

3. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры силикатов.— М., 1967.— С. 189.

4. Болдырев А. И. Инфракрасные спектры минералов.— М., 1976.— С. 189.

УДК 666.175

Л. Г. Ходский, Г. В. Бычко, А. Д. Исиченко

**СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ**

**СИСТЕМ  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$**

**И  $ZnO-SrO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$**

Данная работа посвящена исследованию стеклообразования, температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), температуры начала размягчения  $T_{н.р.}$ , плотности  $d$  и химической устойчивости стекол систем  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$  и  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ , сведения о которых в литературе [1—4] отсутствуют.

Синтез стекол осуществляли в фарфоровых и корундовых тиглях в электрической силитовой печи при температуре 1373 К. Время выдержки при максимальной температуре до полного провара составляло 30 мин. В качестве реактивов использовали кварцевый песок,

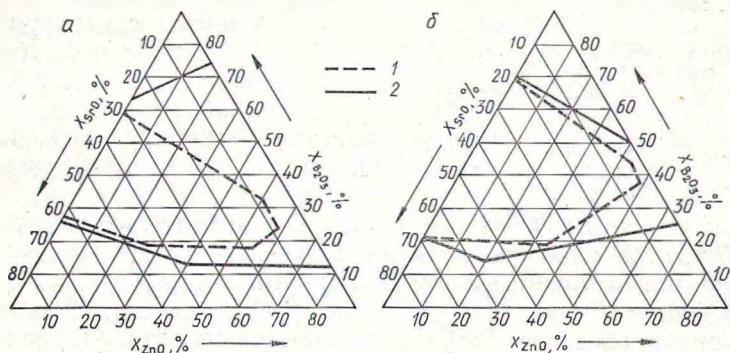


Рис. 1. Стеклообразование стекол в системах  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$  при  $x_{SiO_2} = 10\%$  (а) и  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$  при  $x_{Al_2O_3} = 5\%$ ,  $x_{SiO_2} = 5\%$  (б):

1—граница области прозрачных стекол; 2—граница области изученных составов

борную кислоту, оксиды Zn, Sr, Al марок «хч» и «чда».

Установлено, что области стеклообразования изученных систем примыкают к бинарной линии SrO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1). В системе ZnO—SrO—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub> область некристаллизующихся при выработке стекол ограничена следующими молярными долями компонентов x<sub>к</sub>: 10—65% SrO; 5—60% ZnO; 20—60% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 10% SiO<sub>2</sub>. В системе,

содержащей 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, область стеклообразования несколько шире: 5—70% SrO; 5—50% ZnO; 20—70% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5% SiO<sub>2</sub>.

При замещении 5% SiO<sub>2</sub> такой же молярной долей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> область прозрачных стекол смещается в сторону составов с большей молярной долей оксида стронция за счет снижения молярной доли ZnO с 55 до 45%, т. е. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволяет повысить содержание SrO в стекле без опасности кристаллизации. Свойство

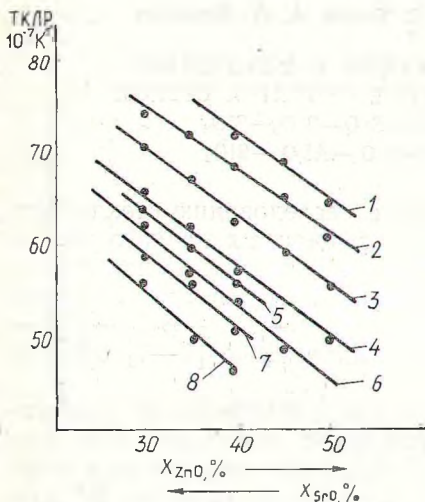


Рис. 2. Изменение ТКЛР стекол в зависимости от молярной доли B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, SrO:

1—4, 6—система без Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5, 7, 8—система с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; x B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1—20%; 2—25%; 3—30%; 4, 5—35%; 6, 7—40%; 8—45%

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ослабляют кристаллизационную способность силикатных стекол усиливается при их совместном введении [5].

