

## РАЗДЕЛ I. СТЕКЛО

Н.М. Бобкова, докт.техн.наук,  
И.М. Терещенко,  
Г.Е. Рачковская, канд.техн.наук

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МАЛОЛИТИЕВЫХ СТЕКОЛ

На основе литиевоалюмосиликатной системы получен целый ряд стеклокристаллических материалов с широким разнообразием свойств [1,2]. Однако малолитиевая часть ее практически не исследовалась, хотя представляет значительный научный интерес. Это связано в основном с тем, что окись лития — наиболее дорогостоящий и дефицитный компонент системы.

В настоящем сообщении приводятся данные по изучению структурных особенностей малолитиевых стекол системы  $\text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$  и структурных изменений, происходящих в них при низкотемпературной термообработке — до начала выделения первичной кристаллической фазы. Использовались методы низкотемпературной вискозиметрии, ИК-спектроскопии, электронно-микроскопического анализа, а также изучались термические и электрические свойства.

Известно, что изучение вязкого течения стекол в области температур размягчения позволяет получить обширную информацию о структуре стекла. Путем расчета энергетических параметров вязкого течения можно определить прочность и характер сочленения структурных единиц, а также наличие процессов метастабильного расслаивания стекол [3,4,5].

Р.Л. Мюллер [4], исходя из валентной теории текучести, установил, что свободная энергия активации вязкого течения стекол при переходе от размягченного состояния к твердому ( $E^0\eta$ ) по величине близка к энергии разрыва основных химических связей, если структурные полиэдры образуют непрерывный каркас, и значительно меньше энергии разрыва связей, если каркас пространственно неоднороден.

Важной характеристикой структуры стекла является и энтропия активации вязкого течения ( $S_\eta$ ), численное значение которой, согласно [5], обусловлено количеством мостиковых, пре-

имущественно ковалентных связей, присущих центральному атому структурного полиэдра.

Температурная зависимость вязкости экспериментальных стекол в области температур размягчения ( $700-900^{\circ}$ ) определялась методом вдавливания конического индентора под нагрузкой в стекло. Измерения производились в динамическом режиме подъема температуры со скоростью  $120^{\circ}\text{C}$  в ч при автоматической записи результатов.

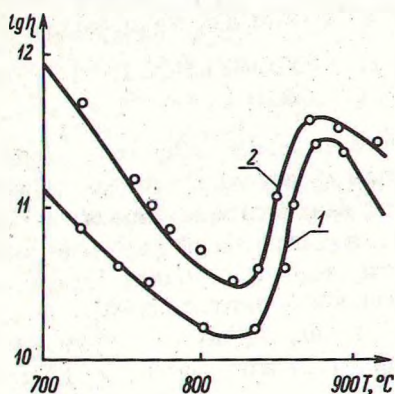


Рис. 1. Температурные кривые изменения вязкости: 1 — исходное стекло; 2 — стекло, термообработанное при  $710^{\circ}\text{C}$ , время экспозиции 3 ч.

На рис. 1 представлена типичная зависимость вязкости исследуемых стекол от температуры. Результаты измерений показали, что экспериментальные значения  $\lg \eta$  в области температур  $700-820^{\circ}\text{C}$  хорошо укладываются на прямую в координатах  $\lg \eta - f\left(\frac{1}{T}\right)$ . Таким образом, зависимость вязкости опытных стекол от температуры в области размягчения носит экспоненциальный характер и, следовательно, подчиняется известному уравнению Эйринга  $\eta = A \cdot e^{\frac{E}{RT}}$  [3]. Преобразование этого уравнения позволяет получить выражение для расчета свободной энергии активации вязкого течения  $E_{\eta} = 4,57 \cdot (B - \lg \frac{1}{\eta}) \cdot T$ . Значения постоянной  $B$  определялись экстраполяцией экспериментальных данных к  $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ . Полученные значения постоянной  $B$  приблизительно равны 3,0. Величина энтропии активации текучести рассчитывались по [4]:  $S_{\eta} = - \frac{dE_{\eta}}{dT}$ .

Расчет энергетических параметров вязкого течения для стекол исследуемой части системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$

показал, что: а) опытные стекла характеризуются высокими значениями предельной энергии активации вязкого течения

$E_7^0 = 72\text{--}80$  ккал/моль; б) значения энтропии активации текучести малы и находятся в пределах  $34,5\text{--}39,0$  ккал/моль $\cdot$ С.

Анализ численных значений активационных параметров выявил, что структура исследуемых стекол определяется тетраэдрически увязанными структурными единицами, причем центральный атом полиэдра связан с соседними через мостиковые связи. Прочность же соединения структурных полиэдров друг с другом велика и сравнима с энергиями разрыва единичных ковалентных связей типа Si - O и Al-O.

