

661  
А 61

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
БССР

Белорусский технологический институт имени С.М.Кирова

---

на правах рукописи

УДК 661.68

АМБАРЦУМЯН АЛЕКСАНДР ГЕВОРКОВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ И СИНТЕЗ СОСТАВОВ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТЕКОЛ  
СИСТЕМЫ  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  И РАЗРАБОТКА ТЕХ-  
НОЛОГИИ ИХ ЭЛЕКТРОВАРКИ В ГАРНИСАЖНЫХ ПЕЧАХ ПРЯМОГО  
НАГРЕВА

Специальность 05.17.11. Технология  
силикатных и тугоплавких неметал-  
лических материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

М и н с к 1 9 8 0 г.

Работа выполнена на кафедре технологии силикатов  
Ереванского политехнического института им. К.Маркса.

Научный руководитель

член-корреспондент АН Арм.ССР,  
доктор технических наук,  
профессор

КОСТАНЯН  
КОСТАН АРТАВАЗДОВИЧ

Научный консультант

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник

ГЕОКЧЯН  
ОНИК КАГРАМАНОВИЧ

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,  
профессор

ЕРМОЛЕНКО  
НИКОЛАЙ НИКИТИЧ

доктор технических наук,  
профессор

ЖУРАВЛЕВ  
ГРИГОРИЙ ИЛЬИЧ

Ведущее предприятие - Белорусский политехнический институт.

Защита состоится "16" мая 1980г. в "10" часов  
на заседании Специализированного Совета К.056.01.04 в Белорус-  
ском технологическом институте имени С.М.Кирова  
Адрес: 220630, г. Минск, ул. Свердлова, 13 а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БТИ им.  
С.М.Кирова.

Автореферат разослан "16" мая 1980г.

Ученый секретарь  
Специализированного Совета,  
кандидат технических наук,  
доцент

ДЯТЛОВА Е.М.

1. Актуальность работ. Высококремнеземистые стекла системы  $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  с небольшими добавками окислов щелочных металлов представляют большой интерес с научной и практической точек зрения. Низкие значения ТКПР и высокие значения температур стеклования и размягчения позволяют создать гамму промежуточных стекол с ТКПР  $(II + III)10^{70}K^{-1}$ , которая предопределяет их применение в спаях кварцевых стекол с вольфрамом в качестве промежуточных для изготовления высокоинтенсивных источников света (ВИС).

Существующие составы промежуточных стекол с малыми значениями ТКПР по своим эксплуатационным характеристикам не соответствуют современным требованиям, предъявляемым к ВИС. В связи с этим возникла необходимость разработки новых составов промежуточных стекол, имеющих повышенные, по сравнению с существующими, значения температур стеклования и размягчения.

В научном отношении высококремнеземистые стекла системы  $Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  с небольшими добавками окислов щелочных металлов недостаточно изучены: в отечественной и зарубежной литературе отсутствуют данные по систематическому исследованию составов таких стекол.

2. Цель исследования. Синтез, исследование физико-химических свойств малощелочных высококремнеземистых стекол системы  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ , а также разработка на их основе новых практических составов электровакуумных стекол, используемых для спаивания кварцевого стекла с вольфрамом при изготовлении ламп ВИС. Разработка технологии варки практических составов промежуточных стекол в электростекловаренной гарнисажной печи прямого нагрева (ЭПШН).

3. Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций. Основные результаты, выдвигаемые на защиту обосновываются:

а) воспроизводимостью результатов исследования физико-химических свойств синтезируемых стекол;

б) закономерностью изменения наблюдаемых физико-химических свойств, не противоречащих друг другу;

в) основные выводы, сделанные в диссертации основываются на экспериментальных данных и фактах, имеющих в отечественной и

зарубежной литературе по теме диссертации.

#### 4. Защищаемые положения.

4.1. Свойства высококремнеземистых малощелочных стекол системы  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ .

4.2. Методика измерения удельной электропроводности, позволяющая проводить измерения вплоть до температуры  $1700^{\circ}C$ .

4.3. Вид политерма удельной электропроводности высококремнеземистых стекол системы  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ .

4.4. Закономерности изменения электропроводности, dilatометрических свойств и плотности в зависимости от состава.

4.5. Математические модели для расчета ТКПР и плотности, которые более точно описывают зависимости плотности и ТКПР от состава в исследуемом диапазоне.

4.6. Структурные превращения, происходящие в спаях.

4.7. Механические свойства спаев, в частности, зависимость механической прочности и напряжений в спаях от диаметра вольфрамового токовода.

4.8. Свойства стекол и их составы, в частности, СИ4-2, СИ9-2, С27-4, С33-3, обладающие низкими значениями ТКПР  $(I_4+33)10^7 K^{-1}$  и рабочими температурами  $t_{нд} = 790 + 860^{\circ}C$ .

4.9. Составы стекол СИ4, СИ9, С27, С33, обладающие ТКПР  $(I_4 + 33)10^7 K^{-1}$  и рабочими температурами  $t_{нд} = 680 + 780^{\circ}C$

4.10. Технологический режим варки стекол СИ4-2, СИ9-2, С27-4, С33-3 в ЭГПН.

#### 5. Научные результаты работы.

5.1. В настоящей работе впервые проведены систематические исследования удельной электропроводности, термического расширения и плотности высококремнеземистых стекол системы  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ .

Выявлены основные закономерности изменения свойств стекол в зависимости от состава.