Изученные боратные стекла имеют невысокую выработочную вязкость, поскольку их структура определяется асимметричными треугольниками с катионами В<sup>+3</sup> в центре. Структурные единицы [BO<sub>3</sub>] между собой связаны слабее, чем [SiO<sub>4</sub>], «сшиваются» в двух направлениях, что влияет на снижение вязкости стекол [2].

Температурный коэффициент линейного расширения опытных стекол измеряли при помощи кварцевого дилатомера ДКВ-4 в интервале температур 293—673 К. Значения ТКЛР изменяются от 45·10<sup>-7</sup> до 80·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup> и, как

видно на рис. 2, уменьшаются с увеличением в стеклах молярной доли  $B_2O_3$ ,  $ZnO$ , что согласуется с литературными данными [6]. Стекла системы с 5%  $Al_2O_3$  имеют более низкие ТКЛР и  $T_{н.р.}$ , чем стекла системы  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$ . Значения  $T_{н.р.}$  уменьшаются соответственно с 883—918 К до 861—893 К, а ТКЛР— от  $(52 \div 80) \cdot 10^{-7}$  до  $(45 \div 60) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ . Это обусловлено своеобразным поведением  $B_2O_3$  в цинксодержащих стеклах, которое объясняется специфичностью их строения.

Плотность изученных стекол по данным метода гидростатического взвешивания составляет 3300—3700 кг/м<sup>3</sup>. Она зависит главным образом от  $x_{SrO}$ , с увеличением которой плотность повышается (рис. 3). Это связано с большой молекулярной массой и химической природой данного оксида.

Химическая устойчивость исследуемых стекол к действию дистиллированной воды и 4%-ной уксусной кислоты определялась порошковым способом при одночасовом кипячении. При изучении водоустойчивости выяснилось, что потери массы порошка составили сотые доли процента, т. е. все изученные стекла устойчивы к действию воды. Кислотоустойчивость же этих стекол невысока, что характерно для боратных составов. Так, потери массы порошка составляют 12—40%. Повышенные значения  $T_{н.р.}$  и  $d$  свидетельствуют о соответствующем увели-

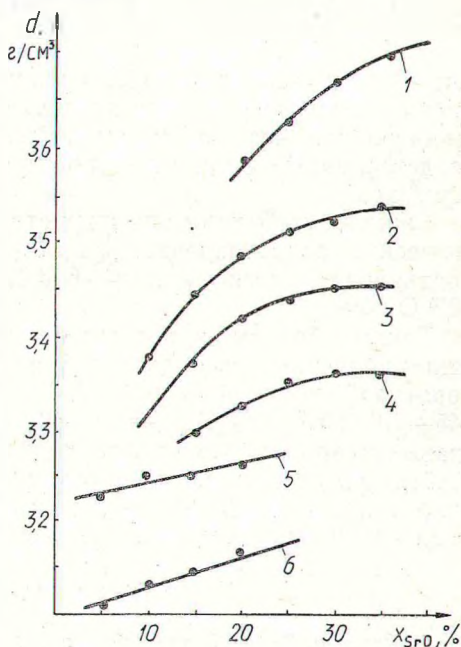


Рис. 3. Изменение плотности стекол в зависимости от состава изученных систем:

1—4—система  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$ ; 5, 6—система  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ ;  $x_{B_2O_3}$ : 1—20%; 2—25%; 3—30%; 4—35%; 5—40%; 6—45%

Состав и некоторые свойства стекол систем  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2$   
и  $ZnO-SrO-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$ 

