

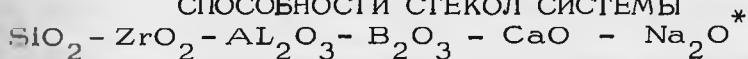
ными показателями физико-механических и термических характеристик, химически устойчивых к действию воды, щелочей.

### Л и т е р а т у р а

1. Сакка С., Тасиро Ж. - "Ёге кекайси", 69, 478/4, 1961, 109-118. Пер. ВИНТИ, № 37150/3.
2. Белов И.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. М. - Л., 1960, 91-98.
3. Sun H.H. - J. Am. Ceram. soc. 30, 1947, 277.
4. Ермоленко Н.Н. - Тез. докл. к Всесоюзн. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 3 - 5.
5. Ермоленко Н.Н. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып. 2. Минск, 1974, с. 5-12.
6. Варшал Б.Г. - Мат. У совещ. Докл. на симпозиуме по стеклообразному состоянию. Л., 1969.
7. Матвеев М.А., Мазо Э.Э., Качур Ф.Т. - "Стекло и керамика", 10, 1963, 8; 11. 9. 8. Тотеш А.С. - Тр. ЛТИ им. Ленсовета, 24, 1962, 61.
9. Stevels Y.M. - "Progress in the theory of the physical properties of glass", 1948, N 4.

Ж.С. Тижовка, В.В. Тижовка, О.Г. Городецкая

### ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ



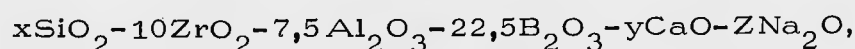
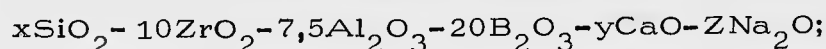
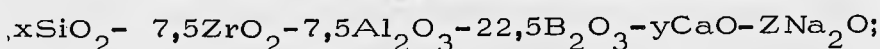
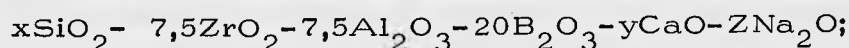
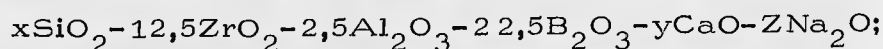
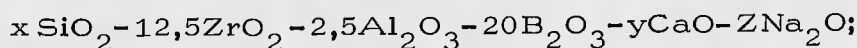
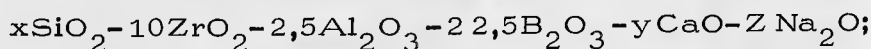
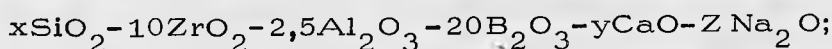
Исследование стеклообразования, кристаллизационной способности стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$  представляет научный и прикладной интерес: в литературе отсутствуют сведения по стеклообразованию и кристаллизации в исследуемой системе; данная система может служить основой для получения глухих блестящих и матовых глазурей.

Характерной особенностью выбранной системы является то, что одновременно несколько катионов ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и, вероятно,  $\text{Zr}^{4+}$ ), составляющих систему, могут находиться в положении стеклообразователя, принимая участие в построении структурной сетки стекла. Кроме того,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{B}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  спо-

\* Работа выполнена под руководством Н.М. Бобковой.

способны изменять свое координационное число по кислороду в зависимости от содержания окислов  $R_2O$  и  $RO$  и этим оказывать существенное влияние на изменение свойств стекол.

Установление областей стеклообразования исследуемой системы проводилось в следующих сечениях:



где  $x$  изменялся от 40 до 60,  $y$  - от 2,5 до 20,  $z$  - от 5 до 12,5 мол.%,

Для синтеза стекол использовались реактивы марки "ч.д.а." и обогащенный кварцевый песок. Двуокись циркония вводилась во все шихты в виде силиката циркония  $ZrSiO_4$ . Стекла варилась в фарфоровых тиглях емкостью 300мл в газовой печи при температуре  $1450^\circ C$ . Расплавы резко охлаждались путем отливки их на холодную металлическую плиту.

При установлении областей стеклообразования исходили из составов, хорошо проваривающихся при  $1450^\circ C$  в течение 2ч. Из 160 синтезированных составов 150 в описанных условиях варки получены в стеклообразном состоянии. Большинство стекол при отливке глушатся и лишь незначительная часть изученных составов получена в виде прозрачных стекол. Результаты изучения варочных свойств и степени глушения стекол приведены на рис. 1.

Как видно из рисунка, увеличение содержания  $Na_2O$  и  $CaO$  ведет к снижению заглушенности синтезированных стекол и к образованию прозрачных стекол. Прозрачные стекла получены в сечениях 1 и 3, а также в незначительном количестве в сечении 7. В сечениях 2,4,5,6,8 прозрачных стекол не получено.

