

и БССР и были отмечены одной серебряной, десятью бронзовыми медалями ВДНХ СССР, двадцатью дипломами ВДНХ БССР, дипломом строительной выставки БССР.

Высокий научный уровень лабораторных исследований позволяет успешно осуществлять подготовку научных кадров не только средней, но и высшей квалификации. На основе научно-исследовательских работ, выполненных в лаборатории, защищены 4 докторские и 64 кандидатские диссертации, опубликовано 7 монографий и более 500 научных статей и сообщений, издано 16 сборников научных трудов по стеклу, ситаллам и силикатным материалам, сделано более 300 научных докладов на международных, всесоюзных и республиканских конференциях, симпозиумах и совещаниях. Новизна научных разработок подтверждена получением более 75 авторских свидетельств на изобретения.

В настоящее время в лаборатории успешно продолжают работы по получению новых составов стекол, синтезу стеклокристаллических и композиционных материалов, разработке пигментов широкой цветовой гаммы и легкоплавких флюсов для получения керамических красок различных цветов.

Усилия коллектива Проблемной НИЛ стекла и силикатов направлены на повышение эффективности научных исследований, создание и оперативное внедрение в производство новых стекол, ситаллов и силикатных материалов, снижение их себестоимости, повышение долговечности и надежности и в конечном итоге — на претворение в жизнь решений XXVI съезда КПСС.

УДК 666.117.3

Н.Н. ЕРМОЛЕНКО, докт. техн. наук (БПИ),
С.Г. КОТОВ (БТИ)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАСЧЕТА ТЕПЛОГО РАСШИРЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Расчет свойств стекла, в том числе его теплового расширения, привлекал внимание многих авторов. Наиболее широкое распространение получили методы А.А. Аппена [1–2], Л.И. Демкиной [3] и О.С. Щавелева [4], которые разработаны на основе аддитивных эмпирических зависимостей свойств от составов стекол в ограниченном диапазоне содержания их компонентов. А.А. Новопашин и Н.Н. Серегин [5] предложили способ расчета коэффициента термического расширения силикатных стекол по их структурно-энергетическим показателям.

Нами сделана попытка разработать способ расчета теплового расширения щелочно-силикатных стекол по их химическому составу и строению.

В основу исследования положена катионно-анионная модель строения [6–8], согласно которой все ионы в стекле находятся во взаимосвязи, определяемой их зарядом, размерами и характером химических связей, и являются участниками образования структурного каркаса (сетки) мостиковых связей. Связующим звеном между положительно заряженными ионами (катионами) являются ионы с отрицательным зарядом не менее 2, например кислород в оксидных стеклах. Ионы, несущие заряд выше 1, образуют с кис-

лородом простейшие фрагменты структуры (катион-анионные полиэдры) с разветвленными в пространстве химическими связями и располагаются в узлах структурной сетки. Ионы щелочных металлов и другие одновалентные ионы, например галогены, присоединяясь к структурному каркасу, нарушают его непрерывность. Ион щелочного металла, нейтрализуя один заряд кислорода, принадлежащего полиэдру, изменяет роль последнего в строении стекла и превращает в немостиковый.

Ранее было показано [7–9], что строение стекла может характеризоваться фактором связанности (разветвленности) структурного каркаса Y , представляющим среднее число мостиковых ионов кислорода. Они связаны с положительно заряженными ионами, образующими пространственные полиэдры, и средней силой связанности структурного каркаса F_Y , выраженной произведением средней силы мостиковых связей F_C на Y . Установлены линейные зависимости некоторых свойств, в том числе и коэффициента теплового расширения, от F_Y для ряда систем. Эти зависимости позволяют производить расчеты свойств стекол в данных системах по соответствующим уравнениям.

