

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.

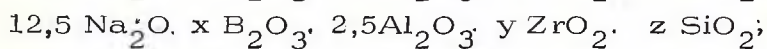
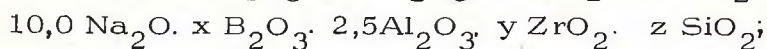
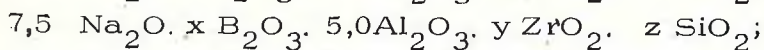
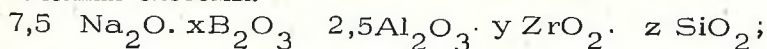
В основу настоящего исследования с целью синтеза на ее основе как тугоплавких, так и легкоплавких составов глазурей с повышенной белизной взята пятикомпонентная система $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$.

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 Al_2O_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 варилась в газовой печи в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л при 1500°С с выдержкой от 1 до 3 ч в зависимости от состава.

Для синтеза стекол использовались реактивы марки ч.д.а. и обогащенный кварцевый песок. Двоокись циркония вводилась в виде силиката циркония 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 Na_2O 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 Na_2O , очевидно, обусловлено тем, что с повышением основности стекла ионы Zr^{4+} понижают свое координационное состояние с 8 до 6, образуя группы $[\text{ZrO}_6]$;

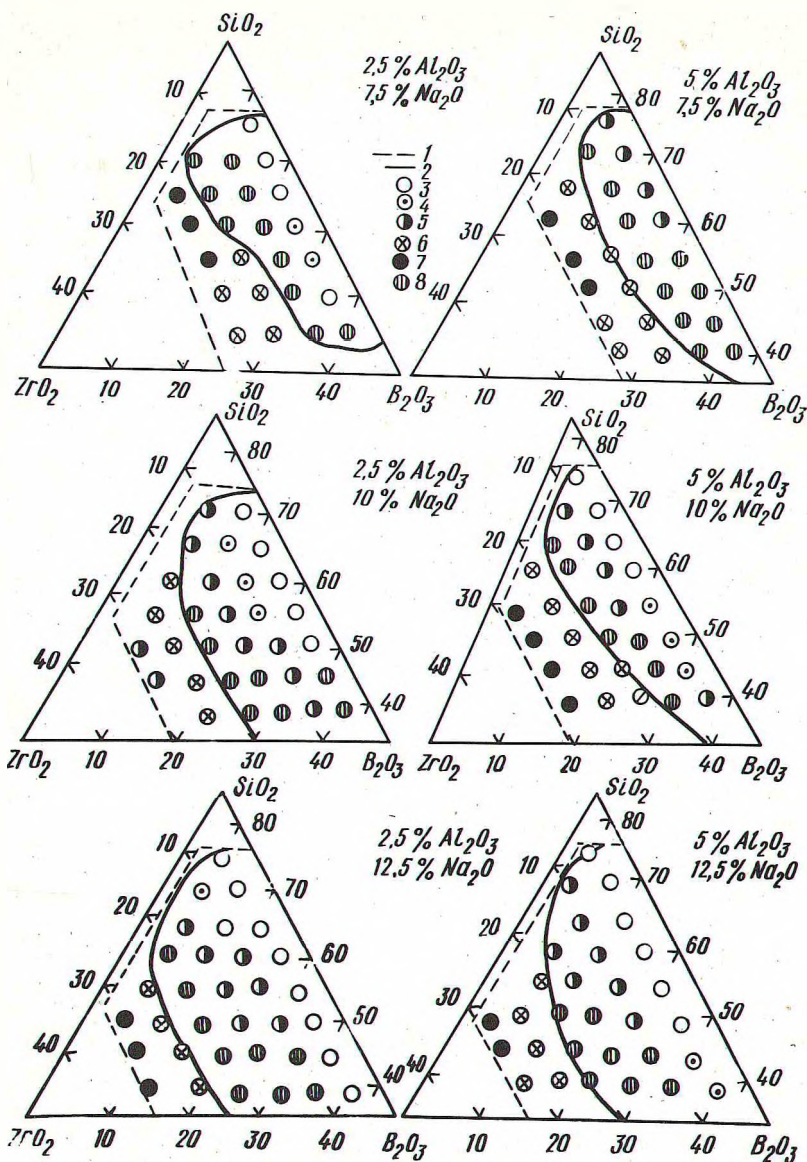


Рис. 1. Диаграмма стеклообразования системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. Усл. обознач.: 1 — граница области изученных составов; 2 — граница областей стеклообразования; 3 — прозрачные стекла; 4 — стекла с частицами нерастворенной ZrO_2 ; 5 — частичное глушение при выработке; 6 — полное глушение; 7 — спек.

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

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

Сильное влияние на растворимость соединений циркония в исследуемой боросиликатной системе оказывает оксид алюминия. Уже первые добавки Al_2O_3 приводят к резкому снижению степени растворимости циркония. Установлено, что та небольшая область гомогенных, хорошо проварившихся стекол, которая обнаруживается при содержании Al_2O_3 2,5 мол.%, еще больше суживается при увеличении содержания Al_2O_3 до 5 мол.% и вовсе исчезает в сечении с содержанием 7,5 мол.% Al_2O_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 Al_2O_3 ограничивает количество ионов 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 ZrO_2 с введением Al_2O_3 .

Таким образом ZrO_2 и Al_2O_3 практически оказывают решающее влияние на области стеклообразования.

Интересно поведение B_2O_3 в изученных составах. Вначале, до определенных концентраций, она способствует стеклообразованию. Введение B_2O_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