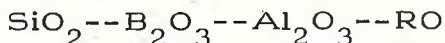


155. 6. Rabindranath Majundar, Durgadas Lahiri. - Trans Jundian. Ceram. Soc., 1972, 121 - 126. 7. Янишевский В.И. - В сб.: Стеклообразное состояние. Минск, 1964, 76 - 82. 8. Матвеев М.А., Ржевуская Т.Л., Милевская Р.Н. - В сб.: Стеклообразное состояние. Ереван, 1970, 276. 9. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, 24 - 28. 10. Бобкова Н.М., Рачковская Г.Е. Новые легкоплавкие глазури, эмали и фосфорсодержащие стекла. Рига, 1973, 165. 11. Рачковская Г.Е. Автореф. канд. дис. Минск, 1974.

Н.Н. Ермоленко, В.И. Шамкалович,
Е.М. Дятлова, В.Г. Михалевич

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



Исследование бесщелочных систем, содержащих двухвалентные катионы с различными по величине ионными радиусами, представляет несомненный интерес как с точки зрения получения некристаллизующихся стекол, так и стекол с высоким удельным сопротивлением, пригодных для использования в электронной промышленности.

В основу наших исследований положена шестикомпонентная бесщелочная система $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{SrO}$. Диаграмма состояния выбранной системы не изучалась. Наиболее полно изучена тройная система $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$. Е. Флинтон и Л. Уэллом [1], а также Г. Морейм и Е. Ингерсом [2]. Частично изучена четырехкомпонентная система $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ [3-5].

Содержание составляющих окислов в исследованных стеклах системы $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{ZnO} - \text{SrO}$ изменялось: SiO_2 от 50 до 70; CaO — от 2,5 до 35; B_2O_3 — от 5 до 20, ZnO и SrO от 0 до 2,5 мол. %.

На основании работ Э.П. Русецкой и А.И. Кузнецова [3,4], проведенных в бесшелочной алюмоборосиликатной системе, содержание Al_2O_3 в опытных стеклах было выбрано 10 мол. %

и оставалось постоянным, так как увеличение концентрации окиси алюминия приводит к возрастанию тугоплавкости стекол и повышению их кристаллизационной способности. Это в свою очередь вызывает определенные трудности при варке подобных стекол, усложняет технологический процесс производства и ухудшает их свойства.

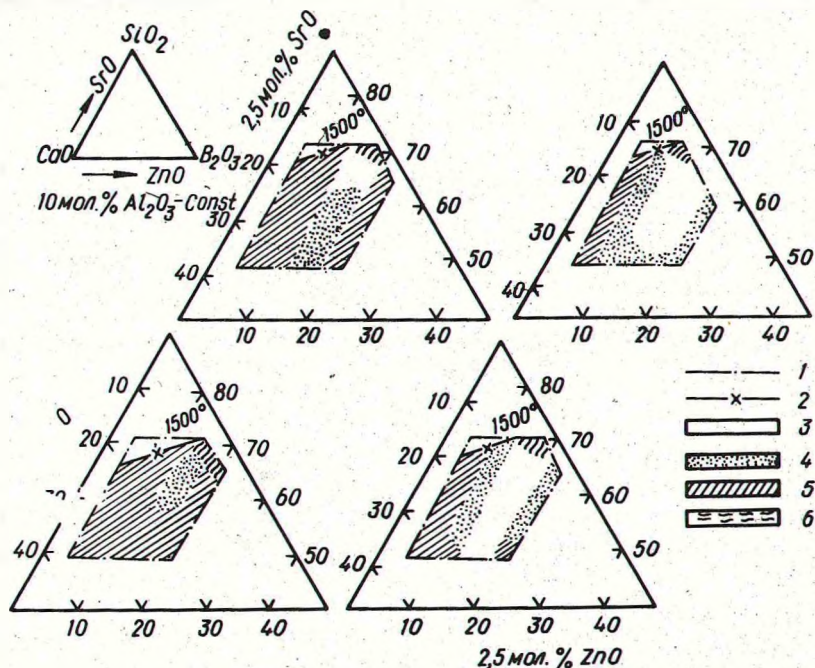


Рис. 1. Диаграмма стеклообразования и кристаллизации стекол системы SiO_2 -- B_2O_3 -- Al_2O_3 -- CaO -- ZnO -- SrO :

