

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ БЕЛОРУССКОЙ ССР**

**БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

*Для служебного пользования
экз. № 77*

Канд. техн. наук доцент Н. М. БОБКОВА

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ
УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА, СТРУКТУРОЙ
И СВОЙСТВАМИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ**

{05.350. Технология силикатов}

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

МИНСК 1969

Министерство высшего и среднего специального
образования БССР

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Для служебного пользования
ака. № 77

Кандидат технических наук
доцент Н.М. БОБКОВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ УСЛОВИЯМИ СИНТЕЗА,
СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

(05.350. Технологии силикатов)

Труфанович
Шанер
Степанак
или
автор
Бобкова

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

М и н с к 1 9 6 9

Работа выполнена в Белорусском ордена Трудового Красного Знамени политехническом институте.

Научный консультант -
Заслуженный деятель науки и
техники РСФСР, доктор хими-
ческих наук, профессор
О.К. БОТВИНКИН.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук
Ф.Я. ГАЛАХОВ (г. Ленинград).
доктор химических наук, про-
фессор М.С. АСЛАНОВА (г. Москва).
доктор физико-математических
наук В.А. ФЛОРИНСКАЯ (г. Ленин-
град).
Ведущее предприятие - Государ-
ственный оптический институт
имени С.И. Вавилова.

Автореферат разослан "20" мая 1969г.

Защита диссертации состоится "20" июня 1969г. на
заседании Объединенного Совета Белорусского политехническо-
го института.

Отзывы и замечания просим направлять по адресу:
г. Минск, 27, Ленинский проспект, 65, ученому секретарю Объе-
диненного Совета.

Ученый секретарь Совета
кандидат технических наук,
доцент

М.И. КУРПАН

В В Е Д Е Н И Е

Стекло является примером вещества, свойства которого характеризуются очень сложной чувствительностью к тепловому прошлому. В связи с этим, по Р.Л.Миллеру, стекло данного состава необходимо рассматривать в развитии его переходных состояний с учетом исходного жидкого и не достигнутого конечного кристаллического состояния.

Многочисленными работами по исследованию свойств стекол установлено, что свойства его в значительной степени определяются его тепловым прошлым, т.е. всеми теми тепловыми процессами, при которых возможны структурные перестройки, начиная от нагрева шихты и получения расплава и кончая конечным твердым состоянием (работы В.А.Флоринской, Г.М.Бартонова, И.И.Китейгородского, К.С.Евстропьева, В.Е.С.Тернера и др.).

Очень большое внимание уделялось изучению структурных изменений и влиянию их на свойства стекол в области температур размягчения.

Во всех этих работах в качестве объекта исследования бралось готовое стекло со сформировавшейся определенным образом структурой и изучались структурные превращения, которые могут происходить в нем также в твердом или размягченном состоянии.

Окутимый пробел представляют собой сведения, которые связывают свойства стекла со структурой исходного жидкого расплава. Между тем, именно в жидком состоянии происходят наиболее глубокие структурные превращения, а структура жидкого расплава должна оказывать существенное влияние на структуру и свойства полученного из него стекла. Знание структур-

ных процессов, происходящих в расплаве при различных температурно-временных условиях, а также взаимосвязи их со свойствами конечного стекла позволило бы более сознательно управлять свойствами конечного стекла и определять те граничные условия, при которых можно гарантировать получение оптимальных с точки зрения практического применения свойств. То есть, сознательное управление свойствами стекла при неизменном химическом составе неразрывно связано с вопросами изучения взаимосвязи: тепловая история — структура — свойства и немаловажная роль в этой взаимосвязи должна быть отведена условиям получения исходного расплава.

Известно, что промышленное стекло обладает сравнительно низкой механической прочностью, в сотни раз меньшей, чем его теоретическая прочность, рассчитанная по атомномолекулярным параметрам. Вследствие такой низкой механической прочности и повышенной хрупкости огромное количество стекла идет в бой. Так, при производстве и при использовании листового стекла в процессе выработки, при упаковке, транспортировке и строительных работах превращается в бой до 35 и более процентов всего стекла. Такие потери заставляют искать пути повышения механической прочности стекла. Разрабатываются методы закалки в газовых и жидких средах, методы обработки поверхности стекла различными способами и т.д. Но при этом всегда используется уже сформировавшееся стекло со всеми присущими ему дефектами. А ведь в самой структуре стекла заложен огромный запас прочности и сознательное управление структурой и свойствами стекла, определение условий получения менее дефектной структуры и оптимальных свойств его создает предпосылки для повышения реальной прочности промышленного стекла без применения специальных методов обработки. Если бы в результате сознательного управления свойствами стекла при одном и том же его химическом составе удалось бы повысить его механическую прочность и в результате этого снизить бой стекла хотя бы на 1-2%, то и в этом случае только в производстве листового стекла экономический эффект составил бы миллионы рублей. Все это подчеркивает важность про-

блемы тепловое прошлое — свойства стекла. Причем это касается не только механической прочности, но и всех основных физико-химических свойств стекла. Как показало выполненное исследование, можно в определенной мере управлять и такими свойствами стекла, как кристаллизационная способность, химическая устойчивость, вязкость, термостойкость, микротвердость, модуль упругости, температура размягчения и т.д., что подчеркивает важность и практическое значение поставленной темы.

Выполненное исследование взаимосвязи между условиями получения расплава, с одной стороны, и структурой и свойствами стекла, с другой, позволило сделать ряд теоретических выводов, касающихся кинетики формирования структуры стекла в процессе его синтеза и вообще проблемы строения силикатных стекол. Эти выводы развивают представления О.А.Есина, Р.Л.Мюллера, В.Н.Филиповича, В.А.Флоринской, К.С.Евстропьева, О.К.Ботвинкина, В.Фогеля, Е.А.Порай-Кошица и Е.В.Ермолаевой о строении силикатных расплавов и стеклообразного состояния.

Полученные в работе теоретические выводы были положены в основу разработки ряда стекол и ситаллов с заранее заданными свойствами. Так, разработаны и прошли промышленные испытания три состава бесщелочных стекол для электровакuumных и радиоприборов (на одно из них получено авторское свидетельство) и бесщелочные ситаллы с повышенными диэлектрическими свойствами (на один из которых также получено авторское свидетельство, а за его разработку автор награжден бронзовой медалью ВДНХ). Кроме того, выведены формулы для расчета механических свойств силикатных стекол в зависимости от температуры синтеза, предложены принципы установления режимов синтеза силикатных стекол, обеспечивающих получение оптимальных свойств последних, а также принципы разработки новых составов бесщелочных стекол с пониженной тугоплавкостью.

Диссертация состоит из 9-ти глав, включающих 25 разделов, и представляет собой обобщение результатов исследований, выполненных в течение ряда лет (с 1958 года) автором и

под руководством автора в Проблемной лаборатории стекла Белорусского политехнического института. Тема была поставлена по предложению заслуженного деятеля науки и техники РСФСР, доктора технических наук, профессора И.И. Китайгородского.

Г л а в а I. Литературный обзор

В представленном литературном обзоре рассматриваются наиболее важные с точки зрения данной работы вопросы, такие как строение силикатных расплавов, строение силикатных стекол и взаимосвязь между строением стекла и его тепловым прошлым. Приводятся основные положения ионной теории строения силикатных расплавов О.А.Есина, наиболее полно отвечающей современным научным представлениям в области строения жидкостей, а также различные точки зрения на расслоение в силикатных расплавах О.А.Есина, П.В.Гельда, Б.И.Махрсева, И.С.Куликова, В.А. Кожеурова, Р.Роя, Ф.Я.Галахова и др. Рассматриваются наиболее важные группы гипотез стеклообразного состояния. Излагаются также те концепции, на основе которых дана теоретическая интерпретация экспериментальных данных.

Следует отметить, что если подбиквидусное строение стекол изучалось и изучается очень широко, то вопросам надбиквидусного строения силикатных расплавов и взаимосвязи его со свойствами стекол посвящены лишь единичные работы, часто приводящие к противоречивым выводам. Вместе с тем, многочисленными исследованиями установлено, что микрогетерогенность обнаруживается в силикатных стеклах почти любых составов, но до настоящего времени, как отмечает В.Вейль, это явление не нашло удовлетворительного объяснения с атомистической точки зрения.

На основании выводов из литературного обзора формулируются цель и задачи исследования.

Целью настоящей работы является исследование взаимосвязи между структурой и свойствами стекла, с одной стороны, и условиями получения расплава ("варочным прошлым"), с другой, т.е. такими факторами, как конечная температура варки дли-

тельность выдержки расплава при конечной температуре, скорость нагрева шихты до температуры варки. При этом затрагивалась фактически не изученная область структурных изменений в расплаве, происходящих после разрушения кристаллической решетки шихтных материалов, т.е. когда стекло считается практически проварившимся (надликвидусная область). И в этом случае связь между тепловой историей и свойствами стекла бесспорна, но необходимо было выяснить, каков характер и каковы пределы изменения свойств стекол с различными условиями синтеза, какими структурными процессами обусловлены эти изменения, какова кинетика структурных превращений, происходящих в процессе синтеза. Все это особенно важно в связи с развитием в настоящее время высокотемпературной варки и интенсификации производственных процессов в стекольной промышленности.

В задачи поставленного исследования входило:

1. Изучение кинетики структурных изменений, происходящих в расплаве силикатных стекол выше ликвидуса системы с учетом различных температурно-временных условий.
2. Исследование влияния условий синтеза стекол на их строение и получение нового научного материала, относящегося к общим закономерностям стеклообразного состояния.
3. Выяснение причин возникновения микрогетерогенной структуры у силикатных стекол недликвидующих составов.
4. Изучение взаимосвязи между условиями синтеза стекол и их физико-химическими свойствами, установление пределов изменения последних в связи с условиями получения исходного расплава.
5. Разработка принципов установления оптимальных режимов варки силикатных стекол с целью обеспечения наиболее высоких физико-химических свойств их.
6. Использование некоторых выводов работы при создании новых материалов на основе стекла.

Выбор составов стекол для исследования.
Условия и режимы синтеза опытных стекол.

