

- бариевые стекла. Минск, 1959. 3. Варгин В.В., Хейфец В.С. - ЖПХ., 1964, 1915 - 1920. 4. Сильверстрович С.И. - Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 37, 1962, 85-98. 5. Бабосова А.К., Жунина Д.А., Скрипко Г.Г. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 3, Минск, 1974, 42 - 48. 6. Блюменталь У.Б.. Химия циркония. М., 1963. 7. Безбородов М.А., Пых Е.С. Опыт получения циркониево-литиевых глазурей и изучение их свойств. Минск, 1959. 8. Booth F.T., Peel G.W. - Trans. Brit. Ceram. Soc. 1959, № 9, 532-561. 9. Лесков А.Л. Эмаль и эмалирование металлов. Л., 1967, 60-68. 10. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974, 199. 11. Павлушкин Н.М., Эллерн Г.А. - "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1975, 11, № 10, 1869-1873. 12. Kenneth Shaw. - Brit Crayworker, 1966, 75, 894, 371-373. 13. Беляев Г.И. и др. - "Изв. высш. учебн. завед. Химия и химическая технология", 1962, 5, № 6, 960-964. 14. Беляев Г.И., Баринов Ю.Д. - "Стекло и керамика", 1963, № 3, 20-23. 15. Варгин В.В., Хейфец В.С. Эмаль и эмалирование металлов. Л., 1957, 49-54. 16. Белов Н.В. - ДАН СССР, 71, № 1, 1950, 61-64.

Л.Н. Мартынова, Е.М. Дятлова

СИНТЕЗ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ *

Неорганические стекла широко применяются для герметизации различных электронных устройств, печатных схем и полупроводниковых механизмов. В тех случаях, когда температура герметизации не должна превышать $500^\circ - 600^\circ \text{C}$, применяются легкоплавкие стекла. Однако такие стекла имеют ослабленную структуру и пониженные характеристики физико-химических свойств.

Особый интерес представляют легкоплавкие термостойкие стекла. Трудность синтеза таких стекол очевидна, так как известно, что чем ниже температура размягчения стекла, тем выше его коэффициент линейного расширения, и наоборот [1].

* Работа выполнена под руководством Н.Н. Ермоленко.

С целью синтеза легкоплавких термостойких стекол на основе анализа литературных данных нами была выбрана четырехкомпонентная система $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$.

Исследование сечений системы с содержанием окиси натрия до 12,5 мол. % показало возможность синтеза в ней устойчивых против кристаллизации стекол, обладающих удовлетворительными варочными и выработочными свойствами и повышенными термохимическими характеристиками. В указанной системе имеются стекла с температурой начала размягчения $500-650^\circ\text{C}$, коэффициентом термического расширения в пределах $49-56 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$ и удовлетворительными технологическими свойствами.

Основываясь на накопленных эмпирических сведениях по изучению различных стеклообразных систем, а также на данных о влиянии на свойства стекол разных компонентов, можно полагать возможным снижение температуры начала размягчения стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ путем введения в нее дополнительных окислов с низкой температурой плавления или частичной заменой одних окислов другими с близкими кристаллохимическими характеристиками. Такими компонентами могут быть ионы с внешней электронной оболочкой, содержащей 18 и более электронов, а также ионы с малыми зарядами. При этом положительное влияние оказывает увеличение фактора многокомпонентности стекол [2].

С целью снижения температуры начала размягчения стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ без ухудшения основных термохимических свойств в нее были введены Li_2O и CuO , которые широко применяются при синтезе легкоплавких стекол. Причем CuO способствует улучшению адгезионных свойств стекла при спаивании его с металлами. [3].

Указанные окислы вводились в состав стекол сечения $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{ZnO} \cdot 7,5\text{Na}_2\text{O}$ в количестве CuO 2,5 мол.%, Li_2O - 3,75 мол. % вместо соответствующего количества Na_2O .

Варка опытных стекол велась в газовой печи при температуре 1400°C в течение 0,5 ч в тиглях емкостью 0,2 л. Среда поддерживалась окислительной. Выработка стекол велась путем отливки стекломассы на металлическую плиту. Все стекла имели голубовато-зеленый цвет. Результаты варки опытных стекол

показаны на рис. 1. Как видно из рисунка, введение Li_2O и CuO в выбранное сечение приводит к уменьшению области прозрачных стекол и увеличению области опаловых стекол, что находится в соответствии с результатами исследований, проведенных в других щелочесодержащих системах [4 - 8].

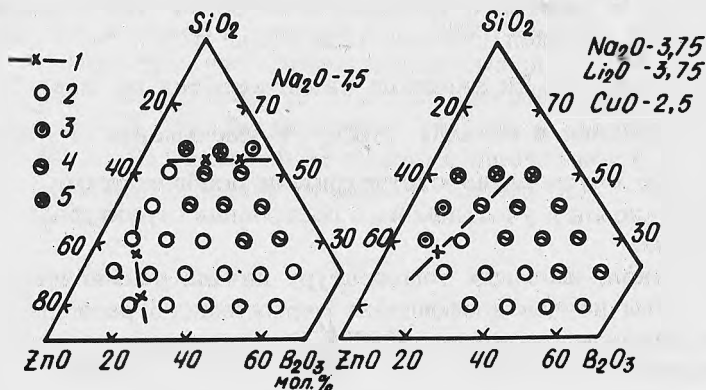


Рис. 1. Результаты варки стекол сечений $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{ZnO} \cdot 7,5\text{Na}_2\text{O}$ и $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{CuO} \cdot z\text{ZnO} \cdot 3,75\text{Li}_2\text{O} \cdot 3,75\text{Na}_2\text{O}$, мол. %: 1 - изотерма стеклособразования при 1400°C ; 2 - стекло; 3 - стекло с непроваром; 4 - стекло опаловое; 5 - стекло, кристаллизующееся при вывароме.

