

ния, повышению температуры размягчения и химической устойчивости стекла, т.е. увеличивает устойчивость стеклообразного состояния.

Нами исследовано влияние состава стеклосвязки на характеристики резистивных станнатных композиций. Установлено, что стан-

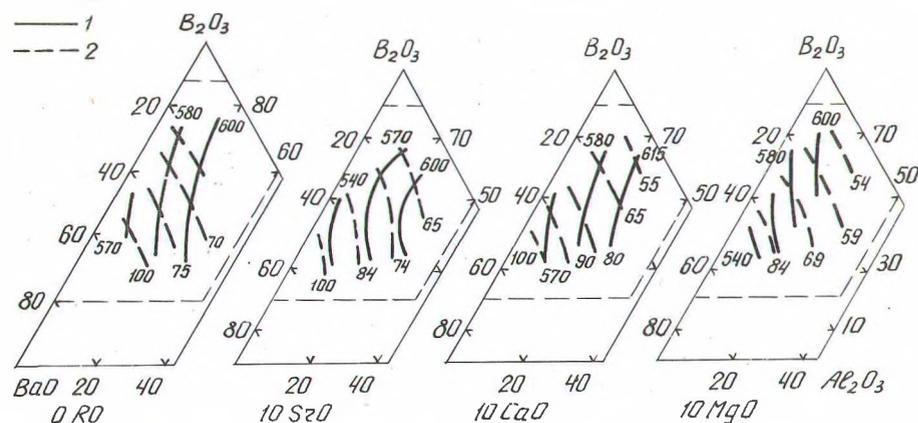


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения и коэффициента теплового расширения от состава стекла: 1 — изолинии температуры размягчения; 2 — изолинии температурного коэффициента линейного расширения.

натные резисторы на основе высокобариевых стекол с ослабленной структурой характеризуются повышенными значениями удельного сопротивления ρ_s , температурного коэффициента сопротивления ТКС, ЭДС шумов и коэффициента влагостойкости $K_{вл}$. Низкая химическая устойчивость высокоборных стекол обуславливает пониженную влагостойкость станнатных резисторов. Резистивные композиции на основе алюмоборатных бариевых стекол с повышенными физико-химическими свойствами также характеризуются улучшенными электрофизическими параметрами. Исследованные двухвалентные оксиды стронция, кальция и магния оказывают меньшее по сравнению с B_2O_3 и Al_2O_3 влияние на структуру и свойства борно-бариевых стекол и характеристики станнатных резисторов. Однако с уменьшением размера двухвалентного иона и увеличением степени ковалентности связи с кислородом также наблюдается тенденция к снижению коэффициента влагостойкости, ТКС и незначительному росту электрического сопротивления станнатных резисторов.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена взаимосвязь между влиянием состава на структуру и свойства стекол и характеристики резистивных композиций. Определено оптимальное соотношение основных компонентов B_2O_3 , Al_2O_3 ,

BaO в стекле и показано, что для получения станнатных резисторов с повышенными электрическими характеристиками целесообразно использовать высокоборные бариевые стекла, модифицированные оксидами металлов с большой величиной электроотрицательности и относительно высокой степенью ковалентности связи $Me-O$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крестовников А.П., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. — М., 1962, с. 280.
2. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/Под ред. А.П. Зефинова. — М., 1965, с. 460.
3. Hirayama S. Properties of Aluminoborate Glasses of Group II Metal Oxides: I Glass Formation and Thermal Expansion. — I. Amer. Ceram. Soc., 1961, v. 44, N 12, p. 602–606.
4. Imoaka M. Advances in Glass Technology Techn. Pap VI Intern. Congr. Glass, 1962. — N. Y., pt. 1, p. 149.
5. Imoaka M. Reports of the Institute Industrial Science. — Tokyo, 1957, v. 6, N 6.
6. Imoaka M. — J. Cer. Assoc. — Japan, 1961, 69, 9 (789), 282.
7. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. — Л., 1979, т. III, ч. 2, с. 590.
8. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970, с. 312.
9. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. — М., 1970, с. 145.
10. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. — М., 1975, с. 670.
11. Тарасов В.В. Полимерное строение борного ангидрида и натриевоборатных стекол. — В кн.: Стеклообразное состояние. Минск, 1964, 3, вып. 4, с. 112–119.