В основу выбора составов стекол для исследования были положены следующие предпосылки. Стекла должны быть как простые, так и более сложные по составу, приближающиеся к промышленным.

Необходимо было исследовать как щелочные с различным содержанием щелочей, так и бесщелочные стекла, так как структурные превращения в расплавах этих стекол могут носить различный характер. Составные компоненты шихты не должны включать легколетучих соединений, так как в противном случае при различных режимах варки будет происходить одутимое изменение химического состава стекла. Стекла должны быть сравнительно нетугоплавки, что даст возможность варьировать условия получения расплава в широких пределах.

Исходя из этих условий для исследования были выбраны стекла следующих систем: $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$; $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ (с содержанием Na_2O от 10 до 40 вес. %); $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{MgO} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$; $\text{CaO} - \text{PbO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ и промышленный состав оконного стекла Гомельского стеклозавода. Кроме того, ряд исследований выполнен на стеклах других систем.

Все стекла, кроме состава промышленного оконного стекла, синтезировались из химически чистых сырьевых материалов и промытого песка Лоевского месторождения.

В целях обеспечения химической однородности производилось предварительное спекание всех шихт при температуре 1000° в течение 0,5 часа. Полученные спекы дробились, тщательно перемешивались и плавилась в платиновых тиглях емкостью 300 мл и в кварцевых тиглях емкостью 3 литра.

Режимы варки каждого стекла отличались конечной температурой варки — от 1200 до 1600° , длительностью выдержки расплава в печи при конечной температуре варки — от 1 до 6 часов и скоростью нагрева шихты до конечной температуры (всего 22 режима).

Наименьшие температуры варки и длительности выдержки при ней подбирались для каждого стекла с таким расчетом, чтобы получить хорошо проваренное и осветленное стекло. Опытные стекла, полученные по указанному режиму подвергнуты систематическому исследованию их структурных особенностей и основных физико-химических свойств.

Ограниченные возможности методов, привлекаемых для исследования структуры стеклообразных материалов, приводят к тому, что мы не можем получить прямой ответ на вопрос о характере связей, реализованных в стекле в процессе синтеза, их взаимном распределении, о прочности их, о подвижности отдельных структурных элементов и плотности их упаковки и т.д. Эти вопросы в значительной мере решаются косвенным путем при исследовании таких структурно-чувствительных свойств стекла, как вязкость, плотность, модуль упругости, микротвердость, химическая устойчивость, и таких практически важных свойств, как кристаллизационная способность, механическая прочность, термостойкость, термическое расширение. Изучение всего этого комплекса физико-химических свойств с непосредственным исследованием структурных особенностей в электронном микроскопе и с помощью инфракрасных спектров позволило выяснить природу и характер надликовидных структурных изменений, происходящих в расплаве силикатных стекол в процессе синтеза.

Г л а в а Ш.

Исследование структурных особенностей стекол с различными условиями синтеза

Исследование структурных особенностей стекол производилось с помощью электронной микроскопии (ЭМ-5 и ЭМ-7, метод ренлик) и инфракрасной спектроскопии в области $700-1400 \text{ см}^{-1}$ (ИКС-14А).

Выполненное электронномикроскопическое исследование различных по составу силикатных стекол с различными условиями синтеза выявило у большинства из них наличие микрогетерогенной структуры с микронеоднородностями порядка $0,1-0,01 \mu\text{м}$.

Размер микро неоднородностей и степень их обособленности от матрицы зависят от температурно-временных условий получения исходного расплава.

С увеличением температуры синтеза и его длительности наблюдается постепенное снижение степени микрогетерогенности стекла. Однако для полного разрушения структурно-обособленных микро неоднородностей требуется значительная степень перегрева выше ликвидуса, достигающая $400-700^{\circ}$.

Установлено, что температурная граница исчезновения микро неоднородностей в надликвидусной области не следует параллельно кривой ликвидуса системы, а находится в прямой взаимосвязи с коэффициентами взаимной диффузии расплава и с изменением энергии активации диффузии при повышении температуры, являющимися функцией структурно-энергетических характеристик ионов и соотношения ионных и ковалентных связей в структурных комплексах.

Инфракрасные спектры поглощения опытных стекол выявляют значительные структурные различия в них при изменении условий синтеза исходного расплава. Так, в спектрах щелочного стекла состава 73% SiO_2 , 10% CaO и 17% Na_2O и различным тепловым прошлым (рис. I) помимо основной полосы поглощения при 1040 см^{-1} , связанной с колебаниями различно сгруппированных между собой тетраэдров и обусловленной высококремнеземистыми областями, близкими к тем, которые образуются в различных дисиликатах (двухмерные слоистые структуры), у образцов с более низкой температурой синтеза четко проявляется наличие полос поглощения в области $1080-1100 \text{ см}^{-1}$, т.е. в более высокочастотной части спектра, а также в области 960 и 910 см^{-1} . Полоса поглощения при $1080-1100 \text{ см}^{-1}$ отвечает областям с практически ненарушенными связями Si-O-Si — трехмерным комплексам типа $(\text{SiO}_{4/2})_n$, почти лишенных избыточных зарядов, или комплексам $\text{Si}_x\text{O}_y^{z-}$ с очень высокой степенью полимеризации.

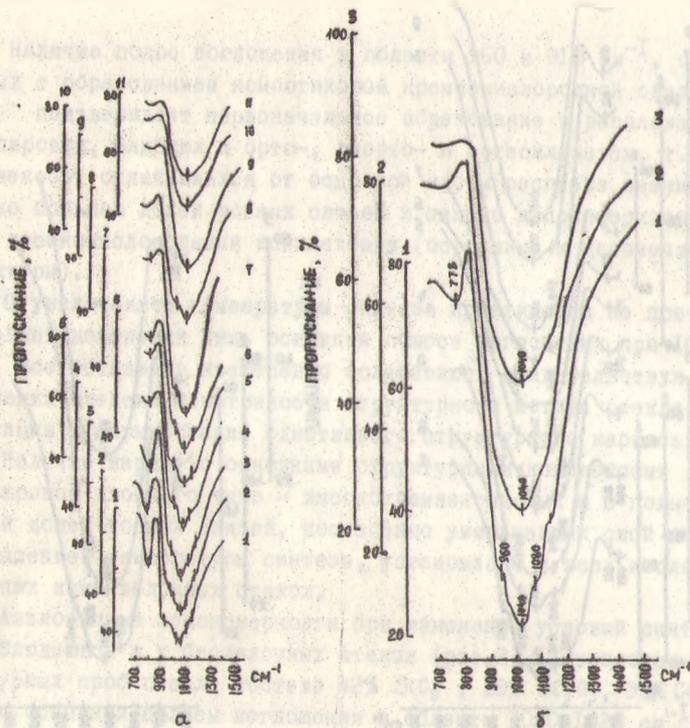


Рис. 1. Инфракрасные спектры щелочного стекла -
 а) пробы взяты при : I - 1200°; 2 - 1280°; 3 - 1360°; 4 - 1430°; 5 - 1500°, 0,5 часа; 6 - 1500°, 1 час; 7 - 1500°, 2 часа; 8 - 1500°, 3 часа; 9 - 1500°, 4 часа; 10 - 1500°, 6 часов; II - 1500°, 8 часов.
 б) стекла полученного по режимам: I - 1500°, 1 час; 2 - 1500°, 6 часов; 3 - 1600°, 1 час.

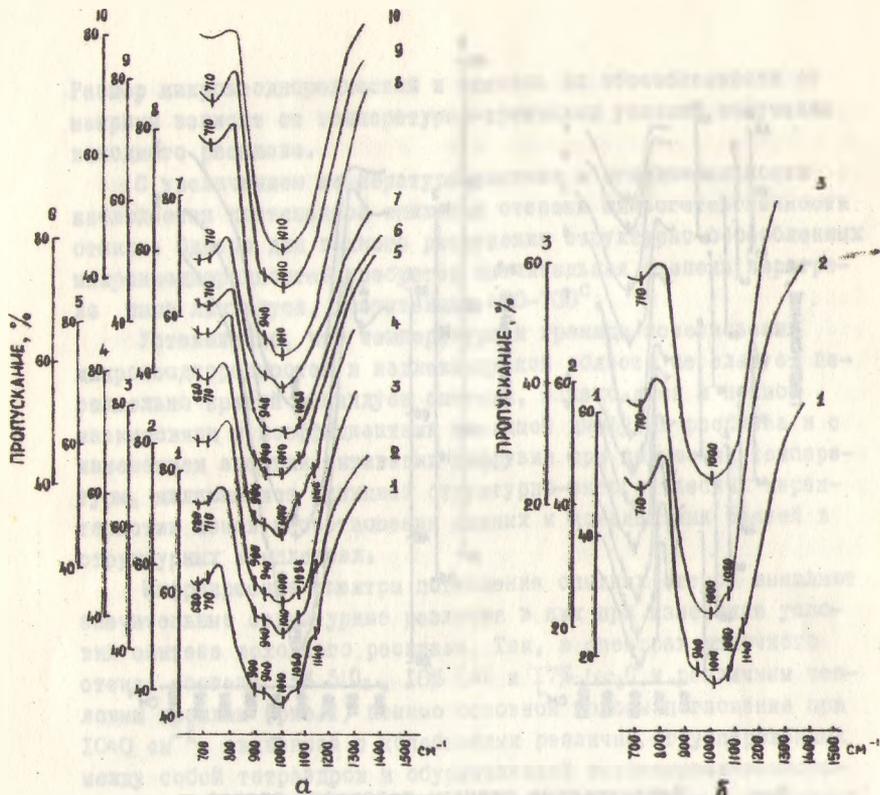


Рис. 2. Инфракрасные спектры бесцелочного стекла -
 а) пробы взяты при: 1 - 1400°; 2 - 1430°; 3 - 1460°; 4 - 1500°,
 0,5 часа; 5 - 1500°, 1 час; 6 - 1500°, 2 часа; 7 - 1500°, 3 часа; 8 - 1500°, 4
 часа; 9 - 1500°, 6 часов; 10 - 1500°, 8
 часов;
 б) стекла, полученного по режимам: 1 - 1500°, 1 час; 2 - 1500°, 6
 часов; 3 - 1600°, 1 час.

