

В дальнейшем механизм глушения Zn-содержащих стекол будет подробно исследован.

### Л и т е р а т у р а

1. Некрасов Б.В. Курс общей химии. М., 1955.
2. Кийтайгородский И.И., Карпеченко А.А. - Стекло и керамика, 1962, № 11, с. 37.
3. Беляев Г.И. и др. - В сб.: Эмаль и эмалирование металлов. Л., 1964.
4. Weyl W.A. - Silicates Ind., 1958, № 11, с. 63.
5. Ермоленко Н.Н., Шамкалович В.И., Дятлова Е.М. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, вып. 5. Минск, 1976, 33-39.
6. Макмиллан П.У. - В сб.: Стекло и керамика. М., 1967, с. 52.
7. Тарасов В.В. - В сб.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1965, с. 23-31.

УДК 666.01

О.Г.Городецкая, С.А.Янковская

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2^*$

Важная народнохозяйственная задача - повышение качества продукции - диктует необходимость разработки новых составов глазурей повышенной белизны и термостойкости для облицовочной плитки.

В основу настоящего исследования с целью синтеза на ее основе как тугоплавких, так и легкоплавких составов глазурей с повышенной белизной взята пятикомпонентная система  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ .

Ранее был изучен ряд сечений 4-компонентной системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$  и получены на ее основе глазури повышенной термостойкости и белизны [1, 2].

Введение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обусловлено способностью этого окисла улучшать качество поверхности, блеск, глушение при высоких температурах, увеличивать химстойкость покрытий, стабилизировать глазурный шликер.

---

\* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М.Бобковой

Исследование стеклообразования проводилось в следующих сечениях системы:



где  $x$  изменяется от 2,5 до 40,  $y$  - 5-30,  $z$  - 40 - 75 мол.%. Стекла варились в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л при 1500°C с выдержкой от 1 до 3 ч в зависимости от состава.

Для синтеза стекол использовались реактивы марки ч.д.а. и обогащенный кварцевый песок. Двуокись циркония вводилась в виде силиката циркония  $\text{ZrSiO}_4$ . При установлении областей стеклообразования исходили из составов, обладающих достаточной провариваемостью при указанных температурно-временных условиях.

В результате изучения варочных свойств стекол на диаграмму системы нанесены изотермы стеклообразования (рис. 1). Как видно из рисунка, в системе имеется довольно обширная область составов, превращающихся при данной температуре в стекло. Большинство стекол при отливке глушатся, и лишь незначительная часть изученных составов получена в виде прозрачных стекол, располагающихся в верхней части треугольника вдоль бинарной линии  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ .

Окись натрия положительно влияет на процесс стеклообразования: увеличение ее от 7,5 до 12,5 мол.% приводит к улучшению технологических свойств, расширению областей стеклообразования. Тем не менее содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  должно быть ограничено, так как она вызывает нежелательное растворение циркониевых соединений без их последующей кристаллизации, тем самым снижая заглушенность фритт, резко влияет на увеличение коэффициента термического расширения, ухудшает термостойкость стекол и покрытий на их основе.

Улучшение растворимости циркониевых соединений с увеличением содержания  $\text{Na}_2\text{O}$ , очевидно, обусловлено тем, что с повышением основности стекла ионы  $\text{Zr}^{4+}$  понижают свое координационное состояние с 8 до 6, образуя группы  $[\text{ZrO}_6]$ ;

