

Г. Е. Рачковская, А. И. Зинович,
О. Н. Иванов, В. Н. Станишевский

ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВИНЦОВО-ВИСМУТОВЫХ СТЕКОЛ

Свинцово-висмутовые стекла благодаря своей легкоплавкости становятся перспективными для создания спаев с определенным классом материалов, создания защитных покрытий, герметизации приборов и т. д. Исследование физико-химических свойств этих стекол и влияния ряда компонентов на данные свойства значительно облегчит задачу по проектированию рациональных составов стекол для указанных целей.

При изучении свойств свинцово-висмутовых стекол применен метод математического планирования эксперимента, что в значительной степени позволило сократить объем исследований.

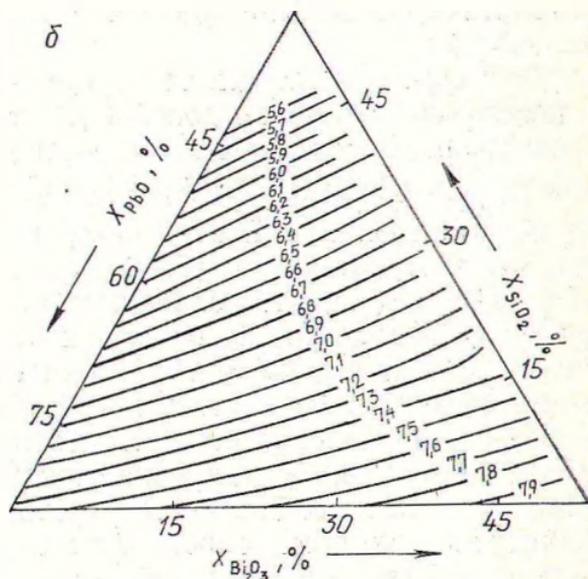
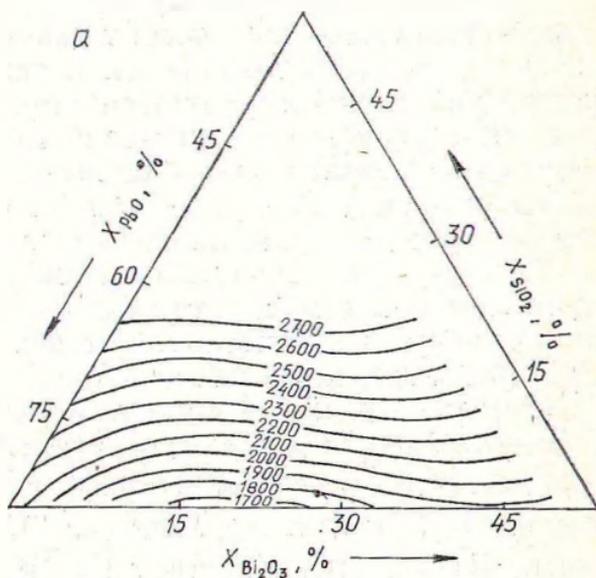
С использованием названного метода на диаграммах «состав — свойство» определено изменение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) (\bar{Y}_1) , K^{-1} , температуры начала размягчения $T_{н.р.}$ (\bar{Y}_2) , К, микротвердости \bar{H} (\bar{Y}_3) , МПа, плотности d (\bar{Y}_4) , $кг/м^3$. Построены математические модели, адекватно описывающие результаты опыта.

Для серии стекол системы $PbO - Bi_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ с постоянной молярной долей B_2O_3 в качестве переменных были выбраны молярные доли оксидов висмута $x_{Bi_2O_3}$, кремния x_{SiO_2} и свинца x_{PbO} : $X_1 - Bi_2O_3$, $X_2 - SiO_2$, $X_3 - PbO$. Значения указанных факторов варьировались в следующих пределах: X_1 от 0 до 55, X_2 от 0 до 55, X_3 от 30 до 85%. Переход от натуральных значений факторов к кодированным X ($0 \leq X \leq 1$) проводили согласно работе [1] для полинома третьего порядка. Матрица планирования и значения выходных параметров представлены в таблице.