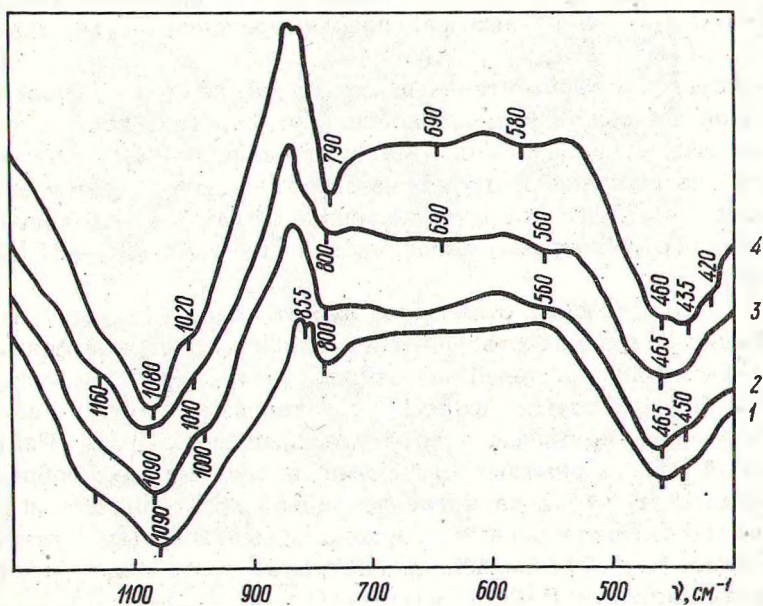


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения стекол: 1 — исходное стекло; 2, 3, 4 — термообработанное при 710, 750, 830° в течение 3 ч.

Наши выводы подтверждаются изучением инфракрасных спектров поглощения стекол (рис. 2). Обнаружено большое сходство полученных спектров поглощения, характеризующихся тремя основными полосами поглощения (1080--1090, 800 и 465--470 см<sup>-1</sup>) со спектром стеклообразного кремнезема (1100, 800 и 470 см<sup>-1</sup>). Некоторое смещение максимума основной полосы поглощения при 1100 см<sup>-1</sup> в низкочастотную область у экспериментальных стекол является, вероятно, результатом изоморфного замещения ионов кремния в кремнекислородных тетраэдрах ионами алюминия [6].



Сопоставление полученных данных с химическим составом опытных стекол, которые характеризуются высоким содержанием  $\text{SiO}_2$  (до 70 мол.%) и присутствием значительных количеств  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (до 20 мол %), способной выступать в роли стеклообразователя, приводит к следующему выводу: структура опытных стекол представляет собой трехмерный, пространственно-непрерывный каркас, состоящий из тетраэдров ( $\text{SiO}_4$ ) и  $\text{AlO}_4$ . Причем катионы-модификаторы ( $\text{Li}^{+1}$  и  $\text{Zn}^{+2}$ ) способствуют встраиванию  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в структурный каркас стекла, выступая в роли компенсаторов избыточного заряда на тетраэдрах  $[\text{AlO}_4]^{-1}$  и не вызывая деполимеризации мостиковых связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ .

Свойства экспериментальных стекол также свидетельствуют о высокой ковалентной увязанности каркаса. Так, все исследуемые стекла оказались весьма "длинными" -- в среднем их вязкость изменялась всего на один порядок при изменении температуры на  $100^\circ\text{C}$ , а значения линейного коэффициента термического расширения находились в пределах  $(26--33) \cdot 10^{-7}$  1/град С.

При кристаллизации стекол такого строения следует ожидать выделения в качестве первичной кристаллической фазы с каркасным пространственным мотивом (например, кварцелодобной). В этом случае процесс кристаллизации не должен сопровождаться большими энергетическими затратами. Рентгенофазовый анализ опытных стекол, подвергнутых термообработке, показывает, что в качестве первичной кристаллической фазы выделяются метастабильные кварцелодобные твердые растворы. Характерно, что кристаллизация наступает при очень высоких значениях вязкости ( $-\lg \eta = 10,2-10,8$ ) (см. рис. 1), при которых у обычных технических стекол структурные перестройки практически исключены. Этот факт также свидетельствует о том, что выделяющаяся кристаллическая фаза чрезвычайно близка по своей структуре к исходной стеклообразной и поэтому ее формирование требует относительно небольших затрат энергии.

