катионов щелочных и щелочно-земельных металлов [18]. Так, известно [19], что в свинцовосиликатных щелочных стеклах введение 2 %  $\text{TiO}_2$  способствует усилению общей структуры стекла. В магневоалюмосиликатных стеклах введение  $\text{TiO}_2$  сопровождается увеличением групп  $\text{AlO}_6$ , что влечет за собой образование неоднородностей, приводящих к кристаллизации системы [20].

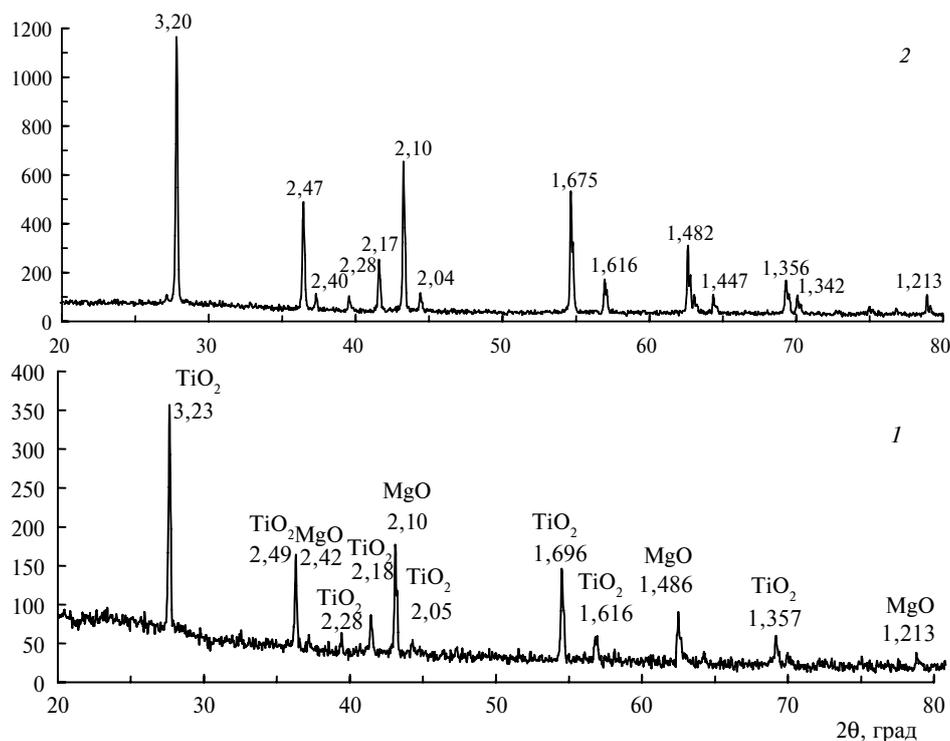


Рис. 6. Дифрактограммы композита, сформированного из натрийборосиликатного стекла с добавкой 30 % (по массе)  $\text{TiO}_2$  в зависимости от температуры обработки: 600 (1), 900 (2) °С.

На рис. 7 приведена зависимость оптической плотности поглощения при  $600 \text{ см}^{-1}$  от температуры термообработки для чистого рутила и композита из смеси свинцовоцинкборосиликатного стекла и  $\text{TiO}_2$ . При повышении температуры термообработки до 900 °С оптическая плотность  $D_{600}$  (рис. 7, кривая 1) возрастает. Однако в исследуемом интервале температур она ниже значений  $D_{600}$  образцов чистого  $\text{TiO}_2$ . Такое различие в значениях оптической плотности вызвано разным структурным положением иона  $\text{Ti}^{4+}$  в исследуемых образцах. В  $\text{TiO}_2$  ион  $\text{Ti}^{4+}$  находится только в шестерной координации, а в образцах свинцовоцинкборосиликатное стекло—диоксид титана, наряду с шестерной координацией присутствует и четверная.

Введение  $\text{TiO}_2$  повышает кристаллизационную способность стекла, причем при определенной его концентрации наблюдается качественное изменение структуры продуктов кристаллизации от поверхностной грубодисперсной к объемной тонкодисперсной, характерной для ситаллов.