При использовании симплексной решетки плана Шеффе типа {3, 3} получена математическая модель в виде приведенного полинома третьего порядка. Коэффициенты полинома определяли с учетом экспериментально найденных значений, характеризующих изучаемые свойства для первых десяти точек математического планирования.

По данным первых десяти опытов получены четыре уравнения:

$$\begin{aligned} \bar{Y}_1 = & 128,79X_1 + 75,79X_2 + 106X_3 - 30,96X_1X_2 + \\ & + 49,03X_1X_3 + 38,72X_2X_3 + 204,1X_1X_2X_3 + \\ & + 7,38X_1X_2(X_1 - X_2) - 139,03X_1X_3(X_1 - X_3) + \end{aligned}$$

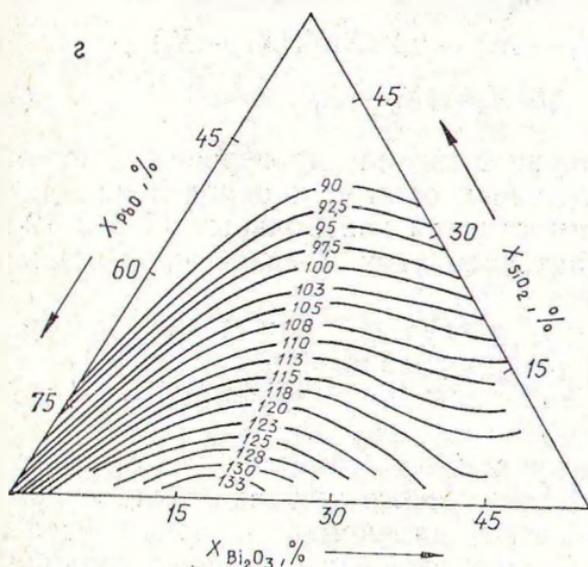
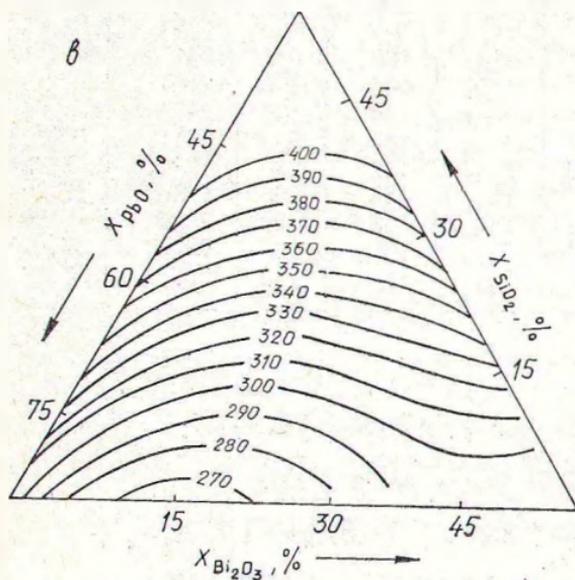


Изолинии физико-химических свойств стекол
а— ρ ; б— n ;

$$+ 20,72X_2X_3(X_2 - X_3); \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \bar{Y}_2 = & 275X_1 + 430X_2 + 300X_3 + 78,75X_1X_2 - 45X_1X_3 + \\ & + 56,25X_2X_3 - 675X_1X_2X_3 - 56,25X_1X_2(X_1 - X_2) + \\ & + 223X_1X_3(X_1 - X_3) + 78,75X_2X_3(X_2 - X_3); \quad (2) \end{aligned}$$

$$\bar{Y}_3 = 1762X_1 + 3944X_2 + 2093X_3 - 201,83X_1X_2 -$$



системы $\text{PbO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$:
 б—Т П.Д; з—ТКЛР

