

Н.Н.Ермоленко, докт.техн.наук, профессор,  
 З.Ф.Манченко, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,  
 Н.Г.Саевич, мл. науч. сотр. (БТИ),  
 В.М.Иволгин, нач. отд.,  
 Р.А.Титова, мл. науч. сотр.,  
 В.М.Григорьев, нач. лаб. (ВНИИТ),  
 С.Г.Котов, студ. (БТИ)

## О ВЗАИМОСВЯЗИ СВОЙСТВ, ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СТРОЕНИЯ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ

Спаивание стеклянных деталей емкостей электронных приборов, рабочее пространство которых заполнено щелочными электролитами, возможно путем использования легкоплавких стеклоприпоев, устойчивых к действию этих электролитов. Известные свинецсодержащие легкоплавкие стеклоприпой и ситаллоцементы обладают удовлетворительной устойчивостью к действию воды, но легко разрушаются щелочными растворами. Наибольшую устойчивость по отношению к щелочным реагентам проявляют легкоплавкие висмутсодержащие стекла [1-2]. Определенный интерес представляет исследование устойчивости ряда висмутсодержащих стекол, относящихся к системе  $RO-Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  (в зависимости от длительности их обработки щелочными электролитами, в частности литийиодидным раствором), и выяснение взаимосвязи процесса химического воздействия с их химическим составом и строением.

Висмутсодержащие стекла были синтезированы из материалов марок х.ч. и ч.д.а. в двух сечениях системы, в одном из которых в качестве  $RO$  вводились оксиды цинка и магния (стекла 7-14 и 11-14), в другом -  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $CdO$  (3-11а, 6-11а и 7-11а).

Варка стекол осуществлялась в силитовой печи при температуре  $1100^{\circ}C$  в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л. Хорошо проваренная и осветленная стекломасса выливалась в холодную проточную воду. Гранулят просушивался при температуре  $100-110^{\circ}C$  и размалывался до тонкодисперсного состояния (удельная поверхность 5-6 тыс.  $г/см^2$ ). Приготовленный таким способом стеклопорошок смешивался с изобутиловым спиртом до получения жидкотекучей массы, которая с помощью кисточки на-

носились на поверхность диска диаметром 30 мм из стекла, применяемого для изготовления емкостей приборов. Толщина покрытия составляла менее 1 мм. Затем образцы с покрытием подвергались сушке при температуре 100–110°C и последующему оплавлению в муфельной электрической печи. Максимальная температура оплавления опытных покрытий в зависимости от химического состава стекол находилась в пределах 480–530°C.

Поверхность оплавленных покрытий характеризовалась стекловидным блеском, имела желтоватый оттенок и содержала не более 3–5 дефектов (в основном мелкая мошка). Раковины и трещины отсутствовали полностью.

Опытные образцы после предварительного взвешивания выдерживались в боксах с плотно закрытыми крышками в растворе литиййодидного электролита при комнатной температуре. В качестве эталонов в электролит помещались образцы подложек без покрытия.

С целью уменьшения оседания раствора производилось его ежедневное взбалтывание. По истечении двухмесячного срока (1680 ч) образцы извлекались из раствора, промывались водой, спиртом, просушивались в муфеле, осматривались и взвешивались. В результате было установлено, что все образцы сохраняют свою поверхность блестящей, но изменяют при этом цвет от желтоватого до темно-желтого с красноватым оттенком.

Вес образцов после химической обработки изменился незначительно (табл. 1). Независимо от химического состава стекол потери их веса были близкими (0,07–0,16%).

Т а б л. 1. Потери массы стекол системы  $\text{CdO-MgO-ZnO-BI}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  в литиййодидном растворе

Номера стекол	Потери массы после испытания в растворе, %				Расчетные данные потерь массы по формулам (4), (5), (6) и (7), %				Отклонения расчетных данных от экспериментальных			
	Время выдержки, сут/ч											
	70	82	116	126	70	82	116	126	70	82	116	126
	1680	1960	2784	3024	1680	1960	2784	3024	1680	1960	2784	3024
11-14	0,07	0,24	0,52	0,76	0,11	0,35	0,65	0,89	0,04	0,11	0,13	0,13
7-14	0,16	0,43	0,82	1,04	0,11	0,34	0,64	0,87	0,05	0,09	0,18	0,17
4-10	0,05	0,28	0,57	0,76	0,105	0,26	0,49	0,73	0,055	0,02	0,08	0,03
6-11a	0,105	0,17	0,51	0,49	0,1	0,18	0,36	0,6	0,00	0,01	0,15	0,11
3-11a	0,09	0,12	0,17	0,4	0,1	0,16	0,32	0,56	0,01	0,04	0,15	0,16
7-11a	0,12	0,19	0,45	0,68	0,09	0,15	0,3	0,55	0,03	0,04	0,15	0,13

Увеличение длительности обработки стекол литийиодидным раствором до 82 сут (1960 ч) привело к дальнейшему их растворению. При этом, как видно из табл. 1, цинк- и кадмийсодержащие стекла 3-11а, 6-11а и 7-11а показали более высокую устойчивость по сравнению с аналогичными цинко-магниевого состава. Такая же закономерность в растворении стекол сохранялась при выдерживании их в указанных растворах в течение 2784 ч (116 сут) и 3024 ч (126 сут). По мере увеличения длительности химической обработки обнаруживалось закономерное уменьшение веса образцов.