Наличие полос поглощения в области 960 и 910 см^{-1} , связанных с образованием нестиковой кремнекислородной связи $\text{Si}-\text{O}^-$ подтверждает первоначальное образование в расплавах группировок, близких к орто-, диорто- и метасиликатам, т.е. комплексов, отличающихся от основной массы расплава значительно большей долей ионных связей и сильно деполимеризованными кремнекислородными комплексами (островные и цепочечные структуры).

С увеличением температуры синтеза практически не терпезвает изменения лишь основная полоса поглощения при 1040 см^{-1} . Все остальные постепенно ослабевают, свидетельствуя о повышении степени монотонности структурного мотива стекла и тенденции к формированию однотипного структурного каркаса.

Наличие наряду с основными структурными комплексами группировок двоякого типа - высококремнеземистых и с повышенной долей ионных связей, постепенно уменьшающих свой объем с повышением температуры синтеза, установлено у всех исследованных нами щелочных стекол.

Аналогичные закономерности при изменении условий синтеза наблюдаются и у бесщелочных стекол (рис.2). У низкотемпературных проб стекла состава $42\% \text{ SiO}_2$, $10\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, $38\% \text{ CaO}$ помимо основной полосы поглощения в области $1010-1020 \text{ см}^{-1}$, характеризующей строение основного структурного каркаса, наблюдаются также полосы поглощения в области 1080 см^{-1} - высококремнеземистые комплексы и $900-940 \text{ см}^{-1}$, обусловленные островными группировками.

Анализ ИК-спектров поглощения силикатных стекол с различными условиями синтеза показывает, что в процессе образования расплава наряду с формированием основных структурных комплексов, обусловленных химическим составом стекла, характером основных химических связей, реализованных в расплаве, и энергетическими параметрами ионов, возникают промежуточные структурные образования, отличающиеся повышенной долей ионных связей и большей степенью деполимеризации кремнекислородных анионов. Такими промежуточными группировками с пони-

женной устойчивостью в надликвидусной области в различных составах стекол могут быть разной степени полимеризации кремнекислородные анионные комплексы типа $(SiO_3^{2-})_n$, $(Si_2O_7^{4-})_n$, короткие обрывки цепочечных, ленточных и кольцевых структур из тетраэдров SiO_4 и дискретные радикалы SiO_4^- .

Эти промежуточные структурные образования находятся в расплаве в состоянии подвижного равновесия благодаря обмену составными элементами с другими группировками.

Расчет изоэарно-изотермического потенциала реакций в интервале температур 400–1600°K, произведенный с целью теоретической проверки возможности образования промежуточных структурных группировок и их устойчивости, а также с целью сопоставления термодинамической вероятности протекания в системе различных реакций, подтверждают возможность образования в процессе синтеза структурных комплексов с повышенной долей ионных связей и сохранения их в расплаве и при переходе в стеклообразное состояние. Вероятность связывания более одного катиона металла с одним и тем же тетраэдром SiO_4 обусловлена тем, что при образовании связи $Si-O^+Me^+$ снижается степень взаимодействия связующих кислородов, примыкающих к группе $\equiv Si-O^+Me^+$, с кремнием и повышается их активность по отношению к щелочным (или щелочно-земельным) катионам.

В результате обобщения и теоретической обработки проведенного исследования установлено, что силикатное стекло любого химического состава необходимо рассматривать как совокупность различных по составу и строению кремнекислородных комплексов, но с преобладанием тех структурных группировок, которые соответствуют наиболее термодинамически устойчивому соединению при переходе данного состава в расплавленное и стеклообразное состояние и находящегося в соответствии с положением фигуративной точки состава на диаграмме состояния системы.

Структурная дифференциация в силикатном расплаве, приводящая к формированию микрогетерогенной структуры у полученно-

го при охлаждении стекла, обусловлена несовместимостью по структурно-геометрическим условиям образующихся в процессе синтеза кремнекислородных комплексов и определяется кристаллохимическими параметрами входящих в стекло катионов, такими как величина ионного радиуса, степень ионности связи $Me-O$, сила поля катиона и координационное число. С увеличением ионного радиуса катиона, степени ионности связи $Me-O$ и координационного числа катиона тенденция к структурной дифференциации в расплаве снижается. Увеличение многокомпонентности стекол приводит к увеличению числа типов образующихся в расплаве структурных комплексов и к увеличению вероятности появления структурно-несовместимых группировок.

Установлено также, что с повышением температуры синтеза исходного расплава в силикатном стекле снижается количество типов кремнекислородных анионов вследствие разрушения образовавшихся при твердофазовых реакциях группировок с повышенной долей ионных связей типа орто-, диорто- и метасиликатов (островного и цепочечного строения) благодаря сдвигу равновесия в сторону образования более сложных комплексов слоистого и каркасного строения. То есть, увеличение температуры в надликвидусной области приводит к значительной структурной перестройке расплава, не ограничивающейся лишь деполимеризацией структурного каркаса.

Установленные закономерности развивают и уточняют известные представления о неоднородном строении сложных стекол, выдвинутые Е.А.Порвай-Кошицем, О.К.Ботвинкиным, К.С.Евстропьевым, Г.Л.Мюллером, В.А.Флоринской.

Г л а в а IV

Исследование механических свойств стекол
в связи с условиями их синтеза и разработка
принципов установления оптимальных режимов
варки силикатных стекол

Механические свойства стекол с различными условиями синтеза исследовались с целью установления общих закономерностей

тей изменения их в зависимости от различных параметров получения исходного расплава, выявления взаимосвязи между положением состава на диаграмме состояния, тепловым прошлым и пределами изменения механических свойств стекла, определения зависимости между характером химических связей, реализованных в процессе синтеза и свойствами последних, выявления возможности расчета механических свойств стекол с различными параметрами варки и разработки принципов установления оптимальных режимов варки силикатных стекол.

Систематического исследования зависимости механических свойств стекол от условий получения исходного расплава до настоящего времени не производилось. Выполненные ранее отдельные исследования в этом направлении В.Спанбенбергом, Г.Риндоном и К.Буссом, Ф.К.Алейниковым, Т.Н.Кешиняном и М.Б.Эпельбаум привели к получению противоречивых данных и не выясняют причин, лежащих в основе структурных изменений в стеклах. Совершенно не сопоставляются механические свойства с характером химических связей, реализованных в стекле в процессе синтеза, что, с нашей точки зрения, имеет исключительное значение при интерпретации таких механических свойств стекла, как микротвердость и модуль упругости. Разработка же способов изменения структуры стекла для улучшения его механических свойств, как указывал С.М.Бреховских, является важнейшей проблемой современной науки.

Установлено, что с повышением температуры синтеза и увеличением длительности выдержки при ней повышается прочность стекол на излом, снижается коэффициент вариации значений прочности, возрастает модуль упругости и микротвердость. Изменения прочности на излом обусловлены, главным образом, общим снижением степени опасности дефектов структуры. С повышением температуры синтеза в расплаве происходит структурная перестройка, приводящая к уменьшению числа типов кремнекислородных комплексов и к повышению степени монотонности структурного мотива. В этом случае снижается разброс дефектов по

степени их опасности и коэффициент вариации резко падает. Энергия активации процессов снижения коэффициента вариации прочности наибольшая у стекол, занимающих моновариантное положение, что полностью согласуется с данными по изменению энергии активации диффузии, определяющей скорость протекания структурных перегруппировок в расплаве.

При этом прочность силикатных стекол повышается не монотонно, а асимптотически приближаясь к предельному значению, определенному для каждого типа стекол.

При преобразовании по методу выравнивания функции $P-f(T)$, где P - прочность на излом, T - температура в $^{\circ}K$, нами было установлено, что математическая зависимость, связывающая оба параметра, имеет вид:

$$P = C - A \cdot e^{-\frac{B}{T}}$$

где A, B и C - постоянные. В этой формуле коэффициенты A и B являются характеристиками структурного состояния исходного расплава, определяющими энергетическую направленность процессов, приводящих к снижению степени опасности дефектов стекла. Постоянная C представляет собой предельное значение технической прочности на излом, к которой стремится функция при $T = \infty$.

В работе приведены расчетные значения коэффициентов A, B и C для ряда стекол. Для оконного стекла зависимость прочности на излом приобретает вид (при выдержке в зоне T_{max} не менее 1 часа):

$$P = 19,5 - 0,0166 \cdot \exp\left(-\frac{1,031 \cdot 10^4}{T}\right).$$

Установлено, что модуль упругости с изменением температуры синтеза подчиняется выведенной в работе на основе экспериментальных данных эмпирической формуле:

$$E = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T}\right).$$

где E - модуль, T - температура синтеза в $^{\circ}K$. Различный вид функций, связывающих с температурой синтеза прочность на из-

лом и модуль упругости, свидетельствует о том, что эти свойства определяются различными структурными факторами. Уравнение для расчета модуля упругости оконного стекла имеет вид

$$E = 8730 \cdot \exp \left(- \frac{6,88 \cdot 10^5}{T^2} \right)$$

Величина коэффициента A характеризует модуль упругости стекла данного состава при наиболее выгодном распределении связей и наименьшем выигрыше в их прочности. Модуль упругости стекла будет всегда ниже величины A . Коэффициент B непосредственно связан с энергией активации процесса повышения упругих свойств стекла в виде выражения $U_E = \frac{B}{T}$.

Микротвердость стекол в связи с условиями получения исходного расплава подчиняется математической зависимости того же вида, что и модуль упругости, т.е.

$$H = A \cdot \exp \left(- \frac{B}{T^2} \right)$$

Энергия активации процессов повышения микротвердости также является функцией температуры $U_H = \frac{B}{T}$ и имеет температурный коэффициент-энтропию энергии активации. Микротвердость оконного стекла может быть рассчитана по формуле

$$H = 807 \cdot \exp \left(- \frac{1,07}{T^2} \cdot 10^6 \right).$$

Расчетным путем на основе экспериментальных данных установлено, что микротвердость бездефектного ("идеального") оконного стекла, т.е. его атомномолекулярная прочность равна 807 кг/мм^2 .