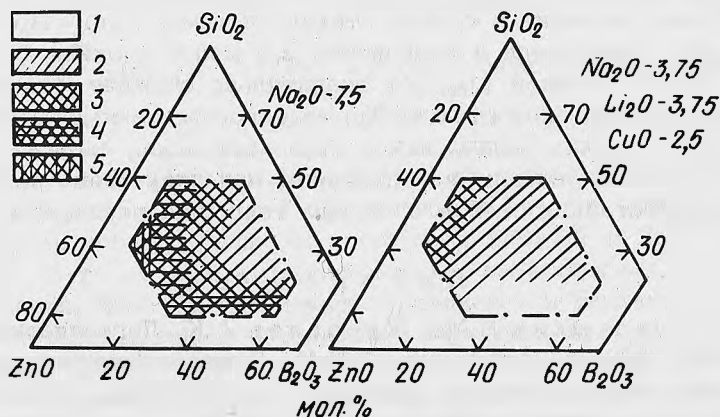


Рис. 2. Кристаллизационные свойства стекол сечений $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{ZnO} \cdot 7,5\text{Na}_2\text{O}$ и $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{CuO} \cdot z\text{ZnO} \cdot 3,75\text{Li}_2\text{O} \cdot 3,75\text{Na}_2\text{O}$, мол. %: 1 - стекло; 2 - кристаллическая пленка; 3 - кристаллическая корка; 4 - объемная кристаллизация с оплавлением образцов; 5 - объемная кристаллизация без оплавления образцов.

Исследование кристаллизационной способности опытных стекол выбранного сечения с оксидами лития и меди показало (рис. 2), что большинство из них склонны к поверхностной

кристаллизации в температурном интервале 600–1000°С. В сечении, содержащем окислы меди и лития, имеется область стеклок, устойчивых против кристаллизации, которая характеризуется пониженным содержанием SiO_2 .

Температура начала размягчения стекол, содержащих Li_2O и CuO , находится в пределах 480–550°С, что значительно ниже, чем у стекол четверной системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$. Ее значения увеличиваются по мере повышения содержания в стеклах SiO_2 и уменьшения количества B_2O_3 , что обусловлено структурными особенностями строения данных окислов и участием их в построении структурного каркаса стекла.

У стекол, имеющих температуру начала размягчения 480–520°С, был изучен коэффициент термического расширения в температурном интервале 20–320°С. Его значения находились в пределах $45 - 55 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, т.е. почти на уровне характеристик этого свойства исходных четырехкомпонентных стекол. Как видно, окислы CuO и Li_2O не оказали решительного влияния на тепловое расширение исходных стекол, что и предполагалось в начале работы при анализе литературных данных.

Таким образом, проведенным исследованием было установлено, что введение в состав стекол системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO} - \text{Na}_2\text{O}$ окиси меди в количестве 2,5 мол.% и окиси лития 3,75 мол.% (взамен Na_2O) значительно снижает температуру начала размягчения стекол. Кроме того, указанные окислы не ухудшают прочих физических и технологических свойств стекол и могут быть успешно использованы при получении легкоплавких термостойких стекол с низким тепловым расширением.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970. 2. Павлушкин Н.М. Влияние фактора многокомпонентности на свойства стекол. - Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1954, 19, 187–192. 3. Ходский Л.Г., Стефанюк И.В. Исследование стеклообразования и свойств стекол в системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaF}_2 - \text{SiO}_2$. - Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". Минск, 1971, 58–60. 4. Андреев Н.С., Бойко Г.Г. Влияние окислов лития, калия и цезия на расслаивание натриевосиликатных стекол. - В сб.: Ликвационные явле-

ния в стеклах. Л., 1969, 48-52. 5. Боргман В.А., Лeko В.К., Маркарян В.К. Связь микронеоднородности литиево-силикатных стекол со скоростью их растворения в платиновой кислоте. - В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, 52-54. 6. Галахов Ф.Я., Алексеева О.С. Области метастабильной ликвации в тройных щелочно-боросиликатных системах. - В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, 64-67. 7. Дгебуадзе Т.П. Исследование ликвационных явлений в стеклах системы $R_2O - B_2O_3 - SiO_2$ с помощью изучения их электрических свойств. - В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, 81-84. 8. Галахов Ф.Я. Фазовые диаграммы и их приложение к изучению строения стекла. - "Стекло и керамика", 1962, № 7, 5-8.

И.К. Немкович, А.А. Левченя

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДВУОКИСИ ЦЕРИЯ НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$

Система $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ представляет несомненный интерес как в прикладном отношении, так и с научной точки зрения. Ион Ca^{2+} , хотя и является ближайшим к Mg^{2+} щелочноземельным катионом, отличается от него большим радиусом и меньшей ковалентной составляющей связи с кислородом. Поэтому он гораздо ближе по свойствам к Sr^{2+} и Ba^{2+} , чем к Mg^{2+} . В то же время стекла в кальциевой системе более легкоплавки, чем в аналогичных стронциевой и бариевой, что облегчает проведение исследования. Учитывая, что устойчивые к действию жестких лучей стекла могут быть получены в основном в церийсодержащих системах, нами проводится комплексное исследование влияния состава и условий синтеза на структуру и свойства бесщелочных церийсодержащих стекол. Изучение особенностей кристаллизации этих стекол позволит получить дополнительные сведения о структуре исходного стекла.

Роль двуокиси церия в процессах кристаллизации стекла изучена слабо. Согласно [1-4], присутствие двуокиси церия в