

рот, увеличение  $x_{\text{PbO}}$  и  $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$  обуславливает рост ТКЛР стекол. Причем такое влияние  $\text{SiO}_2$  наблюдается в стеклах, содержащих свыше 10%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . 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  $\text{SiO}_2$ . С ростом молярной доли  $\text{SiO}_2$  повышаются  $T_{\text{н.р}}$  и плавкость стекла. Температура начала размягчения стекол снижается с увеличением  $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$  и  $x_{\text{PbO}}$ . 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  $\text{PbO}$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{ZnO}$  к оксидам-модификаторам и считают, что катион  $\text{Zn}^{2+}$ , располагаясь в пустотах, снижает прочность основных структурных связей. В этом случае цинк подобно щелочным катионам имеет шестерную координацию. По мнению некоторых исследователей [3],  $\text{ZnO}$

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  $x_{\text{BaO}}$  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

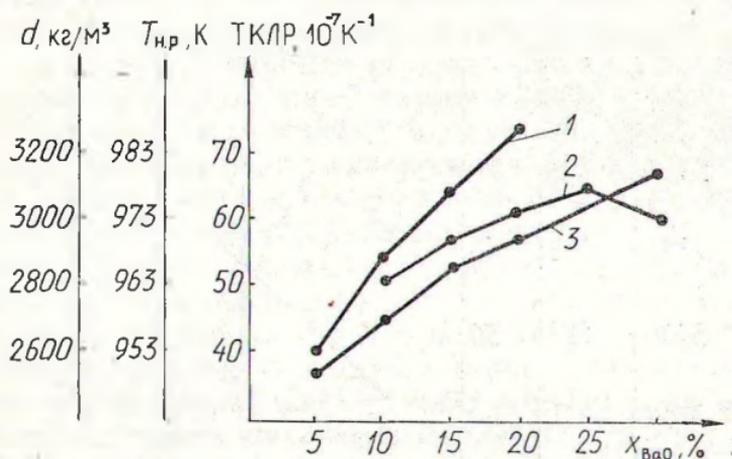


Рис. 1. Зависимость плотности (1), температуры начала размягчения (2) и ТКЛР (3) от изменения молярной доли BaO за счет  $\text{B}_2\text{O}_3$

связано с тем, что  $\text{B}_2\text{O}_3$  в данной системе не оказывает существенного влияния на ТКЛР. Преобладающее влияние на рост ТКЛР оказывает повышение молярной доли оксида бария.

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

Ион  $\text{Zn}^{2+}$ , обладая малым радиусом, имеет более интенсивное силовое поле, прочнее удерживает кислород, чем ион большого радиуса  $\text{Ba}^{2+}$ , 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  $x_{\text{ZnO}}$  (рис. 2), свидетельствующая о непостоянстве свойств компонента, обусловлена, вероятно, изменением структурного состояния иона  $\text{Zn}^{2+}$ . Неизменность  $T_{\text{н.р}}$  (рис. 2, кривая 2) и незначительное понижение

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

Таким образом, по нашему мнению, оксид цинка вы-

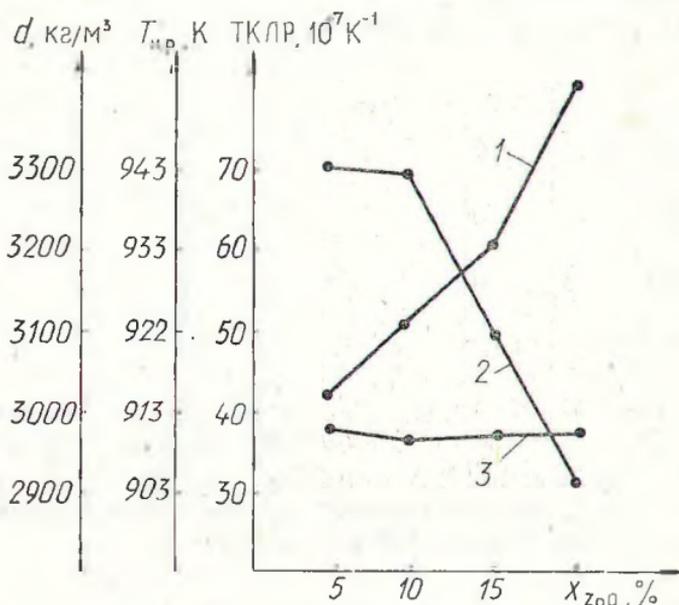


Рис. 2. Зависимость плотности (1), температуры начала размягчения (2) и ТКЛР (3) от изменения молярной доли  $\text{ZnO}$  за счет  $\text{V}_2\text{O}_3$

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

Анализ прочности связи иона  $\text{Zn}^{2+}$ , его размеров и других структурных характеристик показывает, что ион  $\text{Zn}^{2+}$  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 Stuffod  $\beta$ -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. Bliscoo 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  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ , что предопределяет возможность получения материалов с высокими диэлектрическими свойствами.

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