УДК 666.11.01:539.213.1

Е.А. БУКЕНГОЛЬЦ,
С.А. ГАЙЛЕВИЧ, канд.техн.наук (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $Na_2O-CaO-ZnO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

Данная работа посвящена исследованию стекол системы $Na_2O-CaO-ZnO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ с целью синтеза на их основе прозрачных глазурей. Сложность получения прозрачного глазурного покрытия заключается в том, что оно должно иметь однофазную микроструктуру [1, 2]. Разделение стекловидного покрытия на фазы ведет к его глушению. Введение мельничных добавок в состав шликера усиливает склонность глазурных стекол к фазовому разделению. В связи с этим возникла необходимость изучить влияние отдельных оксидов и температуры термообработки на фазовый состав стекол исследуемой системы, а также установить возможность устранения фазового разделения глазурного покрытия путем оптимизации режима политого обжига или модифицирования составов глазурных стекол отдельными добавками.

Для исследования влияния температуры термообработки на развитие фазового разделения выбраны стекла, содержащие от 55 до 70 мол. дол. $\% SiO_2$, не кристаллизующиеся в температурном градиенте при выдержке 1 ч. Эти стекла были подвергнуты термо-

обработке при 850, 900, 950 °С в течение 2 ч. Данный интервал температур соответствует предполагаемому температурному интервалу политого обжига глазурных покрытий.

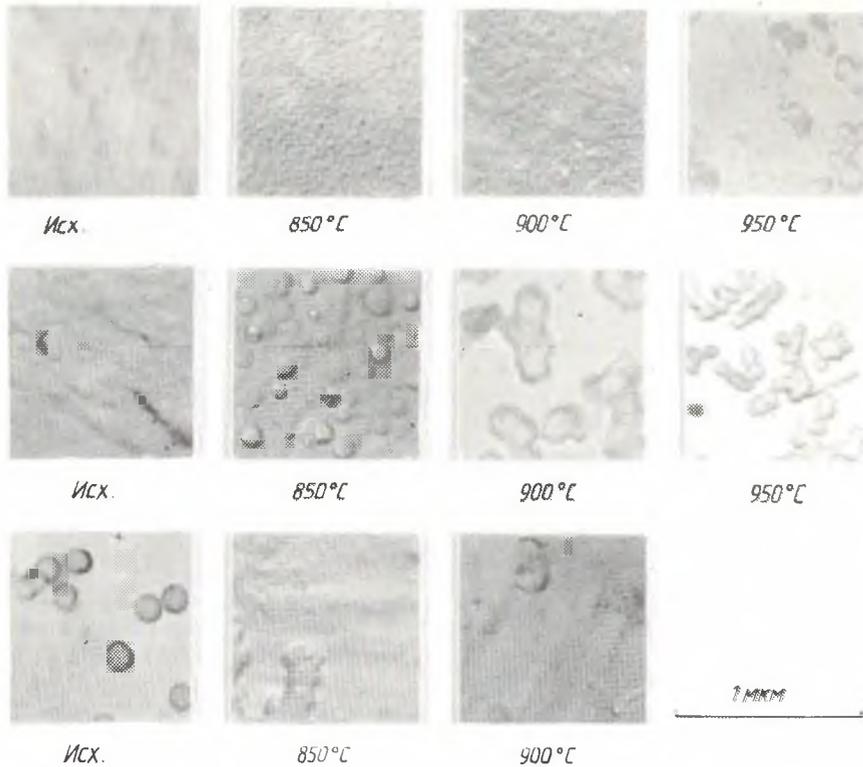


Рис. 1. Влияние температуры термообработки на микроструктуру стекол.

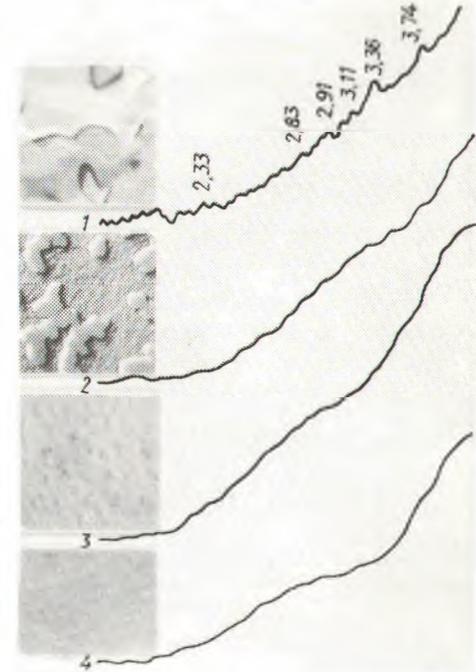
Термообработанные стекла подвергались электронно-микроскопическому и рентгенофазовому исследованию. Результаты показали, что имеющиеся в ряде стекол микронеоднородности носят ликвационный характер. Причем изменение температуры термообработки в исследуемом интервале температур незначительно меняет характер ликвационного разделения. Зависимость между температурой и характером фазового разделения выражена слабо. Однако увеличение температуры термообработки в основном ведет к незначительному увеличению размеров либо количества неоднородностей (рис. 1). Незначительные ликвационные явления не приводят к заметному глушению стекол.