При электронно-микроскопических исследованиях многих типовых стекол рядом авторов доказана ликвационная природа их микронеоднородного строения [7,8]. Микронеоднородности, наблюдаемые в таких стеклах при термообработке, четко оформляются в капли. Как показано в работе [8], матрица стекол, содержащих менее 25 мол.% окиси лития, высококремнеземис-

тая. Можно предположить, что и изучаемые нами малолитиевые стекла должны обладать ликвационной структурой на основе метастабильного расслаивания.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические снимки одного из стекол (состав № 27—41) до и после термической обработки в области температур размягчения. Как исходное, так и термообработанные стекла обладают микронеоднородным строением. После тепловой обработки количество и размер микронеоднородностей несколько возрастает, однако четко отнести их к капельной структуре не представляется возможным ввиду размытия границ и недостаточно четкого оформления капель.

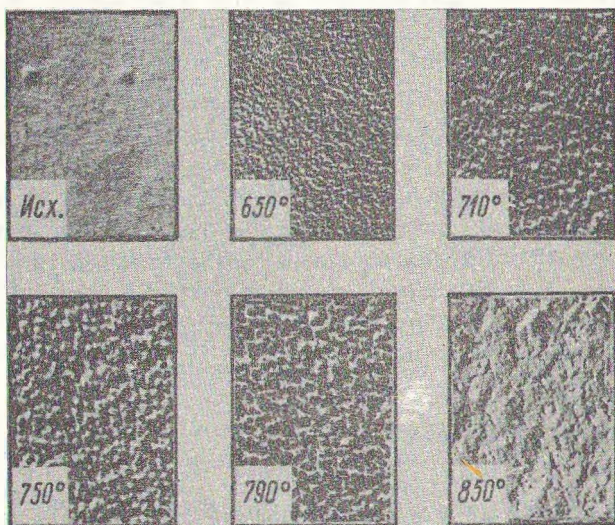


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки исходного и термообработанных стекол.

Таким образом, анализ электронно-микроскопических снимков не может дать однозначного ответа на вопрос о характере возникающих микронеоднородностей. В то же время известно, что проявление ликвационных явлений в стеклах способно резко влиять на ряд важнейших свойств — температуру стеклования  $T_g$ , температуру начала деформации  $T_{н.д}$ , вязкость, электропроводность и др. Работами О.В. Мазурина с сотрудниками [9,10] доказано, что исследование свойств стекол является надежным методом определения структуры ликвирующих стекол.

Нами изучалась зависимость вязкости,  $T_g$  и  $T_{н.д}$ , а также электропроводности стекол от температуры термообработки в предкристаллизационном периоде. Данные рис. 1 отчетливо



подтверждают повышение вязкости опытного стекла примерно на порядок в результате термообработки при  $710^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч. Согласно [10], возрастание вязкости в процессе термообработки может быть интерпретировано как результат формирования высоковязкого непрерывного каркаса вследствие развития процессов ликвационного характера. Подтверждением происходящего в стеклах системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  метастабильного расслаивания с образованием высококремнеземистой матрицы могут служить результаты dilatометрического изучения стекол (рис. 4). По кривым термического расширения экспериментальных стекол определялись температура стеклования  $T_g$  и температура начала деформации  $T_{н.д.}$ .

Известно, что у однофазных стекол разность ( $T_{н.д.} - T_g$ ) составляет примерно  $40-60^{\circ}\text{C}$ , у двухфазных, характеризующихся высоковязким (высокремнеземистым) каркасом, ( $T_{н.д.} - T_g$ ) становится большей, поскольку вязкость стекла в этом случае определяется непрерывной фазой. Скорость же изменения ее вязкости с температурой меньше из-за более высокой ковалентной увязанности кремнеземистого каркаса. Эта закономерность подтверждается работой [11]. Из рис. 4 видно, что исходное стекло характеризуется интервалом ( $T_{н.д.} - T_g$ ), равным  $47^{\circ}\text{C}$ . С ростом температуры термообработки он увеличивается и для стекла, термообработанного при  $750^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч, составляет  $82^{\circ}\text{C}$ .

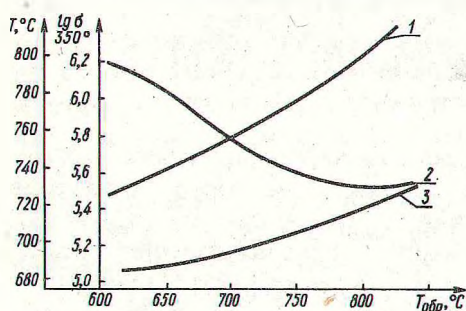


Рис. 4. Зависимость физико-химических свойств стекол от температуры термообработки: 1 — температура начала деформации; 2 — электропроводность при  $350^{\circ}\text{C}$ , 3 — температура стеклования.

