

рот, увеличение x_{PbO} и $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ обуславливает рост ТКЛР стекол. Причем такое влияние SiO_2 наблюдается в стеклах, содержащих свыше 10% Bi_2O_3 . Ниже указанного предела эффективное влияние на ТКЛР стекол в сторону его повышения оказывает преимущественно оксид висмута.

Ход изолиний $T_{\text{н.р}}$ свидетельствует о существенном влиянии на этот параметр SiO_2 . С ростом молярной доли SiO_2 повышаются $T_{\text{н.р}}$ и плавкость стекла. Температура начала размягчения стекол снижается с увеличением $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ и x_{PbO} . Для изучаемых стекол $T_{\text{н.р}}$ лежит в пределах 543—673 К. Характер расположения изолиний микротвердости стекол подтверждает существенное влияние на данное свойство оксида кремния, с увеличением доли которого микротвердость возрастает от 1700 до 2700 МПа, т. е. на 60%. Оксиды свинца и висмута снижают микротвердость стекол.

Анализируя расположение изолиний плотности стекол, можно отметить, что она существенно зависит от молярной доли оксидов тяжелых металлов PbO и Bi_2O_3 .

Полученные результаты исследований дают возможность проектировать и синтезировать оптимальные составы стекол с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии.— М., 1985.— 327 с.
2. Лисовская Г. П. Планирование эксперимента в технологии стекол.— М., 1979.— 47 с.

УДК 666.01

Л. Г. Шишканова

ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ БАРИЯ И ЦИНКА НА СТРУКТУРУ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕСЩЕЛОЧНЫХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

До настоящего времени не решен вопрос о роли цинка в структуре стекла. Большинство исследователей [1, 2] относят ZnO к оксидам-модификаторам и считают, что катион Zn^{2+} , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей. В этом случае цинк подобно щелочным катионам имеет шестерную координацию. По мнению некоторых исследователей [3], ZnO

может играть роль оксида-стеклообразователя, образуя тетраэдрические группировки ZnO_4 и проявляя способность «сшивать» кремнекислородный каркас в местах его разрыва щелочными оксидами. Таким образом, по приведенным данным, ионы Zn^{2+} могут находиться в тетра- или октаэдрической координации.

Относительно структурной роли ионов бария также высказываются различные точки зрения. Обычно BaO относят к оксидам-модификаторам. Это означает, что ионы Ba^{2+} в качестве катионов-деполимеризаторов разрывают связи $Si-O-Si$, в результате чего образуются немостиковые связи $Si-O-$ [4]. Некоторые исследователи считают возможным участие BaO в построении структурной сетки стекла в качестве стеклообразователя [5].

Наличие в рассматриваемой системе 5—20% (молярная доля) оксида цинка улучшает ее технологические свойства. Увеличение молярной доли ZnO от 5 до 10% способствует повышению устойчивости опытных стекол к кристаллизации: уменьшается область объемнокристаллизующихся стекол, а также стекло, кристаллизующихся с образованием поверхностной пленки и корки. Дальнейшее повышение содержания ZnO приводит к снижению устойчивости стекол к кристаллизации.

По мере увеличения в составах суммарной молярной доли оксидов бария и цинка и уменьшения борного ангидрида наблюдается ухудшение технологических свойств стекол. Стеклообразующие составы содержат оксидов бария и цинка в сумме до 30%.

Установлено, что в стеклах исследуемой системы обнаруживаются аномальные изменения плотности d , температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и температуры начала размягчения $T_{н.р.}$, проявляющиеся на графиках в виде экстремумов или точек перегиба.

С увеличением молярной доли BaO x_{BaO} за счет B_2O_3 наблюдаются перегибы на кривых «состав—свойство» при соотношении BaO и B_2O_3 , равном 0,33—1,0 (рис. 1). Впервые объяснение таким аномалиям было дано Дж. Биско и Б. Уорреном [6]. В основе их взглядов на этот вопрос лежат представления об изменении координационного состояния ионов бора в стекле. Анализируя кривые на рис. 1, можно предположить, что аномальный ход кривых вызван процессом перехода $[BO_3]$ в $[BO_4]$.