Номера составов	Молярная доля, %					$T_{н.р.}$ , К	$d$ , кг/м <sup>3</sup>	Химическая устойчивость, %	
	SiO <sub>2</sub>	SrO	ZnO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			к H <sub>2</sub> O	к 4%-ной CH <sub>3</sub> COOH
2-7	10	25	20	45	—	920	3270	0,08	30
2-9	10	40	10	40	—	915	3360	0,03	22
2-11	10	35	20	35	—	901	3340	0,04	20
2-6	10	15	35	40	—	899	3250	0,05	27
1-57	5	15	30	45	5	892	3200	0,08	37
1-32	5	20	30	40	5	894	3220	0,09	28
1-45	5	5	45	40	5	885	3130	0,08	27
1-13	5	15	40	35	5	892	3180	0,01	24

чении прочности каркаса стекол, не содержащих Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Можно предположить, что данные стекла имеют и более высокую химическую устойчивость. Опытные данные, представленные в таблице, подтверждают это предположение.

Важным свойством опытных стекол является их электрическое сопротивление. Удельное электрическое сопротивление стекол при 623 К составляет 10<sup>12</sup>—10<sup>13</sup> Ом·см.

Таким образом, в результате проведенного исследования получены легкоплавкие бесщелочные стекла с температурой варки 1373 К. ТКЛР этих стекол составляет (45÷70)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>,  $T_{н.р.}$  — 853—918 К. Оптимальные составы стекол имеют вполне удовлетворительную водостойкость, достаточно высокое удельное электрическое сопротивление и могут представить интерес в качестве диэлектрических стекол для микроэлектроники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петрова В. З. Неорганические диэлектрики и покрытия в микроэлектронике // Сб. науч. тр. по пробл. микроэлектрон. Сер. хим.-технол.— М., 1972.— Вып. 8.— С. 61—71.
2. Анпен А. А. Химия стекла.— Л., 1970.— С. 190.
3. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. Легкоплавкие стекла.— М., 1970.— С. 21, 79, 107.



4. Журавлев Г. И. Стекла для электронной промышленности // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.— 1982.— Т. 27, № 5.— С. 518—525.

5. Молочко А. П., Соловей Н. П., Шалимо З. М. и др. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в системах  $\text{SrO—P}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3$  и  $\text{SrO—P}_2\text{O}_5\text{—MoO}_3\text{—B}_2\text{O}_3$  // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1981.— Вып. 10.— С. 15—19.

6. Ермоленко Н. Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1976.— Вып. 5.— С. 3—9.

УДК 666.01

Л. М. Силич,\* Л. Ф. Папко

ФАЗОВОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ  
НИЗКОКРЕМНЕЗЕМИСТОЙ ЧАСТИ  
СИСТЕМЫ  $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

Настоящая работа посвящена исследованию некоторых особенностей фазового разделения фторсодержащих стекол низкокремнеземистой части магнийалюмосиликатной системы.

При синтезе фторсодержащих стекол влияние фтора на технологические свойства стекол исследуемой области магнийалюмосиликатной системы неоднозначно. Введение фтора позволяет значительно — на 100—150 К — снизить температуру варки. Однако присутствие фтора уменьшает растворимость оксида кремния в стекле. Это приводит к образованию на поверхности расплава стекол с молярной долей  $\text{SiO}_2$  более 45% кристаллической корки, состоящей из  $\alpha$ -кварца и кристобалита, и к глушению стекол, содержащих более 50%  $\text{SiO}_2$ , причем глушащими частицами являются кристаллические модификации кремнезема. Удовлетворительными технологическими свойствами обладают стекла, содержащие 40—45%  $\text{SiO}_2$ , 10—25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15—40%  $\text{MgO}$ . По данным химического анализа, потери фтора при улетучивании постоянны и составляют 30—35%.

Результаты дифференциально-термического анализа позволили выявить следующее. Экзотермические пики на термограммах исходных бесфтористых стекол невысоки и имеют размытый характер, т. е. энергия активации процесса кристаллизации значительна. При введении фтора кристаллизационная способность стекол повышается, что выражается в росте экзотермических