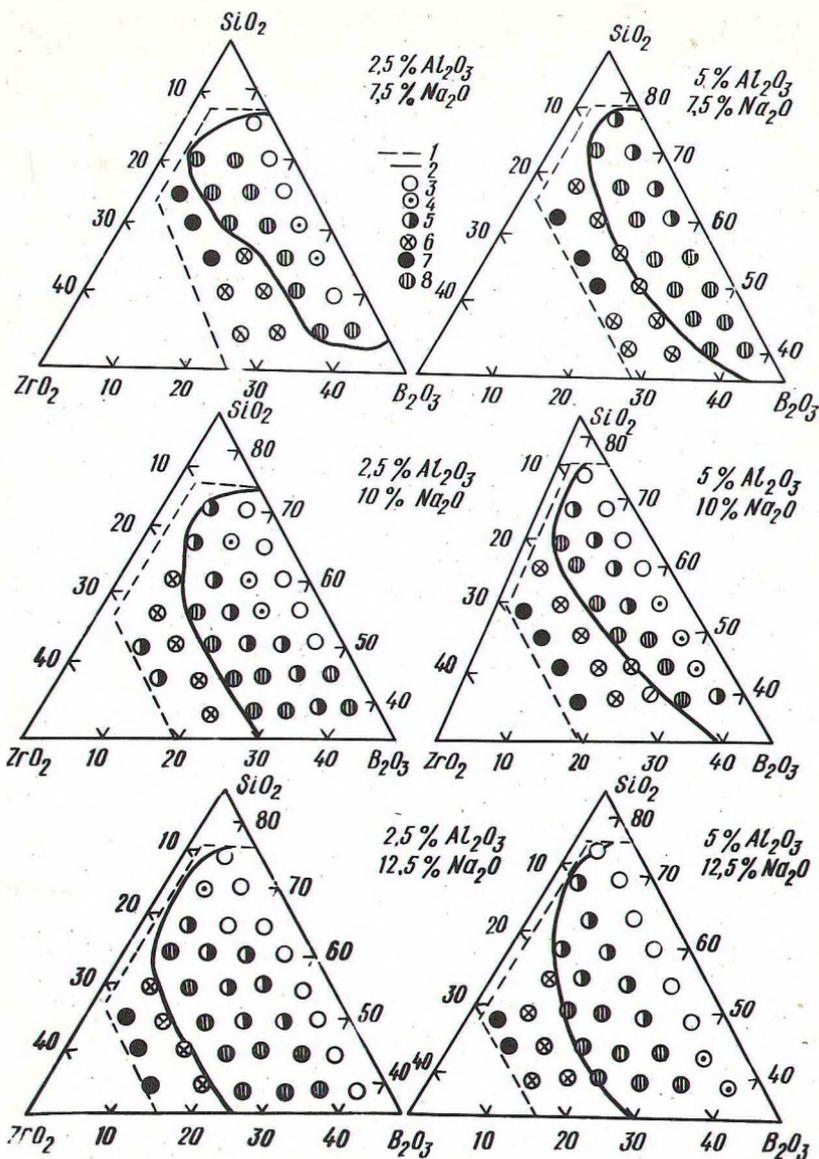


Рис. 1. Диаграмма стеклообразования системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ . Усл. обознач.: 1 — граница области изученных составов; 2 — граница областей стеклообразования; 3 — прозрачные стекла; 4 — стекла с частицами нерастворенной  $\text{ZrO}_2$ ; 5 — частичное глушение при выработке; 6 — полное глушение; 7 — спек.

стеклообразное состояние становится более устойчивым. При компенсации избыточных отрицательных зарядов ионами  $\text{Na}^+$  группы  $[\text{ZrO}_6]$  легко встраиваются в кремнекислородный каркас.

Оксид натрия стабилизирует стеклообразное состояние также и потому, что переводит ионы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{B}^{3+}$  в четверную координацию [3].

Сильное влияние на растворимость соединений циркония в исследуемой боросиликатной системе оказывает окись алюминия. Уже первые добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводят к резкому снижению степени растворимости циркония. Установлено, что та небольшая область гомогенных, хорошо проварившихся стекол, которая обнаруживается при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  2,5 мол.%, еще больше суживается при увеличении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 5 мол.% и вовсе исчезает в сечении с содержанием 7,5 мол.%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (см. рис. 1). Полученные экспериментальные данные согласуются с мнением других исследователей [1, 4, 5]. Резкое снижение растворимости соединений циркония в присутствии алюминия, очевидно, можно объяснить тем, что добавка алюминия повышает степень кислотности расплава, образуя тетраэдры  $[\text{AlO}_4]$ , которые входят в каркас стекла предпочтительнее, чем октаэдры  $[\text{ZrO}_6]$ . Следовательно, добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ограничивает количество ионов  $\text{Zr}^{4+}$ , способных участвовать в построении структурной сетки стекла в виде шестикоординированных ионов циркония. Появляются группы  $[\text{ZrO}_8]$ , не способные встраиваться в общий структурный каркас и легко формирующие кристаллическую фазу, выпадающую в виде хлопьевидных включений. Отсюда становятся понятными наблюдаемые нами увеличение вязкости расплава и выделение  $\text{ZrO}_2$  с введением  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практически оказывают решающее влияние на области стеклообразования.

Интересно поведение  $\text{B}_2\text{O}_3$  в изученных составах. Вначале, до определенных концентраций, она способствует стеклообразованию. Введение  $\text{B}_2\text{O}_3$  свыше 30–35 мол.% приводит к сужению области прозрачных стекол за счет увеличения кристаллизации при выработке.

В настоящей работе была также изучена кристаллизационная способность стекол данной системы в зависимости от состава. Прозрачные стекла подверглись принудительной кристаллизации в градиентной трубчатой печи в интервале температур, выбран-

ных в зависимости от состава: 700–1100 – для легкоплавких и 700–1300 °С – для тугоплавких составов. Результаты экспериментов позволили установить разнообразный характер кристаллизации опытных стекол: объемно кристаллизующиеся во всем интервале температур, и слабо (поверхностно) кристаллизующиеся с образованием пленки, корки. Обнаружены составы, изменяющие характер кристаллизации в зависимости от температуры. Ряд стекол при кристаллизации опалесцировали. Стекло, устойчивых к кристаллизации во всем интервале температур, не наблюдалось.

Таким образом,  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , а частично и  $B_2O_3$  способствуют кристаллизации, улучшая глушение опытных стекол.

Предварительное наплавление в температурном градиенте составов, обнаруживающих хорошую белизну, свидетельствует о том, что данная система перспективна для разработки тугоплавких и легкоплавких составов повышенной белизны.

### Л и т е р а т у р а

1. Городецкая О.Г., Козорог М.Г. Исследование стеклообразования и кристаллизационной способности стекол системы  $SiO_2 - ZrO_2 - B_2O_3 - Na_2O$  – В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, вып. 6. Минск, 1977. с. 12–16.
2. Линдинь Л.Ф. Канд. дис. Рига, 1972.
3. Аппен А.А. Химия стекла. Л., 1974.
4. Беляев Г.И. – В сб.: Эмаль и эмалирование металлов. М., 1959, с. 121.
5. Хейфец В.С. Зависимость некоторых свойств циркониевых стекол и эмалей от их состава. Автореф. канд. дис. Л., 1965.

УДК 666.01

З.Ф.Манченко, В.Н.Самуйлова, В.И.Шамкалович

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ В ВИСМУТСОДЕРЖАЩЕЙ СИСТЕМЕ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ИНТЕГРАЛЬНЫХ СХЕМ\*

Непрерывно развивающаяся интегральная электроника выдвигает на передний план ряд новых дополнительных требований к свойствам материалов, применяемых для защиты отдельных уз-

---

Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Н.Н.Ермоленко