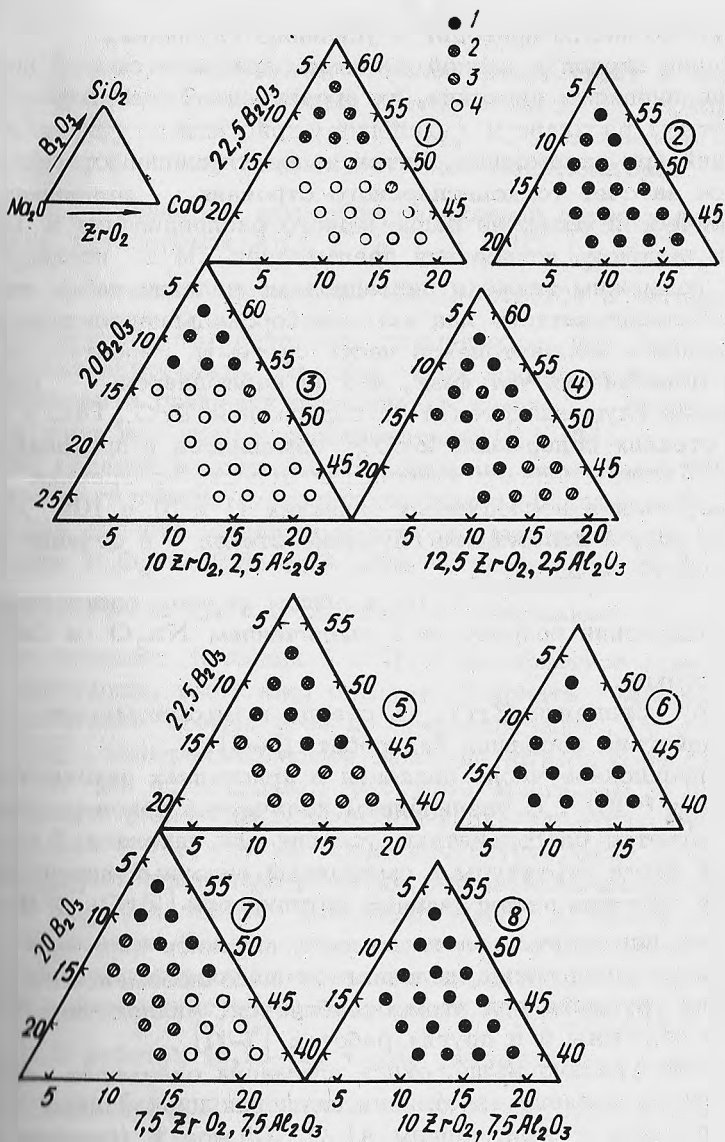


Рис. 1. Опытные составы в системе SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO-Na<sub>2</sub>O:  
 1 - непрозрач; 2 - стекло глухое; 3 - стекло слабоглухое; 4 - прозрачное стекло.

Снижается степень глушения и при уменьшении содержания  $V_2O_5$ . В сечении 3 с 20,0%  $V_2O_5$  область прозрачных стекол больше, чем в сечении 1 с 22,5%  $V_2O_5$ . Повышение содержания  $Al_2O_3$  от 2,5 до 7,5 мол.% приводит к усилению глушения.

Глушение стекол в данной системе определяется прежде всего соединениями циркония, их ограниченной растворимостью в силикатном расплаве и выделением кристаллов циркониевых соединений при охлаждении. Интенсивное глушение стекол достигается за счет тонкодисперсного строения выделяющейся кристаллической фазы, ее равномерного распределения в массе стекла и высокого показателя преломления. Но в исследуемой системе возможны также и ликвационные явления на основе натриевоборосиликатного или натриевоборокальциевосиликатного расслаивания в малонатриевой части системы. Вероятно, именно этим объясняется тот факт, что не наблюдается прямой взаимосвязи глушения стекол от содержания  $ZrO_2$ . Так, в изучаемых стеклах содержание  $ZrO_2$  изменялось в пределах от 7,5 до 12,5 мол.%. Однако наибольшая область прозрачных стекол образуется в исследуемых сечениях (1 и 3) с 10%  $ZrO_2$  и 2,5%  $Al_2O_3$ , а наибольшее глушение стекол - в сечении 8 с 10%  $ZrO_2$  и 7,5%  $Al_2O_3$ . Но в общем случае растворимость двуокиси циркония возрастает с увеличением  $Na_2O$  и  $CaO$  в составе стекла.

Вопросу поведения  $ZrO_2$  в стекле и механизму его глушащего действия посвящен ряд работ [1-5].

Координационное число циркония в кристаллах двуокиси циркония равно 8 [6]. С увеличением количества ионов-модификаторов создаются благоприятные условия для перехода  $ZrO_2$  из катионной части структуры в смешанный анионный каркас стекла в виде шестикоординированных группировок  $[ZrO_6]^{2-}$ . В данном случае повышается растворимость двуокиси циркония пропорционально содержанию щелочного и щелочноземельного оксида. Эффект глушения при этом ослабляется. Аналогичные результаты получены и в других работах [7-11].