Известно [2], что количество  $\text{TiO}_2$  необходимое для ситаллизации зависит от содержания остальных компонентов стекла и может меняться в широких пределах (4—40 % (по массе)). При низких концентрациях (4—12 % (по массе)) двуокись титана является катализатором, способствующим увеличению

центров кристаллизации, при более высоких концентрациях сама принимает активное участие в фазовых превращениях и на определенных этапах процесса выделяется из стекла в виде кристаллических соединений (рутил, анатаз, титанаты).

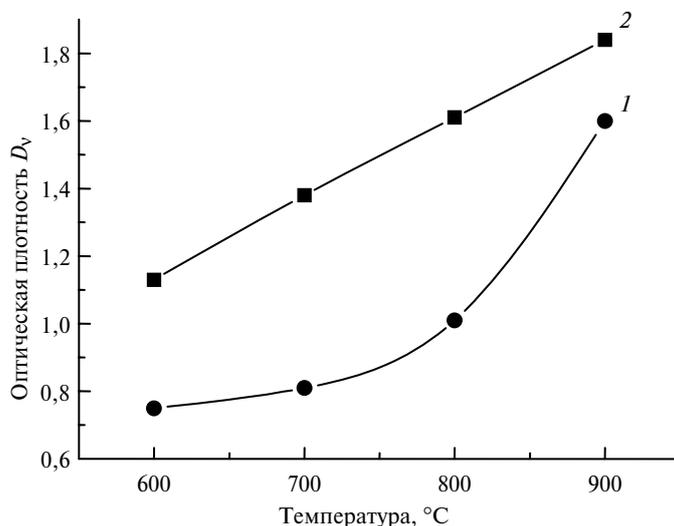


Рис. 7. Зависимость оптической плотности  $D_{600}$  от температуры термообработки для композита, сформированного из свинцовоцинкборосиликатного стекла с добавкой 30 % (по массе)  $TiO_2$  (1) и чистого  $TiO_2$  (2).

Однако введение  $TiO_2$  в натрийборосиликатное стекло не только не приводит к образованию ситаллов, но подавляет процессы ликвации и кристаллизации.

Анализ широкой серии титаносодержащих ситаллов [2] показал, что все они принадлежат к системам одного типа — алюмосиликатным, однако и в этих системах стекла высокой основности не склонны к ситаллизации при введении  $TiO_2$ .

Такая избирательность каталитического действия  $TiO_2$  указывает на важное значение для его проявления химического состава и структуры исходных силикатных стекол, которые и определяют структурное положение ионов  $Ti^{4+}$ . В высокощелочных силикатных стеклах, таких как исследуемое стекло системы  $Na_2O—CaO—B_2O_3—SiO_2$ , при введении в него добавки  $TiO_2$  ионы  $Ti^{4+}$  находятся в шестерной координации и при наличии в стекле катионов натрия и кальция образуют структурные комплексы типа  $[TiO_6]^{2-}Na_2^+$ , которые, встраиваясь в сетку стекла, создают в нем смешанный титаносиликатный каркас, повышая степень связности сетки стекла и прочность материала, сформированного из данного стекла с введенной модифицирующей добавкой  $TiO_2$ . При повышении температуры термообработки в композитах на основе стекол систем  $Na_2O—CaO—B_2O_3—SiO_2$  и  $PbO—ZnO—B_2O_3—SiO_2$ , наряду с шестерной координацией, присутствует также титан в четверной координации, который образует в стекле единый титаноборокремнекислородный каркас.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можем высказать предположение, что титан входит в кремнекислородный каркас стекла в виде групп  $TiO_6$  и  $TiO_4$ . При повышении температуры термообработки возможно существование титана в обоих видах координации.

Встраивание октаэдров  $\text{TiO}_6$  или тетраэдров  $\text{TiO}_4$  в кремнекислородные цепи стекла приводит к образованию прочной титаносиликатной кислородной сетки и сопровождается укреплением структуры стекла. В малощелочных силикатных стеклах с малым количеством ионов-модификаторов роль титана как компонента, укрепляющего структуру стекол, снижается.

Количество оксида титана в смеси легкоплавких стекол с  $\text{TiO}_2$  определяли исходя из интенсивности характерных линий с известными значениями межплоскостных расстояний  $d$  на рентгенограммах (называемых далее аналитическими), сравнивая с предварительно построенными градуировочными зависимостями интенсивности пиков  $\text{TiO}_2$  от содержания его в смеси.