Наши расчетные данные подтверждают правильность установленного Е.Орваном соотношения $P_{\text{теор.}} \approx 0,1E$.

Поскольку значения микротвердости, приближающиеся, согласно Г.К.Демидову, по своей величине к теоретической прочности, не остаются постоянными при изменении условий синтеза стекла, следовательно, прочность определяется не только

набором химических связей, исходя из его химического состава, но и тем, каким образом эти связи реализуются в стекле в процессе синтеза и, в частности, возможными изменениями параметров основной связи Si-O.

Как известно, в силикатах связь Si-O бывает двух типов: между кремнием и мостиковым кислородом Si-O_{Si} и между кремнием и ионизированным кислородом Si-O⁻, появляющимся при добавлении к кремнезему окислов металлов. Установлено также, что связь Si-O в силикатах является частично двоевязной вследствие образования дополнительной донорно-акцепторной связи $p_{\text{O}} - d_{\text{Si}}$ за счет перекрывания неподеленной парой p -электронов атомов кислорода вакантной $3d$ -орбиты атома кремния. От степени двоевязности этой связи зависит ее длина, которая может изменяться от величины 1,77Å при практически чистой σ -связи до 1,53Å при повышении порядка связи до 1,9. Степень $p_{\text{O}} - d_{\text{Si}}$ взаимодействия между кислородом и кремнием находится в прямой зависимости от состояния атома кислорода, - является ли он двувалентным или ионизированным.

Связь Si-O⁻ будет более двоевязной по сравнению с Si-O_{Si}, что вызывается увеличением электронной плотности у ионизированного атома кислорода. Но образование связей Si-O⁻ оказывает влияние на связь Si-O_{Si}. Появление у атомов кремния ионов кислорода приводит к понижению степени двоевязности связи Si-O_{Si}, т.е. ионизированный кислород препятствует образованию $p_{\text{O}} - d_{\text{Si}}$ связи с мостиковым атомом кислорода. Поэтому расстояние между мостиковым атомом кислорода и атомом кремния становится больше среднего значения, а расстояние Si-O⁻ за счет большей степени двоевязности - меньше среднего. От степени двоевязности будет зависеть и прочность связи Si-O. Следовательно, введение щелочных окислов в силикатное стекло будет привести к снижению прочности не только за счет разрывов трехмерной сетки структурного каркаса, но и за счет образования частично ослабленных мостиковых связей. Причем ослабление будет не одинаковым при

различном распределении одного и того же количества ионов щелочных металлов в стекле (хотя число разрывов сетки будет оставаться тем же). При образовании кремнекислородных группировок, связанных с одним ионом металла ослабление будет меньше, а в группировках с двумя и более ионизированными кислородами ослабление мостиковых связей будет больше. То есть теоретическая прочность стекла будет зависеть не только от всего комплекса химических связей, но и от равномерности распределения ионов металла среди кремнекислородных группировок. Неравномерное распределение частично ослабленных мостиковых связей, большая концентрация и большее ослабление их в областях, обогащенных ионами металла, ведет как к общему снижению прочности стекла по сравнению со стеклом, имеющим более высокую равномерность распределения ионов металла, так и к существованию областей с пониженным уровнем прочности.

При повышении структурной однородности стекла, приводящей к более равномерному распределению в стекле химических связей $Si-O-Si$ и $Si-O^-$, прочность стекол должна повышаться, что и подтверждается данными измерений микротвердости. Влияние этого фактора в щелочных стеклах проявляется в большей степени, чем в бесщелочных со щелочно-земельными оксидами из-за счет большего ослабления в первом случае мостиковых связей.

Соглашаясь с положениями Г.К.Демидова о том, что микротвердость более полно, чем техническая прочность, отражает силу межатомных взаимодействий, мы не можем не признать, что микродефектность также оказывает влияние на величину микротвердости. Микротвердость реального стекла находится в очень сложной зависимости от химического состава стекла, его микродефектности и параметров основной связи $Si-O$, но по своему абсолютному значению, действительно, наиболее близка к теоретической прочности по сравнению с другими механическими свойствами.

Применение полученной нами эмпирической формулы $P = C \cdot Ae^{\frac{B}{T}}$ для расчета прочности стекол с различной температурой полу-

чения исходного расплава показывает, что степень дефектности структуры резко изменяется лишь при четко выраженной структурной дифференциации в стекле. При дальнейшем повышении температуры стекло быстро освобождается от наиболее опасных дефектов и приходит к тому состоянию, когда дефектность структуры становится практически независимой от температуры синтеза. Но уровень прочности определяется не только максимальной температурой синтеза, а и скоростью прохождения наиболее опасного подликвидусного интервала, где структурная подвижность элементов соизмерима со скоростью охлаждения (т.е., главным образом до температур выработки).

Так как механическая прочность является одним из важнейших свойств стекла, часто ограничивающим область его применения, то возможности хотя бы незначительного регулирования этого параметра имеют огромное практическое значение.

Установленные нами экспериментальные и теоретические закономерности позволяют уже на основе исследований структурных особенностей и механических свойств стекла рекомендовать некоторые принципы установления рациональных режимов синтеза силикатных стекол, обеспечивающих повышение их прочности. По формулам $P = C - Ae^{\frac{A}{T}}$, $E = A \exp(-\frac{B}{T_2})$ и $H = A \exp(-\frac{B}{T_1})$, которые легко могут быть получены для любого стекла путем расчета коэффициентов A , B и C по двум известным точкам, определяется максимальная рациональная температура синтеза исходного расплава, обеспечивающая существенное повышение механических свойств стекла. Для промышленного оконного стекла она не превышает $1600-1620^{\circ}$. При этом структура стекла не должна иметь четко выраженной структурной дифференциации.

С целью сохранения высокотемпературной структуры, обеспечивающей высокую прочность, необходимо предусматривать максимальные скорости охлаждения расплава до температур выработки. В этом плане для оконного стекла целесообразна установка экранов в студочной части печи.

Предложенные нами рациональные режимы варки оконного стекла одобрены Гомельским стекольным заводом и приняты им к внедрению. Согласно нашим данным и расчетам экономистов завода полное осуществление мероприятий по внедрению рациональных режимов обеспечит повышение прочности стекла на 10-12%, что приведет к снижению боя товарной продукции на 1-2% и увеличит на 5% выход стекла 1-го сорта. Экономический эффект только по одному Гомельскому заводу составит 310 тыс. руб. в год.

Г л а в а У

Вязкость и плотность силикатных стекол в связи с условиями их получения и разработка принципов синтеза новых бесщелочных стекол с пониженной тугоплавкостью

Цель постановки исследования вязкости и плотности стекол с различными условиями синтеза заключалась в следующем: изучить методом вискозиметрии структурные особенности стекол с изменением "варочного" прошлого, выяснить относительную устойчивость кремнекислородных группировок в расплаве, проследить за изменением степени ковалентной увязанности структуры и плотности упаковки структурных элементов и на основе изучения закономерностей изменения вязкости стекол в связи с их структурными особенностями разработать принципы синтеза новых бесщелочных стекол с пониженной тугоплавкостью.

Взаимосвязь между вязкостью и тепловым прошлым ранее почти не изучалась. Лишь в отдельных работах упоминается о возможности существования такой связи (М.Прод'Омм, К.Мак-Киннис, Дж.Саттон, Дж.Риндон).

Изучение вязкости стекол с различными условиями синтеза расплава проводилось нами как в области размягчения - 10^7 - 10^{11} пуаз, так и в расплавленном состоянии в интервале температур $1000-1200^\circ$, что соответствовало вязкости 10^3-10^5 пуаз. Особый интерес представляло исследование вязкости в области жидкого состояния, так как вязкость при температурах ликви-

она и при ее дальнейшем повышении позволяет судить об относительной устойчивости кремнекислородных группировок.

Установлено, что как при увеличении длительности выдержки, так и при повышении температуры варки наблюдается некоторое смещение кривых $\eta_{sp}-T$ в сторону увеличения вязкости. Особенно заметное повышение вязкости в области жидкого состояния наблюдается с возрастанием температуры синтеза стекла.

Но кривые располагаются не параллельно относительно друг друга. Расхождение в величине вязкости при более низких температурах измерения значительно больше.

При повышении температуры измерения вязкости заметно постепенное сближение кривых друг с другом. То есть при температурах, значительно превышающих ликвидус системы, вязкость стекла практически перестает зависеть от условий синтеза последнего.

По данным измерений вязкости с температурой по формуле Р.Л.Мюллера была рассчитана энергия активации текучести опытных стекол, а по изменению последней с температурой — энтропия энергии активации.

Энергия активации текучести, которая характеризует, согласно работам Р.Л.Мюллера и С.В. Немилова, прочность закрепления ковалентно увязанных единиц в структуре стекла, изменяется аналогично вязкости: у стекол с более низкой температурой синтеза она ниже, чем у высокотемпературных. При повышении температуры расплава энергии активации вязкого течения снижается до определенного постоянного значения, а кривые, относящиеся к стеклам с различными условиями синтеза, также сближаются друг с другом.

Установлено также заметное увеличение энтропии энергии активации вязкого течения с возрастанием температуры варки и повышении длительности выдержки.

В интервале температур размягчения кривые $\eta_{sp}-T$ практически параллельны друг другу, но устекло с более высокой температурой варки вязкость выше. Тот факт, что кривые вяз-

кости в области размягчения следуют параллельно друг другу, свидетельствует о том, что в этой области температур структурные различия, полученные стеклами в процессе синтеза, полностью сохраняются при нагреве стекла до температур размягчения. В этом случае энергия валентных колебаний, сопровождающихся изменением расстояний между ионами, недостаточна для перераспределения связей, и сформировавшиеся комплексы в этих условиях не разрушаются. При дальнейшем повышении температуры часть кремнекислородных анионов, обуславливающих различие в структуре стекла с различными условиями синтеза, становятся неустойчивыми и постепенно разрушаются, приводя к сближению вязкости последних в области жидкого состояния.