Как было указано выше, окись алюминия оказывает весьма благоприятное влияние на степень глушения циркониевых стекол. В сечениях с содержанием  $Al_2O_3$  7,5 мол.% (сечение 6 и 8) прозрачных стекол не получено, в то время как в сечениях 1 и 3 (см. рис. 1) получена обширная область прозрачных сте-

кол, содержащих 2,5 мол.% и  $Al_2O_3$  с тем же количеством  $ZrO_2$  - 10 мол.% и  $B_2O_3$  - 20-22,5 мол.%. В стеклах с содержанием  $Al_2O_3$  7,5 мол.% растворяется меньшее количество  $ZrO_2$ .

Алюминий в опытных стеклах присутствует в виде групп  $[AlO_4]$ , устойчивость которых обеспечивается присутствием крупных катионов  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$  [10]. С увеличением содержания  $Al_2O_3$  основное количество ионов-модификаторов будет связано в смешанной алюмоборосиликатной сетке в виде комплексных группировок  $[AlO_4]^- R^+$  и  $[AlO_4]_2^- R^{2+}$ . В этом случае избыточное количество  $ZrO_2$  остается в катионной части

структуры и обуславливает глушение за счет более легкого выделения кристаллов. Влияние окиси алюминия на повышение интенсивности глушения циркониевых стекол подтверждается также работами других исследователей [13-15].

Как следует из рис. 1, а, б увеличение содержания  $B_2O_3$  способствует глушению циркониевых стекол. В сечении 3 имеется обширная область прозрачных стекол, при увеличении же содержания  $B_2O_3$  на 2,5 мол.% область прозрачных стекол уменьшается (сечение 1), а в сечениях с содержанием  $Al_2O_3$  7,5 мол.% вообще исчезает (сечения 5 и 7). Благоприятное влияние борного ангидрида, возможно, следует объяснить минерализующим действием атомов бора на кристаллизацию. По мнению Белова [16], минерализующее действие атомов бора сводится к тому, что они предохраняют растущие кристаллы от повторного растворения (резорбции), происходящего при отсутствии или уменьшении в окружающей среде соответствующих ионов, создающих кристаллическую решетку. Анионы-минерализаторы могут не только являться "катализаторами", но также входить в решетку стекла. Однако минерализующим действием отличаются только трехкоординированные ионы бора. Следовательно, в стекле должны присутствовать, кроме групп  $[BO_4]$ , и группы  $[BO_3]$ . В работах (3, 12-15) также указывается на благоприятное влияние борного ангидрида на глушение циркониевых стекол.

Прозрачные, не глушащиеся при выработке стекла были подвергнуты принудительной кристаллизации в интервале температур 700-1150°С в течение двух часов. Результаты изучения

кристаллизационной способности показали, что опытные стекла при низких температурах порядка 700–800°С дают поверхностную пленку, с увеличением температуры – кристаллическую корку, затем наблюдается сплошная кристаллизация по всей массе образца (950–1100°С). Следует отметить, что с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$  кристаллизационная способность и белизна образцов после термообработки снижается, что согласуется с данными Бута и Пила [8]. Опытные стекла, содержащие свыше 45 мол.%  $\text{SiO}_2$  и ниже 15 мол.%  $\text{CaO}$ , дают хорошую белизну образцов при кристаллизации.

Рентгенофазовый анализ исследованных образцов стекол показал присутствие в глушенных стеклах с 2,5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  бадделейта и циркона, а в стеклах с 7,5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – бадделейта. Прозрачные стекла рентгеноаморфны. Сравнение интенсивности основного максимума бадделейта ( $d = 3,16 \text{ \AA}$ ) у различных стекол показало, что по мере увеличения  $\text{CaO}$  (при  $\text{Na}_2\text{O} - 7,5$  мол.%) количество цирконийсодержащей кристаллической фазы у термообработанных стекол уменьшается.

Исследования показали, что в стеклах, содержащих 2,5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , растворяется до 10 мол.%  $\text{ZrO}_2$ , а в стеклах, содержащих 7,5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 20 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , – до 7,5 мол.%  $\text{ZrO}_2$ .

Наличие  $\text{ZrO}_2$  сверх максимально растворимого количества приводит к переходу ионов  $\text{Zr}^{4+}$  в катионную часть структуры. Вхождение крупных циркониевых группировок [ $\text{ZrO}_8$ ] в катионную часть стекла разрыхляет его структуру и стимулирует кристаллизацию  $\text{ZrO}_2$  в процессе выработки. Поэтому в сечении с 12,5 мол.%  $\text{ZrO}_2$  прозрачных стекол вообще не образуется.

Таким образом, степень глушения стекол изучаемой системы усиливается с повышением содержания  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что растворимость  $\text{ZrO}_2$  в опытных стеклах достигает 10 мол.%, что несколько превышает таковую в чисто силикатных системах, не содержащих окиси бора. Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  резко снижает растворимость  $\text{ZrO}_2$ .

#### Л и т е р а т у р а

1. Китайгородский И.И. Стекло и стекловарение. М., 1950.
2. Безбородов М.А., Ермоленко Н.Н. Циркониево-

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

Л.Н. Мартынова, Е.М. Дятлова

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

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

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

Работа выполнена под руководством Н.Н. Ермоленко.