

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$

Изучение структуры циркониевых Zn-содержащих стекол представляет значительный интерес, так как отсутствует единое мнение среди исследователей по вопросу роли цинка  $\text{Zn}^{2+}$  в структуре стекла. Сведения о систематическом исследовании стекол данной системы в литературе отсутствуют.

В данной работе исследованы структурные изменения, происходящие в стеклах в зависимости от их химического состава в сечениях с 10 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , с 10 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  и при содержании  $\text{ZrO}_2$  5,0 и 10,0 мол. %.

Электронно-микроскопическое исследование позволило получить наглядную иллюстрацию изменений микроструктуры стекол в исследуемой области составов. Как видно из рис. 1, исходные стекла имеют ликвационную структуру, характеризующуюся наличием четко оформленных капель, количество которых увеличивается по мере повышения содержания  $\text{ZnO}$  в стеклах при незначительном уменьшении их размеров. При содержании  $\text{ZnO}$  более 15 мол.% капли сливаются с образованием двух непрерывных фаз.

Наличие областей расслаивания в исследуемой системе обусловлено, вероятно, ликвационными явлениями в частных натриевоборосиликатной и цинко-воборосиликатной системах, входящих в состав исследуемой системы [1–4]. Усиленное расслаивание стекол, содержащих  $\text{ZnO}$ , можно объяснить наложением областей ликвации Zn-содержащих систем, входящих в исследуемую, на область несмешиваемости частной натриевоборосиликатной системы.

По данным рентгенофазового анализа, исходные стекла являются рентгеноаморфными.

ИК-спектроскопическое исследование структуры опытных стекол (рис.2) указывает на наличие группировок с высокой степенью полимеризации. Полосы поглощения в области  $1050-1080 \text{ см}^{-1}$  интерпретируются как валентные колебания связей  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  в каркасных силикатах или переходных от слоистых к каркасным [4]. Полоса поглощения в высокочастотной области спектра  $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями связей трехкоординированных атомов бора в комплексах из групп  $(\text{BO}_3)$  [5]. Так как в соединениях, содержащих бор в четырехкоординированном состоянии, область интенсивного поглощения не превосходит  $1100-1000 \text{ см}^{-1}$ , то ввиду присутствия близких по частоте колебаний групп  $(\text{SiO}_4)$  идентификация частот групп  $(\text{BO}_4)$  в силикатных стеклах затруднена.

Полоса в низкочастотной области спектра  $470 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям в тетраэдрах  $(\text{SiO}_4)$ .

Анализ спектров исходных стекол показал, что по мере увеличения содержания  $\text{ZnO}$  в стеклах наблюдаются уменьшение интенсивности полосы в об-

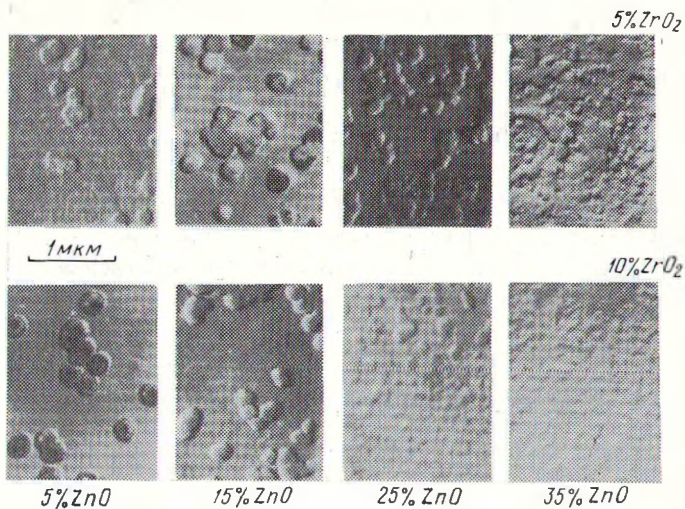


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки опытных стекол.

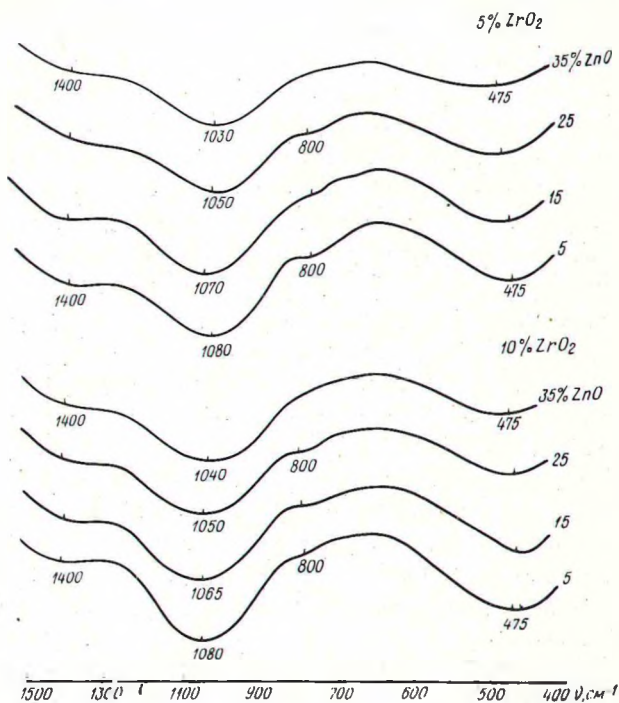


Рис. 2. ИК-спектры поглощения опытных стекол.

ласти  $1400 \text{ см}^{-1}$ , смещение основной полосы поглощения вблизи  $1080 \text{ см}^{-1}$  в низкочастотную область спектра и уменьшение ее интенсивности.