Экстраполяция в высокотемпературную область кривых вязкости и энергии активации текучести для стекол с различной температурой варки до точки, при которой значения их практически выравниваются, даст ту температуру, при которой внутреннее равновесие в стекле, достигаемое за счет наиболее выгодного перераспределения химических связей между структурными единицами, будет практически устанавливаться за время измерения самой вязкости. В этом случае мы попадем в область безэнтропийной вязкости, когда при дальнейшем повышении температуры структурные изменения не сопровождаются разрывом или трансформацией связей, а связаны лишь с тепловым движением. Такая структура чрезвычайно устойчива, а влияние теплового прошлого на свойства стекла, в том числе и на вязкость, перестает сказываться.

Пониженные значения вязкости и энергии активации текучести стекол с более низкой температурой получения расплава объясняются формированием и сохранением при переходе в стеклообразное состояние гетеродинамических образований, соответствующих областям с повышенной концентрацией ионных связей. Такие гетеродинамические образования способствуют снижению вязкости вследствие возможного скольжения при вязком

течении группировок друг относительно друга без разрыва и трансформации связей, снижения энергии трансформации связей $Si-O-Si$ за счет существенного ослабления и удлинения их благодаря воздействию более одного ионизированного кислорода на $p_{\text{н}} - d_{\text{н}}$ взаимодействие в одном и том же тетраэдре, а также снижению степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Одномерные образования из-за значительного снижения энергии трансформации связи $Si-O-Si$ менее устойчивы в надликвидусной области по сравнению с двух- и трехмерными.

Рост энергии активации вязкого течения с увеличением температуры синтеза обусловлен общим повышением энергии трансформации связей $Si-O-Si$, достигаемым в результате наиболее энергетически выгодного перераспределения химических связей между структурными единицами и снижения вероятности нахождения более одного ионизированного кислорода в группе SiO_4 .

По изменению вязкости и энергии активации текучести можно судить не только о характере структурных превращений и устойчивости кремнекислородных группировок в надликвидусной области, но и о степени завершенности процессов формирования структуры стекла в процессе синтеза. Внутреннее равновесие в расплаве достигается за счет перераспределения связей $Si-OSi$ и $Si-O^-$, направленного на снижение числа типов кремнекислородных группировок и повышение их устойчивости.

На основе анализа полученного экспериментального материала установлено, что с целью разработки новых составов стекол с пониженной вязкостью и энергией активации текучести необходимо синтез стекол осуществлять с введением катионов, обеспечивающих многообразие типов кремнекислородных анионов и пониженную их устойчивость. В бесщелочных стеклах, содержащих двухвалентные катионы, вязкость будет снижаться как за счет количественного увеличения последних, так и за счет введения различных катионов (даже в пределах одной и той же подгруппы, например, Mg, Ca, Ba), обеспечивающих разнообразие

сочетающихся с ними кремнекислородных комплексов. Катионы с большой силой поля способствуют снижению вязкости вблизи ликвидуса и в области размягчения вследствие того, что связанные с ними кремнекислородные комплексы менее устойчивы при повышенных температурах. Катионы с большим ионным радиусом и малой силой поля снижают лишь высокотемпературную вязкость, так как их кремнекислородные комплексы становятся неустойчивыми лишь при значительном перегреве расплава выше ликвидуса системы.

Существование неустойчивых кремнекислородных группировок, обладающих разрыхленной цепочечной, кольцевой или островной структурой, обуславливает понижение плотности стекол с пониженной температурой синтеза. Высокотемпературная обработка расплава в сочетании с отжигом может быть рекомендована как метод стабилизации плотности стекол при их старении.

Г л а в а V I

Исследование взаимосвязи между "варочным" прошлым и кристаллизационной способностью стекол

В последнее время в связи с работами по получению стеклокристаллических материалов исследование кристаллизационной способности стекол приобретает особое значение. Кроме того, изучение особенностей кристаллизации в различных условиях дает дополнительные сведения о структуре исходного стекла.

Отдельные наблюдения и исследования в этом направлении, выполненные ранее Л.Тростелем, Б.Локкарди, Я.Вольданом, Г.А. Рашиным и др., тактуются чаще всего преобладанием ближнего порядка расплава и соответствующих кристаллов. По нашему мнению, в силикатных стеклах эта зависимость обусловлена более глубокими структурными изменениями, чем простое "унаследование" структуры кристалла при плавлении.

Нами установлено, что "варочное" прошлое оказывает существенное влияние на кристаллизационную способность стекол,

вызывая изменение температурных пределов кристаллизации, ее интенсивности и кинетики процесса кристаллизации.

С повышением температуры получения исходного расплава и длительности выдержки при ней повышается энергия активации образования центров кристаллизации и возрастает устойчивость стеклообразного состояния.

Большую стабильность кристаллизационных свойств в связи с условиями синтеза проявляют стекла, составы которых находятся в инвариентных точках или на моновариантных кривых. Сопоставление структурных особенностей опытных стекол с различным тепловым прошлым и кристаллизационных свойств их на основе рентгенофазового анализа приводит к тому, что у низкотемпературных стекол формирование основной кристаллической фазы протекает через метастабильные кристаллические образования со сравнительно низким барьером нуклеации.

Условия возникновения зародышей кристаллизации при охлаждении стекла закладываются в процессе синтеза исходного расплава и определяются кинетикой протекания твердофазовых реакций в шихте и устойчивостью кремнекислородных комплексов в надликвидусной области, обусловленной, в свою очередь, количеством и структурно-энергетическими характеристиками сочитающихся с ними катионов.

Анализ причин снижения кристаллизационной способности стекол с увеличением температуры синтеза показывает, что эта взаимосвязь значительно сложнее, чем простое "унаследование" структуры исходных веществ или соединений, сформировавшихся при твердофазовых реакциях, как интерпретируют большинство авторов, изучавших влияние теплового прошлого стекла на его кристаллизацию. Доминирующим фактором является характер химических, главным образом, ковалентных связей, реализованных в процессе синтеза. Но кроме этого, кристаллизационная способность определяется возможностью образования метастабильных фаз, степенью микрогетерогенности структуры, степенью ковалентной увязанности ее, степенью нарушения ионных связей и устойчивостью кремнекислородных комплексов в надликвидусной области, степенью завершенности процессов перераспреде-

ления в расплаве связей $Si-O^+Si$ и $Si-O^-$.

Нельзя согласиться и с утверждением В.Фогеля, что условия возникновения зародышей кристаллизации создаются лишь при охлаждении расплава.

Несколько односторонним следует считать и выводы о решающем влиянии нерастворимых микропримесей на кристаллизацию стекла.

Основываясь на данных электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии, термодинамических расчетов и на результатах исследования вязкости и кристаллизационной способности стекол с различной температурой синтеза, кинетику процесса кристаллизации низкотемпературных стекол можно представить следующим образом.

Области с повышенной долей ионных связей, содержащие кремнекислородные комплексы типа $(SiO_3^{2-})_n$, $(Si_2O_7^{6-})$, SiO_4^{4-} , дают начало образованию метастабильных кристаллических фаз с простым структурным мотивом. Роль последних выполняют те соединения, образованием которых начинаются твердофазовые реакции в шихте, т.е. метасиликаты в щелочно-силикатных системах, мета- и орто- силикаты в стеклах со щелочными и щелочноземельными оксидами, орто- и диортосиликаты в бесщелочных системах. Появлению упорядоченных структур в расплаве способствует наличие микронеоднородностей, обусловленных разнотипностью кремнекислородных комплексов и их структурно-геометрической несовместимостью.

Возникновение метастабильных кристаллических образований изменяет энергетический баланс в системе и создает условия для формирования основной кристаллической фазы. В качестве таковой, по всей вероятности, выпадают те соединения, которыми заканчиваются реакции в твердом состоянии, т.е. с наиболее высокой энергией образования решетки и с наиболее устойчивым кремнекислородным комплексом при высоких температурах.

Вследствие разрушения областей с повышенной концентрацией ионных связей у стекол, полученных из расплава со зна-

чительным перегревом выше ликвидуса системы, исчезают условия для формирования метастабильных фаз, и кристаллизация их начинается непосредственно с выделения основных кристаллических фаз с преодолением высоких энергетических барьеров нуклеации, активации упорядочения и активации диффузии.

Процессы зародышеобразования и роста кристаллов определяются также возможностью ориентации комплексов для формирования дальнего порядка, т.е. находятся, согласно Н.В.Соломину, в прямой зависимости от скорости диффузии в веществе новой фазы в окружающей ее среде и в обратной зависимости от вязкости. Поэтому повышение вязкости с увеличением температуры также способствует росту устойчивости стеклообразного состояния.

Регулирование процессов кристаллизации стекол путем изменения температурно-временных условий их синтеза может быть рекомендовано для составов, занимающих ди- или многовариантное положение на диаграммах состояния соответствующих систем.

Г л а в а УП

Исследование термических свойств стекол в зависимости от теплового прошлого

Исследование термического расширения стекол было предпринято с целью установления общей закономерности изменения линейного расширения в связи с условиями их синтеза, выявления чувствительности дилатометрии к структурным особенностям стекол при неизменном химическом составе и проведения дилатометрического анализа структурных процессов, наблюдающихся при переходе от твердого в высоковязкое состояние.

Величины, характеризующие коэффициент термического расширения и температуру размягчения, не только определяют области применения стекла, но и являются характеристикой его внутренней структуры.

Установлено, что условия синтеза исходного расплава практически не оказывает влияния на величину коэффициента термического расширения стекол в области температур ниже температуры отжига. Как при повышении температуры варки стекла, так и при изменении ее длительности коэффициент термического расширения твердого стекла остается практически постоянным. Но значительное влияние "варочное" прошлое оказывает на ход дилатометрических кривых в области перехода от хрупкого к высоковязкому состоянию. С повышением температуры синтеза и длительности выдержки при ней наблюдается смещение температур отжига и размягчения в сторону более высоких температур и увеличение до определенного предела тангенса угла наклона кривой после точки t_g . То есть, коэффициент термического расширения стекла становится структурно-чувствительным свойством лишь в переходном температурном интервале, что подтверждает выводы Е.Риблинга.