Исследование влияния отдельных оксидов на характер фазового разделения проводилось методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа на стеклах, термообработанных при тем-

пературе 950 °С (оптимальная температура политого обжига глазурного покрытия) в течение 2 ч.

Обычно при замене SiO_2 на борный ангидрид снижается склонность силикатных стекол к кристаллизации. Однако проведенное нами изучение системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показало, что замена борного ангидрида на SiO_2 в интервале от 5 до 20 мол. дол., % B_2O_3 приводит к гомогенизации стекол (рис. 2). Это подтверждают результаты электронной микроскопии и РФА. Повышение содержания B_2O_3 до 15 мол. дол., % вызывает в исходных стеклах фазовое разделение ликвационного характера (хотя и слабо выраженное). В структуре же состава, содер-

Рис. 2. Влияние замены SiO_2 на B_2O_3 на фазовое разделение стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$; x - $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$. Содержание (в мол. дол., %): 1 - 17,5 B_2O_3 ; 60 SiO_2 ; 2 - 15 B_2O_3 ; 62,5 SiO_2 ; 3 - 12,5 B_2O_3 ; 65 SiO_2 ; 4 - 10,0 B_2O_3 ; 67,5 SiO_2



жащего 17,5 мол. дол., % B_2O_3 , одновременно присутствуют кристаллы $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ и ликвационные образования.

Согласно анализу литературных данных [3], глазурные стекла систем типа $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при соотношении $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 \approx 0,13$ являются устойчивыми против кристаллизации. Однако если соотношение $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ превысит 0,20, то глазури оказываются склонными к глушению. Сопоставление результатов исследования литературных данных показало, что для составов с 17,5 и 15 мол. дол., % B_2O_3 соотношение $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ равно, соответственно, 0,28 и 0,23, а для двух остальных — с содержанием 10,0 и 12,5 мол. дол., % B_2O_3 — оно находится в интервале от 0,14 до 0,19. Кроме того, соотношение $(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})/\text{B}_2\text{O}_3$ для всех приведенных составов меньше 1/2, что указывает на принадлежность данных стекол к системам, в которых B_2O_3 усиливает кристаллизационную способность [3].

Замена Al_2O_3 на B_2O_3 в изучаемом интервале концентраций незначительно изменяет микроструктуру исследуемых стекол. Повышение содержания B_2O_3 за счет оксида алюминия приводит к изменению характера ликвационного разделения от двухкаркасного к капельному (рис. 3).

Изучение влияния оксида цинка на структуру стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показало, что оно носит двойственный характер. Так, при исследовании замены Al_2O_3 на ZnO видно, что незначительное увеличение содержания ZnO гомогени-