Матрица планирования и значения выходных параметров

Номер смеси	X_1	X_2	X_3	Y	\bar{Y}_1	\bar{Y}_2	\bar{Y}_3	\bar{Y}_4
1	1	0	0	Y_1	129	275	1762	8,10
2	0	1	0	Y_2	76	430	3944	4,86
3	0	0	1	Y_3	106	300	2093	7,45
4	2/3	1/3	0	Y_{112}	105	340	2452	7,29
5	1/3	2/3	0	Y_{122}	86	400	3164	6,43
6	0	2/3	1/3	Y_{223}	78,8	405	2582	5,82
7	0	1/3	2/3	Y_{233}	85,8	350	2611	6,59
8	2/3	0	1/3	Y_{133}	122	290	1810,5	7,86
9	1/3	0	2/3	Y_{133}	135	265	1620	7,69
10	1/3	1/3	1/3	Y_{121}	109	320	2626	6,96
11	0	0,83	0,18	Y_{11}	106	290	2352	7,013
12	0,36	0,18	0,47	Y_{12}	112	283	2086	7,47

$$\begin{aligned}
 & - 955,13X_1X_3 - 261X_2X_3 + 4964,9X_1X_2X_3 + \\
 & + 105,52X_1X_2(X_1 - X_2) + 2038,63X_1X_3(X_1 - X_3) + \\
 & + 553,5X_2X_3(X_2 - X_3); \quad (3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \bar{Y}_4 = & 8,10X_1 + 4,86X_2 + 7,45X_3 + 1,72X_1X_2 + \\
 & + 0,035X_1X_3 + 0,23X_1X_2 - 1,88X_1X_2X_3 - \\
 & - 1,40X_1X_2(X_1 - X_2) - 0,24X_1X_3(X_1 - X_3) + \\
 & + 0,61X_2X_3(X_2 - X_3). \quad (4)
 \end{aligned}$$

С помощью критерия Кохрена проверена однородность дисперсий отдельных опытов и определена дисперсия воспроизводимости для контрольных 11-й и 12-й точек. Оценку адекватности этих моделей производили по критерию Стьюдента [2].

Уравнения (1)–(4) адекватно описывают результаты эксперимента. По уравнениям регрессии (1)–(4) построены линии равных значений ТКЛР, $T_{н.р.}$, d и H (см. рисунок).

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что в зависимости от химического состава стекла его физико-химические свойства закономерно изменяются в широких пределах. В частности, увеличение молярной доли оксида кремния приводит к значительному снижению ТКЛР стекол (от 132 до $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$). И наоборот,

рот, увеличение x_{PbO} и $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ обуславливает рост ТКЛР стекол. Причем такое влияние SiO_2 наблюдается в стеклах, содержащих свыше 10% Bi_2O_3 . Ниже указанного предела эффективное влияние на ТКЛР стекол в сторону его повышения оказывает преимущественно оксид висмута.

Ход изолиний $T_{\text{н.р}}$ свидетельствует о существенном влиянии на этот параметр SiO_2 . С ростом молярной доли SiO_2 повышаются $T_{\text{н.р}}$ и плавкость стекла. Температура начала размягчения стекол снижается с увеличением $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ и x_{PbO} . Для изучаемых стекол $T_{\text{н.р}}$ лежит в пределах 543—673 К. Характер расположения изолиний микротвердости стекол подтверждает существенное влияние на данное свойство оксида кремния, с увеличением доли которого микротвердость возрастает от 1700 до 2700 МПа, т. е. на 60%. Оксиды свинца и висмута снижают микротвердость стекол.

Анализируя расположение изолиний плотности стекол, можно отметить, что она существенно зависит от молярной доли оксидов тяжелых металлов PbO и Bi_2O_3 .

Полученные результаты исследований дают возможность проектировать и синтезировать оптимальные составы стекол с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии.— М., 1985.— 327 с.
2. Лисовская Г. П. Планирование эксперимента в технологии стекол.— М., 1979.— 47 с.

УДК 666.01

Л. Г. Шишканова

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ БАРИЯ И ЦИНКА НА СТРУКТУРУ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕСЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

До настоящего времени не решен вопрос о роли цинка в структуре стекла. Большинство исследователей [1, 2] относят ZnO к оксидам-модификаторам и считают, что катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей. В этом случае цинк подобно щелочным катионам имеет шестерную координацию. По мнению некоторых исследователей [3], ZnO