Величина термического расширения определяется такими факторами, как сила взаимодействия между структурными элементами и плотность их упаковки, прочность и длина связей Si-O, величина угла между тетраэдрами в полимерном комплексе.

Ход дилатометрических кривых в аномальном интервале согласуется с нашими данными по прочности связей Si-O Si в исследуемых стеклах (ИК, механические свойства, вязкость), стабильности углов Si-O-Si и плотности упаковки структурных элементов (модуль упругости, плотность).

Изменение тангенса угла наклона температурной кривой термического расширения в аномальном интервале обусловлено различной долей структурного расширения при переходе от хрупкого к высоковязкому состоянию стекол с различными условиями синтеза.

Стекла с более высокой температурой варки характеризуются большей плотностью упаковки структурных элементов, большей стабильностью параметров связи Si-O-Si и углов между тет-

раздрами в полимерных комплексах, обуславливая большее структурное различие между твердым и высоковязким состоянием.

Постоянство термического расширения стекла в твердом состоянии объясняется устойчивостью строения и физических свойств матрицы и протеканием основных структурных превращений при изменении теплового прошлого внутри микронеоднородностей и на границе последних с матрицей. Процессы разрушения малоустойчивых при высоких температурах комплексов с одновременным взаимодействием их с высококремнеземистыми группировками компенсируют общее изменение коэффициента термического расширения при повышении температуры синтеза.

Г л а в а УИ

Исследование химической устойчивости стекол с различной историей плавки

Исследование химической устойчивости, в частности, водостойчивости, проводилось как с целью установления общей закономерности изменения ее в связи с тепловым прошлым, так и с целью определения характера взаимного расположения группировок с различной прочностью связей, выявления наиболее слабого звена в структурной сетке силикатных стекол и структурных факторов, определяющих химические свойства стекол с различными условиями получения исходного расплава.

Химическая устойчивость стекол является структурно-чувствительным свойством и в значительной мере определяется условиями их синтеза. С повышением температуры получения исходного расплава и длительности выдержки при ней химическая устойчивость щелочных и бесщелочных стекол повышается.

Повышение химической устойчивости обусловлено разрушением в процессе синтеза относительно неустойчивых группировок с повышенной долей ионных связей и ослабленными мостиковыми связями, за счет чего увеличивается суммарная прочность связей структурного каркаса стекла.

Количественное изменение химической устойчивости стекол в связи с условиями синтеза расплава определяется характером распределения областей с пониженным уровнем прочности связей. Они не образуют локализованных участков в общей структурной сетке, а являются связующим звеном между высококремнеземистыми комплексами и основным структурным каркасом стекла. Благодаря этому при разрушении реагентом областей с пониженной прочностью связей в раствор частично переходят и высококремнеземистые комплексы.

Вследствие этого степень микрогетерогенности структуры стекла, обусловленная условиями получения расплава, оказывает на химическую устойчивость большее влияние, чем изменение прочности связей, реализованных в стекле в процессе синтеза.

Повышение температуры синтеза исходного расплава и удлинение выдержки при ней способствует получению стекол с оптимальной химической устойчивостью при заданном составе.

Г л а в а IX

Разработка новых практических составов стекол и ситаллов

Создание новых стекол с высокими физико-химическими свойствами требует глубоких представлений о структуре стекла и природе стеклообразного состояния. Полученные в работе теоретические выводы (см. главу У) были положены в основу разработки ряда бесцелочных стекол и ситаллов с заранее заданными свойствами.

Бесцелочное электровакuumное стекло № 326 для сплавов с молибденом с высокими диэлектрическими свойствами разработано в системе $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. При высокой заданной температуре размягчения - не ниже 750° оно отличается сравнительно невысокой температурой варки - 1500° . Свойства стекла № 326: коэффициент термического расширения - $47,5 \cdot 10^{-7}$ град., термостойкость - 200° ; $T_{\text{к-100}}$ - 470°C ; тангенс угла диэ-

электрических потерь при частоте 10^6 гц - $8 \cdot 10^{-4}$, при частоте $3 \cdot 10^9$ гц - $28 \cdot 10^{-4}$; диэлектрическая проницаемость при 10^6 гц - 6,9, при $3 \cdot 10^9$ гц - 5,5. Производственные испытания стекла № 326 проведены на предприятии п/я № 17, г.Фрязино, оно рекомендовано для использования в специальных приборах СВЧ диапазона и для изготовления ряда других приборов. На стекло № 326 получено авторское свидетельство № 26972 за 1963 г.

Ваквакуумное стекло АБ-3 с пониженной температурой размягчения для сплав с вольфрамом разрабатывалось по просьбе завода "Светлана", г. Ленинград. Высокая температура размягчения бесцелочных стекол приводит к тому, что сплав с металлом получает при повышенных температурах, что значительно ухудшает качество самого сплава и изделия в целом. Одним из бесцелочных стекол, применяемых для сплав с вольфрамом, является стекло С39, обладающее высокой температурой размягчения и сравнительно низкой термостойкостью.

Целью работы являлась разработка стекла, аналогичного стеклу С39, но обладающего температурой размягчения не выше 700° и более высокой термостойкостью. Разработанное нами стекло АБ-3 имеет следующий состав: SiO_2 - 50, V_2O_5 - II, Al_2O_3 - I4, CaO - 4, BaO - II, MgO - 2%, ZnO - 5 вес. %.

Сравнительные свойства стекол

Стекла:	АБ-3	С-39
Коэффициент термического расширения ($20-400^{\circ}$), град $^{-1}$	$39 \cdot 10^{-7}$	$39 \cdot 10^{-7}$
Температура размягчения, $^{\circ}\text{C}$	680	790
Термостойкость, $^{\circ}\text{C}$	230	180
Тангенс угла диэлектрических потерь при 1 мгц и 20°C	$12 \cdot 10^{-4}$	$30 \cdot 10^{-4}$

Диэлектрическая постоянная при 1 мГц и 20°C	6,7	6,7
$T_{к-100}$	620°	460°
Химическая устойчивость, гидрол. класс	I	I

Стекло АБ-3 прошло производственные испытания на предприятии п/я А-7840, г.Обнинск, и на заводе "Светлана".

Бесщелочный ситалл № 2I-77, наряду с высокими диэлектрическими свойствами отличается значительной легкоплавкостью и сравнительно невысокими температурами термообработки и спекания изделий. Благодаря этим преимуществам резко сокращены тепловые затраты на производство ситалловых изделий, экономящие основной удельный вес в стоимости последних. Ситалл № 2I-77, рекомендованный для производства радиотехнических и других изделий методом термопластической технологии, испытан на Минском радиозаводе имени Ленина. Состав его: SiO_2 - 48-5I; Al_2O_3 - 14-15; CaO - 17-20; PbO - 6-8; TiO_2 - 9-12 мол.%,

Свойства ситалла № 2I-77

Температура варки	- 1480°
Режим термообработки	- 680,4 часа; 970, 1 час.
Температура спекания изделий при термопластической технологии	- 1120-1200°
Коэффициент термического расширения, град. ⁻¹	- 43 - 44.10 ⁻⁷
Удельный вес, г/см ³	- 3,01
Прочность на изгиб, кг/см ²	- 2000-2500
Термостойкость, °C (воздух-вода)	- 400
Удельное объемное электрическое сопротивление при 20°C, ом.см	- 10 ¹³

Тангенс угла диэлектрических
потерь при частоте 10^6 гц . - $4-8 \cdot 10^{-4}$

Диэлектрическая постоянная при
частоте 10^6 гц - 7-7,5

На ситалл № 21-77 получено авторское свидетельство
№ 201607 за 1967 год. За разработку его автор награжден
бронзовой медалью ВДНХ.

Бесщелочное стекло С98 с высокими диэлектрическими
свойствами для пленочной защиты микросхем разработано в ка-
честве заменителя дорогостоящей монооксида германия. Прошло
испытание на Минском радиозаводе и в настоящее время принято
к серийному производству бескорпусных микросхем. Разработан
состав в системе $MgO - BaO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$.

Свойства стекла С98:

Температура варки, $^{\circ}C$ - 1500

Температура размягчения, $^{\circ}C$ - 730

Удельное электрическое сопро-
тивление при $330^{\circ}C$, ом.см - $2,5 \cdot 10^{11}$

Тангенс угла диэлектрических
потерь при 1 мгц и $20^{\circ}C$ - $25 \cdot 10^{-4}$

Диэлектрическая постоянная
при 1 мгц и $20^{\circ}C$ - 7,5

Коэффициент термического
расширения, град $^{-1}$ - $58 \cdot 10^{-7}$

Химическая устойчивость,
гидрол. класс - I

Экономический эффект от внедрения пленочных покрытий
из стекла С98 по одному Минскому радиозаводе составляет

25000 руб. в год.

Кроме стекла С98 в системе $MgO - BaO - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2$ разработаны две состава ситалла № 98 и № 65, обладающих сочетанием высоких механических и диэлектрических свойств при хорошей стабильности последних с изменением частоты и температуры.

Свойства ситаллов:

Ситаллы:	№ 98	№ 65
Температура варки, °C	1700°	1500°
Температура выработки, °C	1340	1350
Температура деформации, °C	1300	1280
Предел прочности при статическом изгибе, кг/см ²	4000-4500	3500-4000
Микротвердость, кг/мм ²	- 800	- 850
Модуль упругости, кг/см ²	- $11,5 \cdot 10^5$	$13 \cdot 10^5$
Удельное электрическое сопротивление при 20°, ом.см.	- $10^{17} - 10^{18}$	$10^{16} - 10^{17}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при частоте 10^6 гц	- $11 \cdot 10^{-4}$	$19 \cdot 10^{-4}$
при частоте 10^{10} гц	- $22 \cdot 10^{-4}$	-
Диэлектрическая проницаемость при частоте 10^6 гц	- 8,2	7,5
10^{10} гц	- 9,0	-
Коэффициент термического расширения (20-200°), град ⁻¹	- $76 \cdot 10^{-7}$	$50 \cdot 10^{-7}$

На ситаллы № 65 и 96 послана заявка на оформление авторского свидетельства.