Однако анализ собственных и опубликованных в литературе для 161 состава экспериментальных данных [2,9] показал, что формула для расчета F_C не полностью отражает физико-энергетическое состояние структурного каркаса, так как не учитывает природы входящих в стекло ионов и их геометрических размеров, оказывающих влияние на напряженность связей сетки. В результате найдено следующее математическое выражение средней напряженности мостиковых связей E_C , произведением которого с Y можно характеризовать среднюю напряженность структурного каркаса стекла E_Y :

$$E_C = \frac{\sum I_i^z z_i F_i}{\sum I_i^z z_i \left(1 + \sum \frac{r_i^2}{R_i^2} I_i^z 10^{-2}\right)}$$

где $\sum I_i^z$ — сумма ионов с положительным зарядом z ; F — сила единичной химической связи, определяемая описанным ранее способом [8]; R и r — ионные радиусы соответственно большего и меньшего элементов в окисле.

В связи с тем что экспериментальные данные теплового расширения, полученные разными авторами и опубликованные в печати, относятся к неодинаковым интервалам температуры, все они были приведены к температуре 289 К с помощью формулы $\alpha_T = \alpha_T \frac{1}{3}$, предложенной А.А. Новопашиным и Н.Н. Серегиним [5].

Необходимо отметить, что с помощью этой формулы можно проводить вычисления α для разных температурных интервалов по известным данным для одной температуры. При расчете E_C использовались характеристики ионных радиусов по Белову и Бокию [10]. Графическое изображение зависимости коэффициента линейного термического расширения α для 289 К от средней напряженности структурного каркаса двойных и тройных щелочно-силикатных стекол показано на рис. 1.

Как видно из этого рисунка, тепловое расширение стекол разных щелочно-силикатных систем одинаково коррелируется со средней напряженностью

их структурного каркаса. Математическая обработка полученных данных с привлечением способа наименьших квадратов позволила найти аналитическое выражение зависимости коэффициента линейного термического расширения от средней напряженности структурного каркаса щелочно-силикатных стекол, которое описывается единым линейным уравнением как для двух-, так и для трех-компонентных систем:

$$\alpha_{298\text{K}} \cdot 10^7 \text{ град}^{-1} = 278,1906 - 48,0842 E_{\gamma}$$

По указанной формуле были найдены расчетные значения α для сопоставления с экспериментальными. Это сравнение свидетельствует об их хорошей сходимости, что позволяет рекомендовать разработанный нами способ для расчета теплового расширения и прогнозирования синтеза щелочно-силикатных стекол.

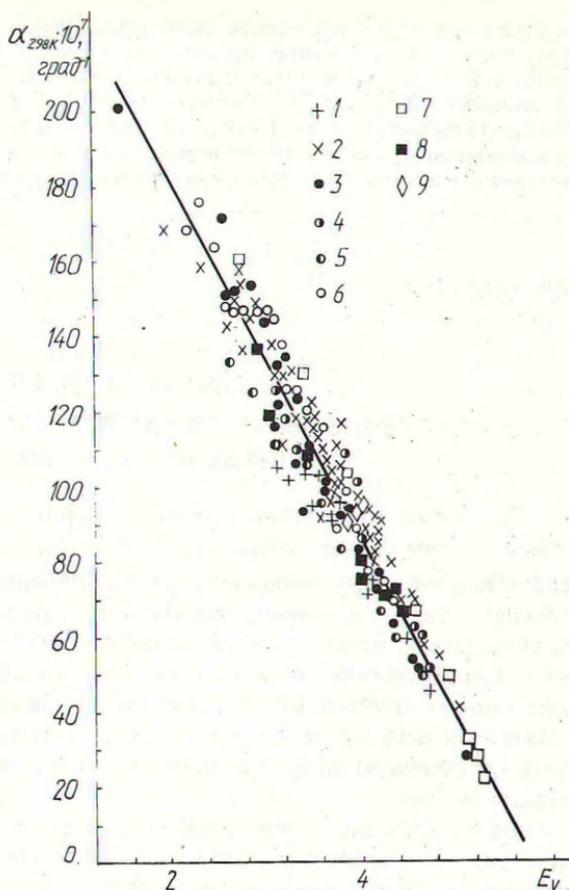


Рис. 1. Зависимость теплового расширения α от средней напряженности структурного каркаса E_{γ} щелочно-силикатных систем: $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (1); $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (2); $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (3); $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (4); $\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (5); $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (6); $\text{CS}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (7); $\text{Li}_2\text{O}-\text{CS}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (8); $\text{Na}_2\text{O}-\text{CS}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ (9).