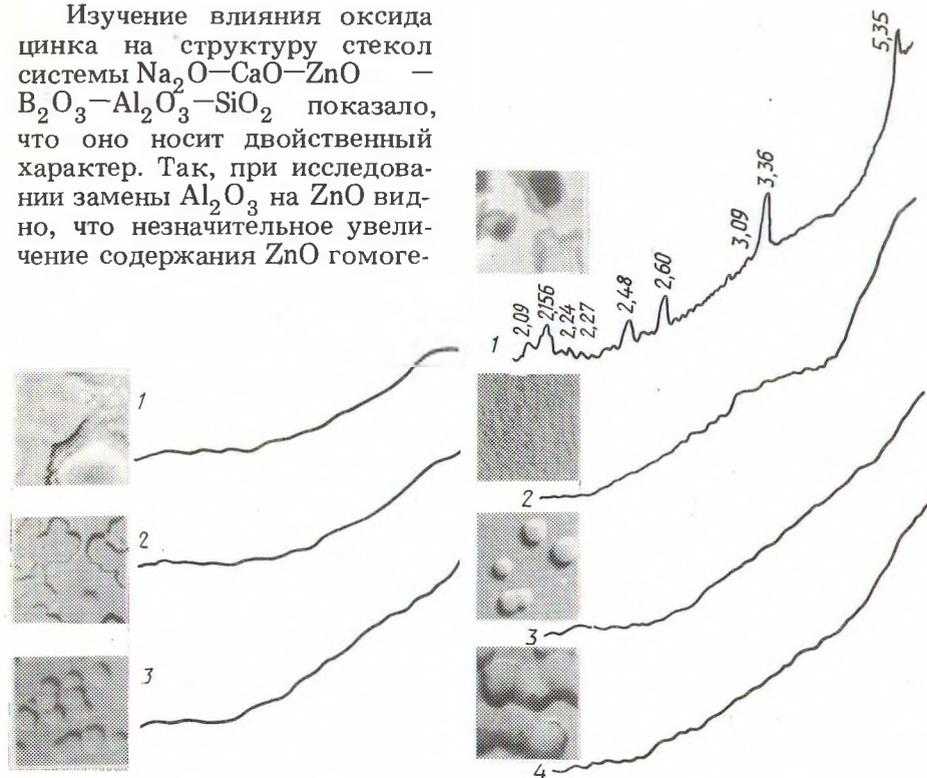


Рис. 3. Изменение характера ликвационного разделения при замене Al_2O_3 на B_2O_3 . Содержание: 1 — $10\text{Al}_2\text{O}_3$, $12,5\text{B}_2\text{O}_3$; 2 — $7,5\text{Al}_2\text{O}_3$, $15\text{B}_2\text{O}_3$; 3 — $5\text{Al}_2\text{O}_3$, $17,5\text{B}_2\text{O}_3$.

низирует структуру стекол (рис. 4). Выпавшие ранее кристаллы алюмосиликата Al_2SiO_5 при замене 2,5 мол. дол., % Al_2O_3 на 2,5 мол. дол., % ZnO исчезают, и структура становится однородной. Однако последующее увеличение ZnO до 5 мол. дол., % приводит к появлению на электронно-микроскопических снимках отдельных капель, что свидетельствует о начале жидкофазового разделения. При повышении содержания ZnO до 7,5 мол. дол., % в исходных

стеклах имеет место четко выраженное фазовое разделение ликвационного характера. Данная способность оксида цинка усиливать фазовое разделение в стеклах исследуемой системы при увеличении его содержания выше 2,5 мол. дол., % наблюдалась также при замене на ZnO эквимольных количеств B_2O_3 и SiO_2 . Согласно Н.Е. Карнаухова и Н.М. Павлушкину [4], подобное влияние оксида цинка на микроструктуру стекол можно объяснить тем, что часть ZnO сохраняется в стекле в качестве модификатора и выступает в роли плавня, а другая — в роли катализатора кристаллизации.

Таким образом, исследование структуры термообразованных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа позволило установить характер влияния температуры термообработки и содержания отдельных оксидов на фазовое разделение стекол изученной системы. В результате выявлено, что для получения однофазных глазурных стекол содержание в них оксида цинка не должно превышать 2,5 мол. дол., %, а содержание B_2O_3 — 12,5–15 мол. дол., % при соотношении $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ в пределах от 0,13 до 0,20. Основной причиной фазового разделения стекол данной системы в изученной области составов является ликвация. Имеет место слабовыраженная зависимость ликвационной структуры от температуры. В связи с этим оптимизация режима политого обжига должна проводиться исходя из требований, предъявляемых к глазурным покрытиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ш т е й н б е р г Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. — Л., 1978. — 200 с.
2. Устранение образования вторичных фаз в прозрачных алюмоборосиликатных глазурях/А.П. Раман, У.Я. Седмалис, Ю.Я. Эйдук, А.Д. Краге. — В кн.: Неорганические стекла, покрытия и материалы. Рига, 1975, вып. 1, с. 131–140.
3. А п п е н А.А. Химия стекла. — Л., 1974, с. 189.
4. Влияние цинка на кристаллизацию стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Н.Н. Карнаухова, Н.М. Павлушкин, П.Д. Саркисов, Т.Е. Голиус. — В кн.: Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М., 1974, вып. 82, с. 35–38.

Рис. 4. Характер влияния ZnO на фазовое разделение исследуемых стекол. Δ — Al_2SiO_5 . Содержание: 1 — 0 ZnO , $12,5\text{Al}_2\text{O}_3$; 2 — 2,5 ZnO , $10\text{Al}_2\text{O}_3$; 3 — 5,0 ZnO , $7,5\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 — 7,5 ZnO , $5\text{Al}_2\text{O}_3$.