Анализ результатов эксперимента показал, что более устойчивыми являются стекла, содержащие в своем составе большие количества оксидов металлов с высокими валентностью и степенью ковалентности связей, способных участвовать в образовании более разветвленного и прочного структурного каркаса стекла [3].

С целью выяснения общих закономерностей изменения свойств стекол в зависимости от их химического состава и строения были проведены расчеты среднего фактора связанности их структурного каркаса  $Y$  и средней напряженности мостиковых связей  $E_C$ .

Расчет фактора связанности производился по известным формулам [4]. Его значения для опытных стекол лежат в пределах 2,5-3 (см. табл. 1), что позволяет высказать предположение об их слоисто-цепочечной структуре.

Средняя напряженность структурной сетки этих стекол  $E_y$  определялась как произведение средней напряженности мостиковых связей  $E_C$  на фактор связанности  $Y$ :

$$E_y = E_C \cdot Y. \quad (1)$$

Для опытных бесщелочных стекол  $E_C$  определяется по формуле:

$$E_C = \frac{\sum I_i Z_i F_i}{\sum I_i Z_i \left[ 1 + \frac{r_{ki}^2}{r^2} \cdot \sum I_i \cdot 10^{-2} \right] \frac{R^2}{r^2}}, \quad (2)$$

где  $\sum I_i$  - сумма ионов с положительным  $Z_i$ ;  $F_i$  - сила единичной мостиковой связи катион-кислород;  $R$  - больший радиус иона,  $A$ ;  $r$  - меньший радиус иона,  $\bar{A}$ .

Результаты расчета  $Y$  и  $E_y$  приведены в табл. 2.

Графическое изображение зависимости потерь массы образцов от величины  $E_y$  показывает, что для опытных стекол при постоянном времени обработки ( $\tau$ ) они носят линейный харак-

Т а б л. 2. Потери массы опытных образцов в литийиодидном растворе, определенные по формуле (8), и структурные параметры стекол

Номера стекол	у	E <sub>y</sub>	Расчетные данные потерь массы по формуле (8), %				Отклонения расчетных данных по формуле (8) от исходных данных			
			время выдержки, сут/ч							
			70	82	116	126	70	82	116	126
1680	1960	2784	3024	1680	1960	2784	3024			
11-14	2,84	2,45	0,168	0,336	0,83	1,01	0,048	0,014	0,18	0,12
7-14	2,87	2,47	0,155	0,31	0,767	0,900	0,045	0,03	0,127	0,03
4-10	2,98	2,66	0,096	0,192	0,475	0,558	0,009	0,068	0,015	0,17
6-11a	2,79	2,82	0,077	0,154	0,38	0,447	0,023	0,026	0,02	0,15
3-11a	2,84	2,87	0,073	0,148	0,35	0,42	0,027	0,012	0,03	0,14
7-11a	2,83	2,89	0,072	0,143	0,358	0,41	0,018	0,007	0,058	0,14

тер (рис. 1) и могут быть описаны следующим общим уравнением:

$$q = a_q - b_q E_y, \quad (3)$$

где  $q$  - потери массы, %;  $a_q$  и  $b_q$  - постоянные величины;  $E_y$  - средняя напряженность структурного каркаса стекла.

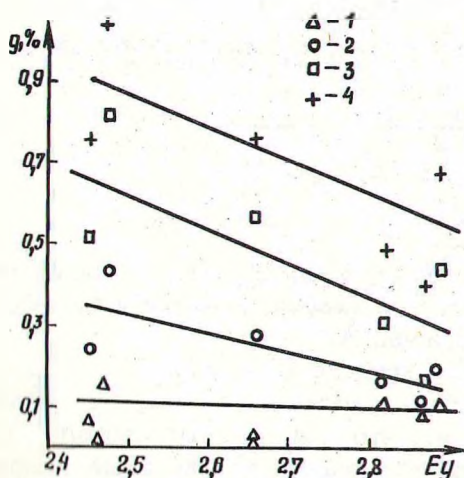
В результате математической обработки экспериментальных данных с использованием метода наименьших квадратов получены следующие количественные выражения зависимостей потерь от  $E_y$  при постоянных значениях  $\tau$ , выраженного в часах:

$$q_{1680} = 0,34 - 0,09 E_y; \quad (4)$$

$$q_{1960} = 1,24 - 0,44 E_y; \quad (5)$$

$$q_{2784} = 2,3 - 0,67 E_y; \quad (6)$$

$$q_{3024} = 2,8 - 0,78 E_y. \quad (7)$$



Расчетные и экспериментальные данные потерь массы стекол при их обработке щелочным раствором, а также отклонения этих данных показаны в табл. 1. Как видно, отклонения между абсолютными величинами потерь массы стекол (о), полученными

Рис. 1. Зависимость экспериментальных потерь массы опытных стекол от средней напряженности структурной сетки при постоянном времени обработки: 1 - 1680 ч; 2 - 1960; 3 - 2784 и 4 - 3024 ч.