Повышение координационного числа бора при увеличении x_{BaO} обуславливает перегиб на кривой 1. Рассматривая кривые 2 и 3, необходимо отметить, что введение BaO вначале укрепляет структурную сетку стекла, вероятно, за счет перехода $[\text{BO}_3]$ в $[\text{BO}_4]$. Это выражается в росте $T_{\text{н.р}}$ как свойства, наиболее чувствительного к содержанию группировок $[\text{BO}_3]$ и $[\text{BO}_4]$. Одновременно наблюдается увеличение ТКЛР опытных стекол. Это

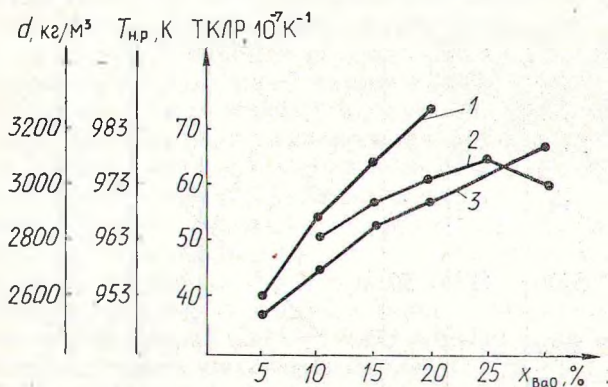


Рис. 1. Зависимость плотности (1), температуры начала размягчения (2) и ТКЛР (3) от изменения молярной доли BaO за счет B_2O_3

связано с тем, что B_2O_3 в данной системе не оказывает существенного влияния на ТКЛР. Преобладающее влияние на рост ТКЛР оказывает повышение молярной доли оксида бария.

Дальнейшее увеличение x_{BaO} — свыше 25% приводит к снижению $T_{\text{н.р}}$. Ионы Ba^{2+} разрыхляют боросиликатный каркас и ослабляют связи между структурными элементами стекла.

Ион Zn^{2+} , обладая малым радиусом, имеет более интенсивное силовое поле, прочнее удерживает кислород, чем ион большого радиуса Ba^{2+} , и, по-видимому, в пределах изученных молярных долей не оказывает влияния на координационный переход бора. Нелинейная зависимость изменения d и ТКЛР опытных стекол от молярной доли ZnO x_{ZnO} (рис. 2), свидетельствующая о непостоянстве свойств компонента, обусловлена, вероятно, изменением структурного состояния иона Zn^{2+} . Неизменность $T_{\text{н.р}}$ (рис. 2, кривая 2) и незначительное понижение

ТКЛР (кривая 3) при увеличении x_{ZnO} до 10% дают основание полагать, что часть ионов Zn^{2+} способна встраиваться в кремнекислородный каркас, образуя единую сетку. Перегиб на кривой 1 говорит о повышении координационного числа катиона Zn^{2+} . При дальнейшем увеличении x_{ZnO} ZnO выступает в роли катиона-модификатора, понижая $T_{\text{н.р}}$ и повышая ТКЛР.

Таким образом, по нашему мнению, оксид цинка вы-

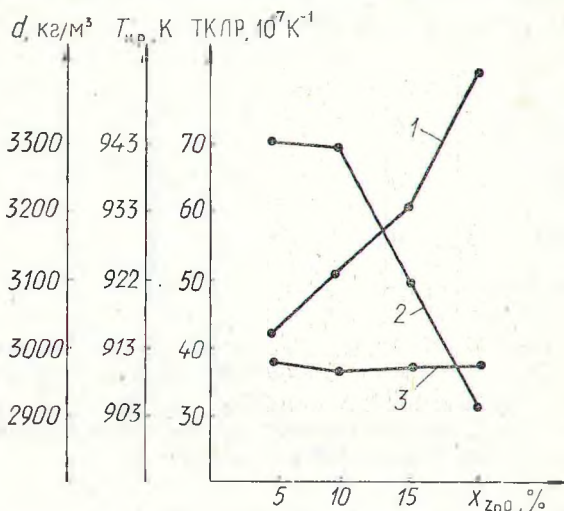


Рис. 2. Зависимость плотности (1), температуры начала размягчения (2) и ТКЛР (3) от изменения молярной доли ZnO за счет B_2O_3

полняет в структуре стекла двойную роль — выступает как стеклообразователь и модификатор. Для подтверждения этого вывода дополнительно исследованы кристаллизационная способность, водоустойчивость и электрическая проводимость опытных стекол.

Установлено, что при x_{ZnO} , равном 10%, оксид цинка, встраиваясь в структурную сетку стекла, понижает электрическую проводимость, уменьшает склонность стекол к кристаллизации, повышает водоустойчивость.