В настоящее время проходят производственные испытания.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Выполненное впервые систематическое исследование кинетики формирования структуры стекла в процессе синтеза и взаимосвязи свойств стекла с его структурой, а также согласованность результатов исследования позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Силикатное стекло любого состава необходимо рассмотреть как совокупность различных по составу и строению кремнекислородных комплексов, но с преобладанием тех структурных группировок, которые соответствуют наиболее термодинамически устойчивому соединению при переходе данного состава в расплавленное и стеклообразное состояние и находящегося в соответствии с положением фигуративной точки состава на диаграмме состояния системы.

2. Как щелочным, так и бесщелочным силикатным стеклам с содержанием SiO_2 от 40 до 80 вес.% присуща микрогетерогенная структура с микронеоднородностями порядка $0,1-0,01\mu\text{м}$, являющаяся, прежде всего, следствием неоднородности исходного расплава, предопределяемой кинетическими особенностями процесса стеклообразования. Структурная дифференциация в расплаве обусловлена несовместимостью по структурно-геометрическим условиям образующихся кремнекислородных комплексов и определяется кристаллохимическими параметрами входящих в состав катионов. С увеличением ионного радиуса катиона, степени ионности связи $\text{Me}-\text{O}$ и координационного числа катиона тенденция к структурной дифференциации снижается. Увеличение многокомпонентности стекол приводит к увеличению числа типов образующихся в расплаве структурных комплексов и к повышенной вероятности появления структурно-несовместимых группировок. С повышением температуры синтеза исходного расплава степень микрогетерогенности стекол уменьшается.

3. Установлено, что с повышением температуры синтеза исходного расплава в силикатном стекле снижается количество типов кремнекислородных анионов вследствие разрушения образовавшихся при твердофазовых реакциях группировок с повышенной долей ионных связей типа орто-, диорто- и метасиликатов (островные, кольцевые и цепочечные структуры) благодаря сдвигу равновесий в сторону образования более сложных и термодинамически более устойчивых комплексов слоистого и каркасного строения. То есть, увеличение температуры в надликвидусной области приводит к значительной структурной перестройке расплава, не ограничивающейся лишь деполимеризацией структурного каркаса.

4. Температурная граница исчезновения микронеодродностей в надликвидусной области не следует параллельно кривой ликвидуса системы, а находится в прямой взаимосвязи с коэффициентами взаимной диффузии расплава и с изменением энергии активации диффузии при повышении температуры, являющимися функцией структурно-энергетических характеристик ионов и соотношения ионных и ковалентных связей в структурных комплексах.

5. Исследования показали, что с повышением температуры варки стекла и длительности выдержки расплава при максимальной температуре варки микротвердость, модуль упругости и прочность на излом возрастают, но не монотонно, а асимптотически приближаясь к предельному значению. Относительные пределы изменения механических свойств у различных стекол не одинаковы и взаимосвязаны с положением состава на диаграмме состояния, со структурно-энергетическими характеристиками входящих в стекло катионов и с относительной устойчивостью различных кремнекислородных группировок, определяющих структурные особенности стекол. С уменьшением содержания щелочных окислов и с усложнением состава относительная стабильность механических свойств стекол повышается.

6. Повышение модуля упругости с ростом температуры синтеза обусловлено изменением параметров связи $Si-O-Si$,

взаимным перераспределением связей $Si-O-Si$ и $Si-O^-$, постепенным снижением в стекле объема структурных комплексов с повышенной способностью к упругим поворотам и ориентации под действием внешних сил — мета-, орто- и диортогруппировок, появление которых обусловлено кинетическими особенностями протекания реакций в твердом состоянии.

Модуль упругости стекол в зависимости от температуры синтеза при прочих равных условиях может быть рассчитан по установленной в работе эмпирической формуле.

$$E = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_2}\right)$$

Подтверждена расчетным путем правильность соотношения между теоретической прочностью и модулем упругости $R_{теор} \approx 0,1E$, установленного Е.Орваном.

7. Микротвердость стекол подчиняется сложной зависимости от химического состава стекла, от типа связей, реализованных в процессе синтеза, от степени однотипности структурных группировок в стекле и, в некоторой степени, от микродфектности структуры. Различие в микротвердости у стекол одного и того же состава, обусловленное различной максимальной температурой варки, сохраняется при охлаждении расплава до одинаковых температур выработки и при последующей выработке стекла.

Для расчета микротвердости стекол с различной максимальной температурой синтеза предложено уравнение:

$$H = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_2}\right)$$

По этой формуле на основе экспериментальных данных можно рассчитать теоретическую прочность бездефектного стекла. Величина ее для оконного стекла, согласно нашим расчетам, составляет 807 кг/мм^2 .

Увеличение прочности на излом или технической прочности стекла с ростом температуры синтеза обусловлено, в основном, снижением числа и степени опасности дефектов вследствие снижения степени микронеоднородности структуры стекла.

Зависимость прочности на излом от максимальной температуры синтеза подчиняется выведенной нами на основе экспериментальных данных формуле:

$$P = C - A e^{\frac{B}{T}}$$

8. На основе выявленных закономерностей изменения структуры и механических свойств стекла предложены принципы установления оптимальных режимов синтеза силикатных стекол, которые заключаются в следующем:

а) определение на основе вышеприведенных формул и, прежде всего, уравнения $P = C - A e^{\frac{B}{T}}$ предельной рациональной температуры синтеза, обеспечивающей существенное повышение механических свойств стекла. Для оконного стекла оптимальная температура варки составляет 1600-1620°;

б) обеспечение максимальной скорости охлаждения стекломассы до температур выработки. С этой целью доказана целесообразность установки на машинно-ванных печах в студочной части заградительных экранов.

Рекомендованные нами рациональные режимы варки оконного стекла одобрены Гомельским стекольным заводом и приняты им к производственному внедрению. Ожидаемый экономический эффект при полном осуществлении мероприятий по внедрению предложенных режимов на заводе составит 310 тыс.руб. в год (за счет снижения боя товарного стекла и увеличения процента выхода стекла I-го сорта).

9. Вязкость силикатных стекол, а также энергия активации вязкого течения возрастает при повышении температуры синтеза исходного расплава и при увеличении длительности выдержки при ней. Пониженные значения вязкости и энергии активации текучести стекол с более низкой температурой получения расплава объясняются формированием и сохранением при переходе в стеклообразное состояние гетеродинамических образований, соответствующих областям с повышенной долей ионных связей. Такие гетеродинамические образования способствуют снижению

вязкости вследствие возможного скольжения при вязком течении группировок друг относительно друга без разрыва и трансформации связей, снижения энергии трансформации связей Si-O-Si за счет существенного ослабления и удлинения их благодаря воздействию более одного ионизированного кислорода на $\rho_{\text{т}} - d_{\text{т}}$ взаимодействие в одном и том же тетраэдре, а также снижению степени полимеризации кремнекислородных тетраэдров. Рост энергии активации вязкого течения с увеличением температуры синтеза обусловлен общим повышением энергии трансформации связей Si-O-Si , достигаемым в результате наиболее энергетически выгодного перераспределения химических связей между структурными единицами и снижения вероятности нахождения более одного ионизированного кислорода в группе SiO_4 .

Ю. По изменению вязкости и энергии активации текучести можно судить не только о характере структурных превращений и устойчивости кремнекислородных группировок в надлигвидусной области, но и о степени завершенности процессов формирования структуры стекла в процессе синтеза. Внутреннее равновесие в расплаве достигается за счет перераспределения связей Si-O-Si и Si-O^- , направленного на снижение числа типов кремнекислородных группировок и повышение их устойчивости.

II. С целью разработки новых составов стекол с пониженными вязкостью и энергией активации текучести необходимо синтез стекол осуществлять с введением катионов, обеспечивающих многообразие типов кремнекислородных анионов и пониженную их устойчивость. В бесщелочных стеклах, содержащих двухвалентные катионы, вязкость будет снижаться как за счет количественного увеличения последних, так и за счет введения различных катионов (даже в пределах одной и той же подгруппы, например, Mg , Ca , Ba), обеспечивающих разнообразие сочетающихся с ними кремнекислородных комплексов. Катионы с большой силой поля способствуют снижению вязкости вблизи ликвидуса и в области размягчения вследствие того, что связанные с ними кремнекислородные комплексы менее устойчивы при повышенных

температурах. Катионы с большим ионным радиусом и малой силой поля снижают лишь высокотемпературную вязкость, так как их кремнекислородные комплексы становятся неустойчивыми лишь при значительном перегреве расплава выше ликвидуса.

12. Температурно-временные условия получения исходного расплава оказывают существенное влияние на кристаллизационную способность стекла, вызывая изменение температурных пределов кристаллизации, ее интенсивности и кинетики выпадения первичной кристаллической фазы. Большую стабильность кристаллизационных свойств в связи с условиями синтеза проявляют стекла, составы которых занимают инвариантное и моновариантное положение на диаграммах состояния систем.

Увеличение кристаллизационной способности стекол с понижением температуры варки не может обуславливаться лишь прямым "унаследованием" структуры исходных веществ или соединений, образовавшихся при твердофазовых реакциях. Склонность к кристаллизации определяется очень сложной зависимостью между такими факторами, как характер химических, главным образом, ковалентных связей, реализованных в стекле в процессе синтеза, степень микрогетерогенности структуры, возможность образования метастабильных кристаллических фаз, степень ковалентной увязанности структуры, завершенность процессов перераспределения в расплаве связей Si-O-Si и Si-O^- , степень нарушения ионных связей и устойчивость кремнекислородных комплексов в надликвидусной области.

13. Параметры синтеза исходного расплава стекла и, прежде всего, температура синтеза, способны изменять кинетику процесса кристаллизации последнего при охлаждении. У низкотемпературных стекол области с повышенной долей ионных связей дают начало образованию метастабильных кристаллических фаз с простым структурным мотивом, способствующих снижению энергетического барьера нуклеации основных фаз. В качестве метастабильных фаз выпадают соединения, образованием которых начинаются твердофазовые реакции в шихте, т.е. метэ- и орто-

силикаты в щелочных стеклах, орто- и диортосиликаты - в бесщелочных.