Для построения градуировочных графиков использовали рентгенограммы эталонных смесей  $\text{TiO}_2$  со стеклами в системах  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  при содержании  $\text{TiO}_2$  равном 0, 20, 40, 50 и 100 % (по массе).

На рис. 8 как пример приведена полученная экспериментальная зависимость для определения содержания  $\text{TiO}_2$  в смеси натрийтитаноборосиликатного стекла и  $\text{TiO}_2$ . На оси ординат откладывали величины отношения интенсивности аналитических линий  $\text{TiO}_2$  и эталона  $\text{MgO}$ , на оси абсцисс — их массовые доли. Полученные точки методом наименьших квадратов интерполированы прямой линией, причем зависимость интенсивности пиков  $\text{TiO}_2$  от его содержания имеет вид прямой с началом в центре координат. Относительная ошибка измерений составляла 3—5 %.

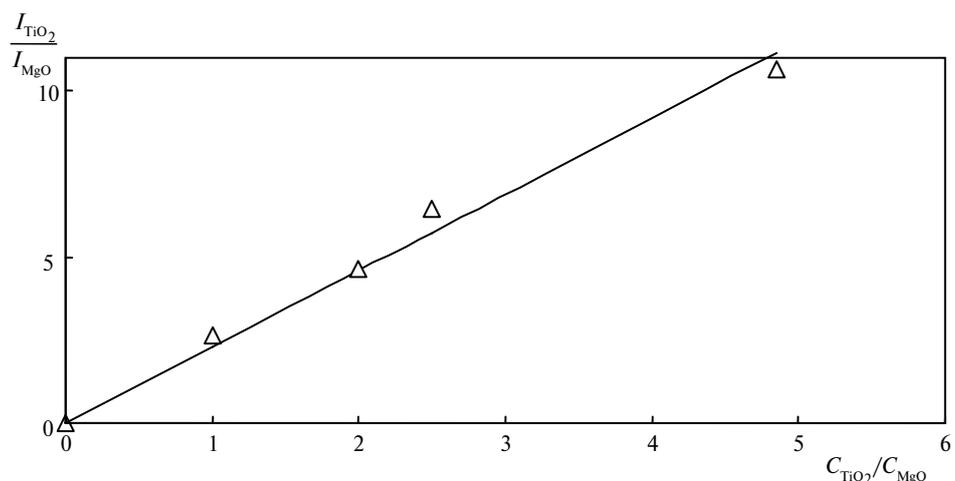


Рис. 8. Градуировочный график для определения содержания  $\text{TiO}_2$  в смеси легкоплавкого натрийтитаноборосиликатного стекла с  $\text{TiO}_2$ .

Для исследования растворения диоксида титана в натрийтитаноборосиликатном стекле образцы из смеси стекла и 40 % (по массе)  $\text{TiO}_2$  были выдержаны при различных температурах в течение 2 ч. Полученные спеки растирали в агатовой ступке до получения порошка со степенью дисперсности необходимой для рентгеновского анализа и к ним добавляли 20 % (по массе)  $\text{MgO}$ . Образцы были сняты при тех же параметрах съемки, что и в градуировочных экспериментах. Полученные результаты приведены на рис. 9. Исходя из известной зависимости интенсивности аналитических рентгеновских линий, можно оценить долю растворенного диоксида титана в стекле. Относительная погрешность определения количества  $\text{TiO}_2$  находилась в пре-

делах 1—3 %. С целью исключения влияния условий съемки до и после съемки каждого образца дополнительно снимали эталонные максимумы определяемой фазы.