Анализ прочности связи иона Zn^{2+} , его размеров и других структурных характеристик показывает, что ион Zn^{2+} отличается высокой прочностью связи $\text{Me}-\text{O}$, повышенным значением потенциала ионизации, небольшим ионным радиусом. Встраиваясь в структурную сетку

стекла, образованную полиэдрами кремния, бора и алюминия, ионы цинка при малых молярных долях обеспечивают достаточно прочную их связь. С ростом x_{ZnO} до 20% ионы цинка выступают в качестве модификаторов. В связи с этим снижаются водоустойчивость и электрическое сопротивление опытных стекол, возрастает их кристаллизационная способность.

Ионы Ba^{2+} в силу больших размеров, невысокой прочности связи $Me-O$ и незначительной степени ковалентности связи слабо удерживают кислород, тем самым влияя на координационный переход $[VO_3]$ в $[VO_4]$. Демполимеризуя структурный каркас стекла, оксид бария в пределах изученных молярных долей (5—35%) проявляет себя как типичный модификатор, увеличивая плотность и ТКЛР, уменьшая водоустойчивость и температуру начала размягчения опытных стекол.

Таким образом, основным фактором, определяющим структуру и свойства стекол системы, является координационная перестройка структурных групп в стекле. В исследуемых стеклах системы можно предположить существование ионов Zn^{2+} в тетраэдрической и октаэдрической координации. Оксид бария выступает в качестве оксида-модификатора и влияет на координационный переход $[VO_3]$ в $[VO_4]$.

Выводы, сделанные при исследовании структурно-чувствительных свойств опытных стекол, были подтверждены данными, полученными методом ИК спектроскопии [7].

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесова В. А. Исследование инфракрасных спектров поглощения цинковосиликатных стекол // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.—1967.— Т. 3, № 9.— С. 1644—1648.
2. Липен А. А. Поведение и свойства окислов тяжелых металлов ZnO , CdO , PbO в силикатных стеклах // Журн. прикл. химии.—1962.— Т. 25, № 12.— С. 1241—1248.
3. Beall G. H., Karstetter B. R., Rittler H. L. Crystallisation and Chemical Strengthening of Stuffed β -Quartz Glass Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc.—1967.— N 4.— P. 184—190.
4. Колесова В. А. Инфракрасные спектры поглощения бариево-и стронциевосиликатных стекол // Изв. АН СССР. Неорганические материалы.—1968.— Т. 4, № 9.— С. 1612.
5. Подройкина Е. Н. Получение и исследование жаростойких покрытий на основе стекол системы $BaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$: Автореф. дис. ... канд. техн. наук.—Новочеркасск, 1975.— 28 с.
6. Blasco J., Warren B. E. X-Ray Diffraction Study of Soda-Bo-

ric Oxide Glass // J. Amer. Ceram. Soc.— 1938.— Vol. 21.— P. 287—293.

7. Бобкова Н. М., Рачковская Г. Е., Шишканова Л. Г. Исследование структуры цинкосодержащих стекол методом ИК спектроскопии // Журн. прикл. спектроскопии.— 1984.— Т. 41 № 3.— С. 502—504.

УДК 660.01

Н. М. Бобкова, И. М. Егорова, Г. Г. Скрипко

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

В последнее время ведется разработка стекловидных и стеклокристаллических материалов, отвечающих требованиям, предъявляемым к толстопленочным покрытиям по стали. Среди этих требований следующие: диэлектрическая проницаемость не должна превышать 10, материал должен обладать высоким электрическим сопротивлением (не менее 10^9 Ом), согласовываться по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) с металлической подложкой, сохранять стабильность структуры и другие свойства после многократной термообработки [1].

Наиболее полно комплексу требований, предъявляемых к материалам для покрытий стальных подложек схем микроэлектроники, отвечают стекловидные материалы, синтезированные в бесщелочных и бессвинцовых силикатных системах, содержащих оксиды бария, кальция. Они отличаются лучшими кристаллизационными свойствами и необходимой тугоплавкостью. Сведения о получении таких материалов с высоким значением ТКЛР ($\geq 100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) немногочисленны [2].

Анализ требований, предъявляемых к рассматриваемым материалам, а также литературных данных показывает, что разработку новых составов стекол целесообразно проводить в системах, содержащих крупные малоподвижные катионы, например Ba^{+2} , Ca^{+2} , что предопределяет возможность получения материалов с высокими диэлектрическими свойствами.

В данной работе излагаются результаты исследования стекол на основе системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—}$