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен А.А. Расчет оптических свойств, плотности и коэффициента расширения стекол по их составу. — Докл. АН СССР, 1949, т. 69, № 6, с. 841—844.
2. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1970, с. 259.
3. Демкина Л.И. Новая система расчета коэффициента термического расширения силикатных стекол. — Стекло и керамика, 1960, № 10, с. 5—11.
4. Щавелев О.С. Исследование зависимости термооптических свойств стекла от его химического состава: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — Л., 1966.
5. Новопашин А.А., Серегин Н.Н. Расчет коэффициента термического расширения силикатных стекол по их структурно-энергетическим показателям. — Физика и химия стекла, 1979, т. 5, № 4, с. 431—437.
6. Ермоленко Н.Н. К вопросу о стеклообразовании. — В кн.: Стеклообразное состояние. М.-Л., 1960, с. 128—129.
7. Е р

м о л е н к о Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5—12. 8. Е р м о л е н к о Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В сб.: Стекло, ситаллы, силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3—9. 9. Е р м о л е н к о Н.Н. Некоторые вопросы исследования стеклообразных систем и синтез новых стекол. — Тез. докл. к Всесоюз. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, с. 3—5.

УДК 666.113.2

Л.И. РАКОВ, З.Н. ШАЛИМО, канд-ты техн.наук,
Н.П. СОЛОВЕЙ, А.П. МОЛОЧКО, канд.техн.наук (РТИ)

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ*

Для изготовления толстопленочных резисторов микросхем используются стекла и проводящие композиции на основе Pd—Ag, RuO₂ и других материалов. Получение равномерного распределения проводящего компонента в стекле — весьма сложный процесс. При кристаллизации этого элемента непосредственно из стеклянной фазы во время вжигания резисторов данный недостаток устраняется, и толстопленочные резисторы характеризуются повышенными свойствами [1]. Поэтому разработка стеклообразных составов, способных в процессе термообработки в соответствующих условиях выделять проводящую фазу, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Из стеклянных композиций различных составов выделялись проводящие окислы вольфрама, тантала, ванадия, молибдена. Однако оптимальные результаты были получены при использовании трехокси молибдена [1].

Сведения о молибденсодержащих стеклах крайне ограничены. Имеются сообщения о введении небольших количеств MoO₃ в качестве инициатора кристаллизации при производстве эмалей и глазурей [2]. Значительно большие количества MoO₃ растворяются в щелочных и фосфатных системах [3].

В работах [4,5] изучены стеклообразование и некоторые свойства стекол в системе RO (R₂O, R₂O₃)—B₂O₃—MoO₃, где RO: ZnO, CdO, CaO, SrO, BaO, CuO, MnO; R₂O: Na₂O, K₂O; R₂O₃: Bi₂O₃.

В настоящей работе представлены результаты исследования стеклообразования и некоторых свойств стекол в системе CdO—PbO—MoO₃—Al₂O₃—SiO₂—B₂O₃ с содержанием SiO₂ и PbO 10 и 5 мол. % соответственно и концентрацией Al₂O₃ 5, 10, 15 мол. %. Стекла варилась при температуре 1350—1400 °С. В зависимости от состава цвет изменялся от желтого до темно-коричневого.

Синтезированные стекла склонны к ликвации. По Роусону [6], введение ионов переходных металлов в гомогенное стекло приводит к фазовому

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