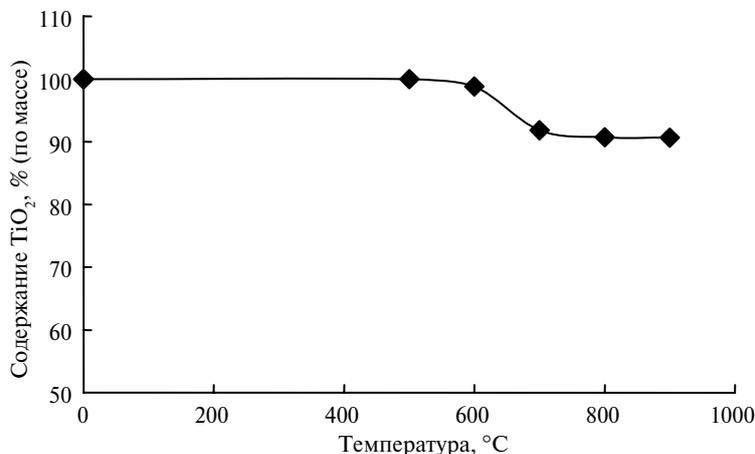


Рис. 9. Температурная зависимость содержания TiO<sub>2</sub> в системе TiO<sub>2</sub>—натрийтитаноборосиликатное стекло.

Из анализа рентгенограмм отожженных в интервале температур 600—900 °C образцов системы TiO<sub>2</sub>—натрийтитаноборосиликатное стекло (см. рис. 6) следует, что, начиная с температуры 800 °C, наблюдается частичное взаимодействие диоксида титана со стеклообразующим расплавом с образованием основного титаносиликата CaTiSiO<sub>5</sub>. С повышением температуры до 900 °C количество сфена увеличивается, о чем свидетельствует трехкратное повышение интенсивности отражений, следовательно, растворимость диоксида титана в натрийтитаноборосиликатном стекле увеличивается.

За счет перехода части титана в отдельную фазу титаносиликата — сфена CaTiSiO<sub>5</sub> — число атомов титана, изоморфно замещающих атомы кремния, уменьшается, что ведет к сокращению длины связи Si—O и числа мостиков Ti—O—Si и, следовательно, как было показано ранее (см. рис. 5), к сдвигу полос поглощения в ИК спектрах в высокочастотную область и к изменению их интенсивностей. Из рис. 9 можно определить, что содержание диоксида титана, оставшегося в стеклообразной фазе после термообработки образца стекла системы Na<sub>2</sub>O—CaO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> с добавкой 40 % (по массе) TiO<sub>2</sub>, составляет ~ 9 % (по массе).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что в композициях натрийборосиликатного и натрийтитаноборосиликатного стекол с диоксидом титана в температурном интервале 550—800 °C титан находится в основном в шестикординированном состоянии и ионы Ti<sup>4+</sup> встраиваются в сетку стекла в виде комплексов [TiO<sub>6/2</sub>]<sup>2-</sup>Na<sub>2</sub><sup>+</sup>, образуя в нем смешанный титаносиликатный каркас и, повышая степень связности сетки стекла, упрочняют ее и приводят к более плотной упаковке ионов, повышая тем самым прочность композиционного материала.

Методом количественного рентгенофазового анализа определено, что, начиная с температуры 800 °C, титан, находящийся в четверной координации, интенсивно взаимодействует с натрийборосиликатным и натрийтитаноборосиликатным стеклами, частично растворяясь в них с образованием сфена

CaTiSiO<sub>5</sub>. Встраиваясь в каркас стекла, титан изоморфно замещает кремний и образует в стекле единый прочный титаноборокремнекислородный каркас, что позволяет повысить износо- и теплостойкость композиции.

*Викладено і узагальнено основні результати з дослідження взаємодії розплавів скла з тугоплавким діоксидом титану. Показано, що діоксид титану частково розчиняється в натрійборосилікатному склі. Вбудовуючись в структурну сітку скла, катіон титану ізоморфно заміщує кремній і утворює у склі єдиний міцний титаноборокремнекисневий каркас, що дозволяє підвищити зносо- та теплостійкість композиції.*

**Ключові слова:** багатоконпонентні силікатні системи, діоксид титану, взаємодія, розчинення, кремнекисневий каркас скла, кількісний фазовий аналіз, абразивовмісні склокомпозиції.

*The main results of the interaction of molten glass from the refractory titanium dioxide were described and summarized. It is shown that titanium dioxide is partially dissolved in the natriumborosilicate glass. By embedding in the structural network of glass the titanium cations isomorphically replace by silicon and forms a mutual solid glass titaniumboronsiliconoxygen frame, which improves the wear-and heat resistance composition.*

**Key words:** compound silicate system, titanium dioxide, interaction, dissolution, silicon-oxygen framework of glass, quantitative phase analysis, abrasive-contain glass composites.