расчетным путем, и экспериментальными данными являются незначительными (0-0,18%), не выходящими за рамки допустимых ошибок эксперимента.

Графическое изображение данных потерь массы стекол в зависимости от длительности химической обработки ( $\tau$ ) показало (рис. 2), что между этими величинами существует взаимосвязь, выражаемая следующим линейным уравнением:

$$q = \frac{(\tau - \tau_0) \cdot 10^{-4}}{E_y - 2,25} + (\tau - \tau_0) \cdot 10^{-4}, \quad (8)$$

где  $\tau_0$  - время выдержки, при котором потери массы практически равны 0.

$\tau_0$  для опытных стекол получено путем экстраполяции прямых до пересечения с осью абсцисс (1400 ч).

Результаты расчета потерь по этому уравнению отражены в табл. 2 и на рис. 2.

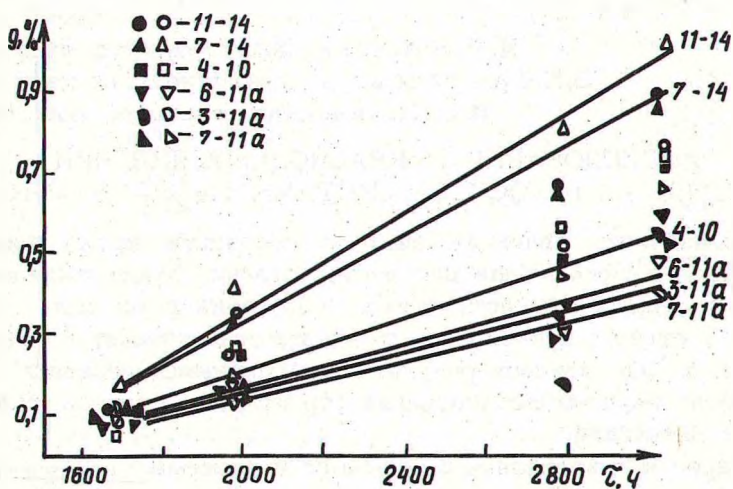


Рис. 2. Зависимость экспериментальных и рассчитанных по формулам данных потерь массы висмутсодержащих стекол от времени химической обработки в литиййодидном растворе. (Незаштрихованные значки - экспериментальные данные, заштрихованные - рассчитанные по формулам (4-7)).

Как видно из табл. 2, отклонения не превышают 0,18%.

Таким образом, найденные общие закономерности зависимостей устойчивости стекол к литиййодидным растворам могут быть использованы для прогнозирования синтеза новых стекол с заданной химической устойчивостью по отношению к этим растворам.

## Л и т е р а т у р а

1. А. с. 77061 (СССР). Легкоплавкое стекло / Н.Н.Ермоленко, З.Ф.Манченко, В.И.Шамкалович, В.Н.Самуйлова. - Оpubл. в Б.И., 1980, № 40. 2. Самуйлова В.Н., Манченко З.Ф. Синтез и исследование свойств висмутсодержащих легкоплавких стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты, Минск, 1978, вып. 7, с. 39-45. 3. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3-9. 4. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5-12.

УДК 666.295

Н.М.Бобкова, докт.техн.наук, профессор,  
В.Н.Самуйлова, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,  
И.С.Качан, канд.техн.наук, доц. (БТИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ В СТЕКЛАХ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

Ликвационные явления нашли в последнее время широкое практическое применение для регулирования химических, электрических и других свойств стекол, получения глушеных ("молочных") стекол, при синтезе стеклокристаллических материалов и т. д. Это явилось результатом проведения значительного количества научных исследований структуры и свойств стекол в связи с ликвацией.

Интерес к ликвационным явлениям в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  вызван прежде всего тем, что для синтеза стекол в данном случае может быть использовано наиболее дешевое и недефицитное минеральное сырье. Именно поэтому обеспечивается возможность применения стекол этой системы для строительных целей. Глушеные стекла широко используются для декоративной отделки зданий и интерьеров, изготовления облицовочных материалов, художественных изделий и для других целей.

Из наиболее важных работ в области исследования ликвационных явлений в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  следует отметить ставшие классическими работы Дж.Хаммела [1], построившего по экспериментальным данным объемную модель области метастабильной ликвации в пределах температур  $600-1200^\circ\text{C}$ , а