1-- граница области изученных составов; 2-- изотерма стеклообразования при $1500^{\circ}C$; 3, 4, 5, 6-- соответственно области стекол: некристаллизующихся; со следами кристаллизации; с кристаллической пленкой; опалесцирующих.

Варка опытных стекол велась в фарфоровых тиглях емкостью 0,2 л в газовой печи при температуре $1500^{\circ}C$. В результате изучения варочных свойств стекол на диаграмму системы SiO_2 -- B_2O_3 -- Al_2O_3 -- CaO -- ZnO -- SrO нанесена изотерма

стеклообразования при температуре 1500°C (рис. 1). Как показали экспериментальные данные, стекла обладают хорошими варочными свойствами и средней агрессивностью по отношению к огнеупору.

Установлено, что введение в систему $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ окислов стронция и цинка в количестве 2,5 мол. % расширяет область стеклообразования в сторону более высоких содержаний SiO_2 .

Кристаллизационная способность стекол определялась методом градиентной кристаллизации в интервале температур $700\text{—}1200^{\circ}\text{C}$. Опытные данные по изучению кристаллизационной способности стекол приведены на диаграмме системы $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO—ZnO—SrO}$ (см. рис. 1).

Большинство опытных стекол устойчивы против кристаллизации в исследованном интервале температур, на некоторых стеклах имеются следы кристаллизации или незначительная кристаллическая пленка (см. рис. 1).

Для стекол, лежащих в области с повышенным содержанием SiO_2 и B_2O_3 , характерна интенсивная опалесценция с получением образцов молочно-белого цвета. По всей вероятности, эти стекла располагаются на диаграмме системы $\text{SiO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—CaO}$ в ликвационном поле или вблизи него.

С введением окислов стронция и цинка область опаловых стекол смещается в сторону меньшего содержания CaO . Необходимо отметить, что опаловые стекла имеют высокую температуру начала деформации ($1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$). Это делает их перспективными для получения молочно-белых стеклянных изделий.

Совместное присутствие двухвалентных катионов с незначительными по величине ионными радиусами основательно снижает кристаллизационную способность стекол. Область некристаллизующихся стекол расширяется, причем наиболее эффективно в сечении с 2,5 ZnO и 2,5 мол. % (см. рис. 1). Температура начала размягчения опытных стекол, определенная по методу погружения острия металлического стержня, находится в пределах $770\text{—}720^{\circ}\text{C}$. На диаграмму системы нанесены изолинии одинаковых значений температуры начала размягчения. Их расположение, идентичное для всех сечений, показывает, что температура размягчения стекол исследуемой системы находит-

ся в определенной зависимости от их химического состава и возрастает по мере увеличения в составах содержания дву- окиси кремния и уменьшения количества окиси бора. Причем надо отметить, что преобладающее влияние оказывает B_2O_3 (рис. 2). Это вполне объяснимо, так как катионы бора участвуют в образовании группировок, способствующих значительному снижению температуры плавления стекла, вязкости, а следовательно, и температуры начала размягчения.