Уменьшение интенсивности полосы поглощения в области  $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о том, что по мере увеличения содержания  $\text{ZnO}$  в исходных стеклах идет уменьшение числа структурных групп  $(\text{BO}_3)$ . Причем при содержании  $\text{ZnO}$  5–15 мол. % наблюдается слабое, а при более 15 мол. % — значительное уменьшение интенсивности спектра. По данным А.А.Аппена [6], у стекол, бедных кремнеземом (44–64 мол. %  $\text{SiO}_2$ ), для перевода всего бора в четверную координацию требуется большой избыток слабосвязанного кислорода. В исследуемых стеклах содержание  $\text{Na}_2\text{O} = 10 \text{ мол. \%} = \text{const.}$  Дополнительный кислород вносится только за счет окиси цинка, но этот кислород нельзя отнести к слабосвязанному. Поэтому, по мнению А.А.Аппена,  $\text{ZnO}$  не должен влиять на координационный переход  $(\text{BO}_3) \rightarrow (\text{BO}_4)$ . Однако приведенные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что если введение  $\text{ZnO}$  до 5–15 мол. % практически не сказывается на поглощении в области  $1400 \text{ см}^{-1}$ , то последующее его повышение существенно уменьшает количество групп  $(\text{BO}_3)$  в стекле и поглощение в этой области значительно снижается.

Наряду с активным влиянием окиси цинка на переход бора в четвертую координацию и встраивание его в кремнекислородный каркас, введение  $\text{ZnO}$  в стекла приводит и к деполимеризации кремнекислородного каркаса. Смещение основной полосы поглощения вблизи  $1080 \text{ см}^{-1}$  к меньшим частотам при увеличении содержания окиси цинка в составах стекол с постоянным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  свидетельствует о деполимеризации сетки стекла [6]. Ионы цинка в качестве катионов-деполимеризаторов рвут связи  $\text{Si-O-Si}$  с образованием немостиковых связей  $\text{Si-O-}$ , заряд которых насыщается положительно заряженным катионом цинка  $\text{Zn}^{2+}$ . Очевидно, при недостаточном содержании в стеклах исследуемой системы щелочного окисла цинк проявляет себя как катион-модификатор. Находясь в октаэдрической координации, ион цинка располагается в пустотах структурной сетки. На его структурное состояние в опытных стеклах влияет, вероятно, и тот факт, что в исследуемой системе имеются уже три катиона-стеклообразователя, принимающие участие в построении структурной сетки стекла. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными В.А.Колесовой [7], согласно которым структурная роль атомов цинка в цинковосиликатных и натриевоцинковосиликатных стеклах аналогична роли атомов кальция в соответствующих стеклообразных системах. Цинк ведет себя как катион, способствующий разрыву связей  $\text{Si-O-Si}$  и деполимеризации сетки стекла. Однако в исследуемых нами стеклах он выступает не только в роли деполимеризатора, но и активно влияет на структурное состояние ионов бора.

Структурное состояние в стеклах двуокиси циркония проявляется на ИК-спектрах слабо. В боросиликатных стеклах возможно вхождение небольших

количеств  $Zr^{4+}$  в структурную сетку стекла в шестерной координации. Исследованные стекла прозрачны, в их спектрах отсутствует полоса поглощения, связанная с наличием кристаллической двуокиси циркония ( $\sim 580 \text{ см}^{-1}$ ). Увеличение в составах стекол содержания  $ZrO_2$  от 5 до 10 мол. % практически не влияет на смещение основной полосы поглощения. Очевидно, что в исследуемых стеклах цирконий является стеклообразователем, не снижающим степени полимеризации тетраэдров ( $SiO_4$ ). Все ионы циркония  $Zr^{4+}$  входят в структурную сетку стекла в виде октаэдров ( $ZrO_6$ ), образуя единый смешанный анионный каркас.

Таким образом, исследование стекол системы  $Na_2O-ZnO-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$  показало, что опытные стекла имеют ликвационную структуру, усиливающуюся по мере роста концентрации  $ZnO$  в стеклах.

### Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.Н. Основы технологии силикатов. — М., 1970.
2. Ушаков Д.Ф., Крупкин Ю.С. О влиянии замены кремнезема различными стеклообразующими оксидами на склонность к ликвации в системе  $R_2O-B_2O_3-SiO_2$ . — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. — Л., 1968, с. 85—88.
3. Диаграмма состояния силикатных систем: Справочник / Н.А.Торопов, В.П.Барзакowskiй, В.В.Липини и др. — Л., 1972. — 448 с.
4. Явления ликвации в стеклах / Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, Е.А.Порай-Кошиц и др. — Л., 1974.
5. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения малощелочных и бесщелочных алюмосиликатных стекол. — Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, т. I, вып. 3, 1965, с. 442—445.
6. Алпен А.А. Химия стекла. — М., 1974.
7. Колесова В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения цинково-силикатных стекол. — Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, т. 3, вып. 9, 1967, с. 1644—1648.

УДК 660.01

З.Ф.МАНЧЕНКО, Б.В.ЧЕБЛУКОВА\*

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ И ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ИХ СПАЕВ С МЕТАЛЛАМИ

Использование титана для изготовления корпусов интегральных схем и других конструкционных деталей радиоэлектронной аппаратуры привело к необходимости разработки стекол, образующих с ним вакуумплотные спаи. В этих металлостеклянных узлах в качестве вводов используются, как правило, железоникелевые и железоникелькобальтовые сплавы. Поэтому к стеклам, герметизирующим такие соединения, предъявляются дополнительные требования по их спаиваемости с указанными сплавами. При этом надежность и качество металлостеклянного спаивания в значительной мере определяются составом и структурой применяемых стекол.

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