Стекла со значительным перегревом исходного расплава выше ликвидуса системы кристаллизуются с выделением только основных фаз, без образования метастабильных. В качестве основных фаз выпадают соединения, которыми заканчиваются реакции в твердом состоянии, т.е. с высокой энергией образования решетки и с наиболее устойчивым кремнекислородным комплексом.

Регулирование процессов кристаллизации стекол путем изменения температурно-временных условий их синтеза может быть рекомендовано для составов, занимающих ди- или многовариантное положение на диаграммах состояния систем.

14. Условия синтеза исходного расплава не оказывают существенного влияния на величину коэффициента термического расширения стекол в области ниже температуры отжига. Постоянство термического расширения стекла в твердом состоянии объясняется устойчивостью строения и физических свойств матрицы и протеканием основных структурных превращений при изменении теплового прошлого внутри микронеоднородностей и на границе последних с матрицей.

Изменение тангенса угла наклона температурной кривой термического расширения в аномальном интервале обусловлено различной долей структурного расширения при переходе от хрупкого к высоковязкому состоянию стекол с различными условиями синтеза. Стекла с более высокой температурой синтеза характеризуются большой плотностью упаковки структурных элементов, большей стабильностью параметров связи Si-O-Si и углов между тетраэдрами в полимерных комплексах, обуславливая большее структурное различие между твердым и высоковязким состоянием и приводя к большему структурному расширению в переходной области.

15. Повышение температуры синтеза исходного расплава вызывает сокращение интервала между температурами отжига и размягчения с одномоментным смещением его в сторону более

высоких температур, что связано с увеличением стабильности углов и параметров связи $Si-O-Si$, снижением разнотипности структурных группировок у полученного при охлаждении стекла и повышением вязкости последнего вследствие разрушения малоустойчивых в надлигвидусной области гетеродинамических образований, облегчающих перемещение структурных комплексов в процессе вязкого течения.

16. Количественное изменение химической устойчивости стекол в связи с условиями синтеза расплава определяется характером распределения областей с пониженным уровнем прочности связей и приводит к выводу, что последние не образуют локальных участков в общей структурной сетке, а являются связующим звеном между высококремнеземистыми комплексами и основным структурным каркасом стекла.

17. На основании обобщения теоретических закономерностей формирования структуры стекла в процессе синтеза, взаимосвязи ее со свойствами силикатных стекол и предложенных рекомендаций по принципам синтеза новых составов бесцелочных стекол нами разработан ряд стекол и ситаллов, успешно прошедших производственное апробирование.

Составы электровакуумных стекол № 326 и АБ-3, предназначенные для сплавов с молибденом (№326) и с вольфрамом (АБ-3), отличаются высокими электрофизическими свойствами, низкими диэлектрическими потерями и сравнительно невысокой температурой синтеза. На стекло № 326 получено авторское свидетельство.

Бесцелочное электровакуумное стекло С98 испытано в качестве пленочной защиты бескорпусных микросхем и принято к серийному производству.

Бесцелочные ситаллы № 2I-77, № 98, и № 65 характеризуются высокими диэлектрическими свойствами, легкоплавкостью (ситалл № 2I-77), высокой механической прочностью и стабильностью физических свойств при повышении температуры (ситаллы № 98 и № 65). На ситалл № 2I-77 получено авторское свидетельство.

С П И С О К

опубликованных работ по теме диссертации

1. Н.М. Б о б к о в а. Кинетика формирования структуры стекла в процессе варки. "Стеклообразное состояние". Изд. "Наука". М.-Л. 1965, стр. 392-393.
2. Н.М. Б о б к о в а. О микрогетерогенности стекол (выступление в дискуссии). Сб. "Стеклообразное состояние". Изд. "Наука". М.-Л. 1965, стр. 188.
3. И.И. К и т а й г о р о д с к и й, Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц. Влияние режимов варки натриево-кальциево-силикатных стекол на их кристаллизационную способность. Сб. "Новые стекла и стекломатериалы". Изд. "Наука и техника". Минск, 1965.
4. И.И. К и т а й г о р о д с к и й, Н.М. Б о б к о в а, В.В. Р у д а к о в. Электронно-микроскопическое исследование стекол с различным тепловым прошлым. Сб. "Новые стекла и стекломатериалы". Изд. "Наука и техника". Минск, 1965.
5. Н.М. Б о б к о в а. Влияние условий получения расплава на ход дилатометрических кривых. Тезисы докладов к Всесоюзному симпозиуму "Методы измерения теплового расширения стекол и используемых для сплавов со стеклами металлов". 1966.
6. Н.М. Б о б к о в а, В.В. Р у д а к о в. Структурные превращения в силикатных стеклообразующих расплавах в процессе варки. "Стекло и керамика". № 6, 1967.
7. Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц. Вязкость силикатных стекол в связи с условиями их получения. Сб. "Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе". (материалы к Всесоюзному симпозиуму). Минск, 1967.
8. Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц. Влияние режимов варки натриево-кальциево-силикатных стекол на их механические свойства. "Стекло и керамика". № 8, 1966.
9. Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц. Механические

свойства и структура силикатных стекол в связи с условиями их получения. Тезисы докладов симпозиума "Тепловые и механические свойства и строение неорганических стекол". 1967.

10. Н.М. Б о б к о в а. Влияние условий получения расплава на ход dilatометрических кривых. Сб. "Методы измерения теплового расширения стекол и спаиваемых с ними металлов". Изд. "Наука". Л. 1967, стр. 157-159.

11. Н.М. Б о б к о в а, Л.М. С и л и ч, В.И. Р у с а к. Влияние степени ковалентной увязанности на кристаллизационную способность стекол. Тезисы докладов УШ Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии. Новосибирск. 1968.

12. Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц. Влияние условий получения расплава на формирование первичной кристаллической фазы. "Оптико-механическая промышленность". № 8, 1968.

13. Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц, Е.Г. Б а т а е в а. Изменение плотности стекол при различных режимах варки. Вестн АН БССР, серия химических наук, № 3, 1968, стр. 48-49.

14. Н.М. Б о б к о в а. Взаимосвязь между синтезом и структурой силикатных стекол. Материалы Болгарской Научно-технической конференции. "Технический прогресс в стекольной промышленности и производстве тонкой керамики". Болгария, Варна, 23-25.X.1968.

15. Н.М. Б о б к о в а, И.К. Н е м к о в и ч, В.Д. Ж о р о в. Стекла с пониженными диэлектрическими потерями. Вопросы специальной радиоэлектроники. Серия "Электроника СВЧ". Вып. 1, 1963.

16. Н.М. Б о б к о в а, Н.С. З а в о л о к и н, Е.Ф. С м и р н о в а. Стеклокристаллический материал для радиотехнических изделий. "Стекольная промышленность". Техническая информация ЦНИИТЭСИРОМ. № 2, 1966.

17. Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц. Вязкость силикатных стекол в связи с условиями их получения. Труды Всесоюзного симпозиума Исследование новых стеклообразных систем

и стекол на их основе" (в печати).

18. Н.М. Б о б к о в а. Механические свойства и структура силикатных стекол. Труды Всесоюзного симпозиума "Тепловые и механические свойства и строение неорганических стекол" (в печати).

19. Н.М. Б о б к о в а, Л.М. С и л и ч, И.А. Т р у н е ц. Влияние теплового прошлого и степени ковалентной увязанности структуры стекла на кристаллизационную способность силикатных стекол. Труды УШ Всесоюзного совещания по экспериментальной и технической минералогии и петрографии (в печати).

20. Н.М. Б о б к о в а, И.А. Т р у н е ц. Влияние структурной неоднородности на физические и химические свойства стекол. Сб. "Ликвационные явления в стеклах". Изд. "Наука". Л. 1969.

21. Н.М. Б о б к о в а, И.С. Т и ж о в к а, Л.А. А к с е н о в и ч. Исследование структуры щелочных стекол с различным тепловым прошлым методом ИКС. Весті АН БССР, серия Хімічных навук (в печати).

22. Н.М. Б о б к о в а, А.А. Д е ш к о в с к а я. Электровакuumное стекло. "Промышленность Белоруссии". № 1, 1969, стр. 38-39.

23. Н.М. Б о б к о в а, А.А. Д е ш к о в с к а я. Безщелочное стекло с пониженной температурой размягчения. Труды Всесоюзного симпозиума. "Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе" (в печати).

24. Н.М. Б о б к о в а, И.К. Н е м к о в и ч, В.Л. Ж о р о в. Стекло. Авторское свидетельство № 26972, 1963.

25. Н.М. Б о б к о в а, Н.С. З а в о л о к и н, Е.Ф. С м и р н о в а. Авторское свидетельство № 201607, 1967.

Материалы диссертации доложены на IУ Всесоюзном совещании по стеклообразному состоянию, г. Ленинград, 1965 г.; Всесоюзном симпозиуме по предситализации периоду, г. Ленинград, 1966 г.; Всесоюзном симпозиуме "Методы измерения теплового расширения стекол и используемых для сплавов со стеклами металлов", г. Ленинград, 1966 г.; Всесоюзном симпозиуме по ликвационным явлениям в стеклах, г. Ленинград, 1967 г.; Всесоюзном симпозиуме "Исследование новых стеклообразных систем и стекол на их основе", г. Минск, 1967 г.; Всесоюзном симпозиуме "Тепловые и механические свойства и строение неорганических стекол", г. Москва, 1967 г.; УШ Всесоюзном совещании по экспериментальной и технической минералогии и петрографии, г. Новосибирск, 1968 г.; Болгарской научно-технической конференции "Технический прогресс в стекольной промышленности и производстве тонкой керамики", Болгария, г. Варна, 1968 г.; XXI-XXV научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Белорусского политехнического института 1965, 1966, 1967, 1968 и 1969 гг.; в Государственном оптическом институте (г. Ленинград), 1968 г.; в Институте химии силикатов АН СССР (г. Ленинград), 1968 г.; на Гомельском стекольном заводе им. М.В. Ломоносова, 1968 г.

Подписано к печати 16.V-1969г.

Формат 60x84^I/16, Объем 2.4 печ.л. Тир. 100, Зак I7I,

БПИ7 Минск, Ленинский пр., 65.