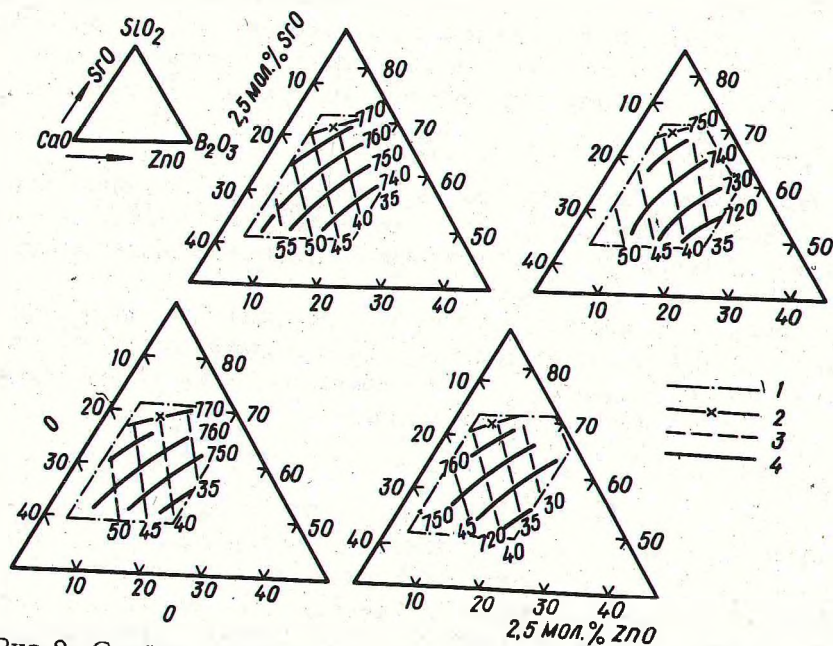


Рис. 2. Свойства стекол системы $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-CaO-ZnO-SrO$: 1—граница области изученных составов; 2—изотерма стеклообразования; 3—коэффициент теплового расширения, $\alpha \cdot 10^7$ град $^{-1}$; 4—температура начала размягчения.

Введение в четырехкомпонентную систему окислов стронция и цинка (по 2,5 мол.%) несколько снижает температуру начала размягчения опытных стекол, не изменяя, однако, общего характера ее зависимости от химического состава. Коэффициент теплового расширения рассчитан эмпирически по методу Аппена [6]. Его значения в интервале температур 20—420° колеблется в довольно широких пределах от 30 до 60·10 $^{-7}$ град $^{-1}$.

Характер расположения изолиний коэффициента теплового расширения по всем сечениям системы одинаков и показывает, что данный коэффициент уменьшается с повышением содержания в стеклах B_2O_3 и SiO_2 и с понижением количества окиси вальция.

Измерения коэффициента теплового расширения стекол сечения $xSiO_2 \cdot yB_2O_3 \cdot 10Al_2O_3 \cdot zCaO$, выполненные на кварцевом dilatометре ДКВ системы ГИС, показали, что расхождение между расчетным и фактическим коэффициентами составляют $\pm 2-5\%$.

Анализ полученных экспериментальных данных показал положительное влияние фактора многокомпонентности на стеклообразование и кристаллизационные свойства стекол.

Введение двухвалентных катионов Zn^{2+} и Sr^{2+} с разными ионными радиусами в четырехкомпонентную систему $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO$ улучшает технологические характеристики стекол, уменьшает их склонность к кристаллизации и снижает температуру начала размягчения.

Проведенное исследование стеклообразования системы $SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - CaO - ZnO - SrO$ и построение диаграммы "состав—свойство" позволило выбрать ряд некристаллизующихся стекол с высоким удельным электрическим сопротивлением, пригодных для применения в электронной промышленности.

Л и т е р а т у р а

1. Flint E.P. and Wells L.S.-- Journ. Res. Nat. Bur. Stand, 1936, 17, 727.
2. Morey G.W. , Ingerson E.-- Amer. Mineralogist, 1937, 22, 1,38.
3. Евстропьев К.С., Кузнецов А.И. — В сб.: Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971 , 331—334.
4. Кузнецов А.И. — Стекло. Тр. Гос. ин-та стекла. М., 1968, 3, 78—81.
5. Русецкая Э.П. Синтез и исследование бесщелочных стекол в некоторых стеклообразных системах для получения стекловолокна. Канд. дис. Минск, 1968, 6.
- Аппен А.А. Расчет свойств силикатных стекол. Вильнюс, 1963.