Эксперимент показал, что с ростом температуры тепловой обработки в предкристаллизационном периоде электропроводность стекол уменьшается (см. рис. 4). Рост электрического сопротивления стекол может быть обусловлен уходом ионов  $\text{Li}^{+1}$  и  $\text{Zn}^{+2}$  из высококремнеземистой матрицы и как результат — обогащением ими капельной фазы.

Таким образом, характер изменения свойств стекол при их низкотемпературной термообработке приводит к выводу о вероятности метастабильного расслаивания в изучаемых стеклах. Отсутствие четко выраженной ликвационной структуры на электронно-микроскопических снимках обусловлено, по нашему мнению, тем, что процессы ликвации не получают завершения из-за большой вязкости и высокой скорости кристаллизации опытных стекол.

Структурные изменения, происходящие при тепловой обработке в области температур размягчения, проявляются и на инфракрасных спектрах поглощения опытных стекол (см. рис.2). ИК-спектры показывают, что при термообработке стекол сохраняются связи, характерные для структуры стеклообразного кремнезема. При этом наблюдается уменьшение диффузности основной полосы поглощения  $900-1200\text{ см}^{-1}$ , характеризующей валентные колебания связей Si-O-Si. Это объясняется формированием и упорядочением высококремнеземистой матрицы.

Наряду с этим в ИК-спектрах исследуемых стекол наблюдается полоса поглощения в области  $1010-1020\text{ см}^{-1}$ , которая наиболее четко проявляется у закристаллизованных стекол и характерна также для кристаллического  $\beta$ -эвкриптита.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о появлении в результате термообработки стеклофазы, имеющей пониженное содержание  $\text{SiO}_2$  и обогащенной  $\text{Li}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Выводы. На основании анализа энергетических параметров вязкого течения и изучения свойств стекол системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$  установлено, что их структура представляет высокоувязанный пространственно-непрерывный алюмокремнекислородный каркас. Ионы-модификаторы не вызывают деполимеризации его связей.

В результате изучения изменения свойств стекол при термообработке установлена ликвационная природа их микронеоднородного строения. Процессы ликвации, однако, не получают завершения из-за высокой вязкости и склонности опытных стекол к кристаллизации. Это не позволяет однозначно интерпретировать данные электронно-микроскопического анализа.

#### Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. М., 1970.
2. Алексеев А.Г. и др. Катализируемая кристаллизация стекол литиевоалюмосиликатной системы. М.-Л., 1971. 3.

Глестон Г., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 4. Мюллер Р.Л. Природа энергии активации и данные текучести стеклообразующих веществ. — ЖПХ, 28, 1955, 367. 5. Немилов С.В. О взаимосвязи энтропии активации вязкого течения, теплоемкости и валентной структуры стекол. — ЖПХ, 37, 1964. 6. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения малощелочных и бесщелочных алюмосиликатных стекол. — "Неорганические материалы", 3, 1965, 442—445. 7. Варшал Б.Г. Ликвационные явления и структура стекол в трехкомпонентных алюмосиликатных системах. — "Физика и химия стекла", 1, 1, 1975, 47. 8. Кинд Н.Е., Милюков Е.М. О влиянии двуокиси титана на ликвационные явления в стеклах. Л., 1970, 119. 9. Мазурин О.В. Исследование физических и химических свойств ликвирующих стекол как метод изучения их структуры. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1970, 30. 10. Мазурин О.В., Роскова Г.П. Аверьянов В.И. К вопросу о факторах, определяющих характер структуры ликвирующих стекол. — "Физика и химия стекла", 2, 1975, 110. 11. Стрельцина М.В., Мазурин О.В., Тотеш А.С. Влияние состава на вязкость и температуру стеклования ликвирующих боросиликатных стекол. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1970, 70.

УДК 666.01

Н.Н. Ермоленко, докт.техн.наук  
В.И. Шамкалович, канд.техн.наук  
Е.М. Дятлова, канд.техн.наук

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ В СВИНЦОВО-БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ

Легкоплавкие стекла с повышенной диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями могут быть синтезированы на основе систем, содержащих окислы, которые имеют высокую поляризуемость и вследствие этого могли бы значительно увеличивать диэлектрическое смещение. Для расчета диэлектрической проницаемости стекол А.А. Алпеном [1] были выведены парциальные числа для различных окислов, входящих в состав стекла. Наибольшие парциальные числа имеют  $TiO_2$ ,  $TeO_2$ ,  $PbO$ ,  $BaO$ ,  $SrO$ ,  $CaO$ . Однако при расчете невозможно то