1. Шило А. Е., Кухаренко С. А., Клименко Н. Г. и др. Влияние диффузионных процессов на взаимодействие в многокомпонентных силикатных системах // Сверхтв. материалы. — 2008. — № 2. — С. 44—56.
2. Ходаковская Р. Я. Химия титаносодержащих стекол и ситаллов. — М.: Химия, 1978. — 288 с.
3. Ходаковская Р. Я., Павлушкин Н. М. Взаимосвязь структуры алюмосиликатных стекол и их ливкации и кристаллизации, вызванных введением TiO<sub>2</sub> // Физика и химия стекла. — 1976. — 2, № 3. — С. 246—252.
4. Мурашкевич А. Н., Лавицкая А. С., Баранникова Т. И., Жарский И. М. Инфракрасные спектры поглощения и структура композитов TiO<sub>2</sub>—SiO<sub>2</sub> // Журн. прикл. спектроскопии. — 2008. — 75, № 4. — С. 724—728.
5. Копысов В. А., Булер П. И., Топорищев Г. А., Семенов Н. Н. Анодное растворение титана в расплаве силикатного стекла // Физика и химия стекла. — 1978. — 4, № 4. — С. 498—500.
6. Ромащенко Ю. Н., Брытов И. А., Антоева Т. М. и др. Рентгеноспектральное исследование характера химической связи в стеклах системы SiO<sub>2</sub>—TiO<sub>2</sub> и кристаллических титанатах // Там же. — 1981. — 7, № 4. — С. 391—396.
7. Штин А. П., Слепухин В. К. О структурной роли титана в калиевых алюмофосфатных стеклах по данным исследования кинетики их химического разрушения // Там же. — 1979. — 5, № 2. — С. 171—177.
8. Клюев В. П. Зависимость дилатометрических свойств стекол от их структуры. II. Силикатные, фосфатные, фторсодержащие и титаносодержащие стекла // Там же. — 2006. — 32, № 2. — С. 271—285.
9. Тавгень В. В., Родцевич С. П., Минкевич Т. С. Щелочные титаносиликатные стекла для белых стеклоэмалей с повышенной коррозионной стойкостью // Стекло и керамика. — 2005. — № 7. — С. 31—33.
10. Малинин Ю. С., Рязин В. П., Волков О. С. Количественный рентгеновский фазовый анализ клинкера // Тр. НИИЦемент. — 1962. — Вып. 17. — С. 3—12.
11. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов. — М.: МГУ, 1967. — 188 с.
12. Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону: Справ. / Под ред. В. Н. Кондратьева. — М.: Наука, 1974. — 352 с.
13. Анпен А. А. Химия стекла. — Л.: Химия, 1970. — 352 с.
14. Nakamura T., Suginozawa Y., T Yanagase. Infrared absorption spectra of silicate glasses containing TiO<sub>2</sub> // J. Ceram. Soc. Jap. — 1976. — 84, N 970. — P. 293—298.
15. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. — М.: МГУ, 1976. — 175 с.

16. *Михеев В. И.* Рентгенометрический определитель минералов. — М.: Госгеолтехиздат, 1957. — Т. 1. — 868 с.
17. *Powder diffraction file search manual.* ASTM. USA. — 1976. — N 25—177.
18. *Павлова Г. А., Аматауни А. Н.* Физико-химические свойства стекол с низким коэффициентом термического расширения в системе  $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2$  // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1975. — **11**, № 9. — С. 1686—1689.
19. *Rao Bh. V. J.* Influence of  $\text{TiO}_2$  on properties of glasses in the system  $\text{K}_2\text{O—PbO—SiO}_2\text{—TiO}_2$  and its relation to structure // J. Amer. Ceram. Soc. — 1963. — **46**, N 3. — P. 107—114.
20. *Павлушкин Н. М., Ходаковская Р. Я., Орлова Л. А., Орлов В. В.* Исследование структурных изменений в титаносодержащих стеклах при их микроликвации методом ЭПР // Ликвационные явления в стеклах. — Л.: Наука, 1969. — С. 109—113.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 19.04.10