5.2. Разработана комбинированная методика измерения удельной электропроводности, позволяющая одновременно проводить измерения мостовым методом до  $1450^{\circ}C$  и методом измерения напряжения и силы электрического тока в стекле до  $1700^{\circ}C$ .

5.3. Методом множественного регрессионного анализа получены математические модели для расчета ТКПР и плотности составов.

ртеклов в диапазоне (мол.%)  $SiO_2$  -80-85;  $Al_2O_3$  -0-5;  $B_2O_3$  -5-10;  $K_2O$  -0-5. Показано, что полученные модели более точно описывают зависимости этих свойств от состава, чем расчеты, проведенные по методу Ашпена.

5.4. На основании микрофазового и электронно-зондового анализов спаев стекол С14-2, С19-2 и кварцевого стекла было установлено, что ионы  $Al^{+3}$  и  $Ca^{+2}$  диффундируют к месту спая, где имеют максимальную концентрацию. Предложен возможный механизм данного процесса, состоящий в том, что при термообработке (спаивании) ионы  $Al^{+3}$  и  $Ca^{+2}$  диффундируют в сторону составляющей с большей концентрацией  $SiO_2$ , при этом, диффузионный градиент является достаточным для обеспечения миграции ионов  $Al^{+3}$  и  $Ca^{+2}$  в сторону спая, однако является недостаточным для дальнейшего распределения этих ионов в кремнекислородный каркас кварцевого стекла. Ионы щелочных металлов хорошо диффундируют и равномерно распределяются как в кварцевом стекле, так и в промежуточных стеклах, что объясняется их большой подвижностью.

#### 6. Практические результаты работы.

6.1. На основании системы  $K_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  разработаны новые составы стекол, используемые для спаивания кварцевого стекла с вольфрамом при изготовлении вводов ламп ВИС, синтез которых ведется в ЭГПН по разработанной технологии. Стекло С14-2 состава (мас.%)  $SiO_2$  -89,5;  $Al_2O_3$  -2,5;  $B_2O_3$  -7,0;  $Li_2O$  -0,5;  $CaO$  -0,5, имеющее ТКЛР  $(14 \pm 1) 10^7 K^{-1}$ , температуру стеклования  $710^\circ C$  и температуру размягчения  $790^\circ C$ .

Состав защищен авторским свидетельством № 715518, опубли. бжл. № 6 от 15 февраля 1980 г.

Стекло С19-2 состава (мас.%)  $SiO_2$  -85,0;  $Al_2O_3$  -5,0;  $B_2O_3$  -3,0;  $Na_2O$  -0,5;  $K_2O$  -0,5;  $CaO$  -1,0, имеющее ТКЛР  $(19 \pm 1) 10^7 K^{-1}$  и температурами  $t_g = 750^\circ C$ ,  $t_{уд} = 860^\circ C$ .

Состав защищен авторским свидетельством № 695979, опубли. бжл. № 41 от 5 ноября 1979 г.

Стекло С27-4 состава (мас.%)  $SiO_2$  -83,0;  $Al_2O_3$  -7,0;  $B_2O_3$  -6,0;  $Na_2O$  -2,0;  $K_2O$  -2,0, имеющее ТКЛР  $(27 \pm 1) 10^7 K^{-1}$  и температурами  $t_g = 760^\circ C$ ,  $t_{уд} = 820^\circ C$ .

Стекло С33-3 состава (мас.%)  $SiO_2$  -78,0;  $Al_2O_3$  -8,0;  $B_2O_3$  -9,0;  $Na_2O$  -2,5;  $K_2O$  -2,5, имеющее ТКЛР  $(33 \pm 1) 10^7 K^{-1}$  и тем-

температурами  $t_g = 710^\circ\text{C}$  и  $t_{\text{пл}} = 790^\circ\text{C}$ .

На все составы составлены стандарты предприятия и технические условия на стеклоштабики из этих стекол.

Стекло С14 (мас.%)  $\text{SiO}_2$ -87,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$ -9,0;  $\text{Li}_2\text{O}$ -0,5;  $\text{CaO}$ -1,0, имеющее ТКЛР  $(14 \pm 1)10^{70}\text{K}^{-1}$ ,  $t_g = 685^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 780^\circ\text{C}$ .

Стекло С19 (мас.%)  $\text{SiO}_2$ -80,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$ -16,0;  $\text{Li}_2\text{O}$ -0,5;  $\text{CaO}$  1,0, имеющее ТКЛР  $(19 \pm 1)10^{70}\text{K}^{-1}$ ,  $t_g = 620^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 750^\circ\text{C}$ .

Стекло С27 (мас.%)  $\text{SiO}_2$ -76,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$ -15,0;  $\text{Na}_2\text{O}$ -2,0;  $\text{CaO}$ -2,0, имеющее ТКЛР  $(27 \pm 1)10^{70}\text{K}^{-1}$ ,  $t_g = 575^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 720^\circ\text{C}$ .

Стекло С33 (мас.%)  $\text{SiO}_2$  75,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$ -15,0;  $\text{Li}_2\text{O}$ -3,0;  $\text{CaO}$ -2,0, имеющее ТКЛР  $(33 \pm 1)10^{70}\text{K}^{-1}$ ,  $t_g = 580^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{пл}} = 685^\circ\text{C}$ .

Все составы стекол по своим рабочим характеристикам превосходят отечественные и зарубежные промышленные в спаях кварцевого стекла с вольфрамом.

6.2. Определены оптимальные технологические режимы варки стекол С14-2, С19-2, С27-4, С33-3, С14, С27, С19, С33. в ЭПШН.

6.3. Разработана технология варки и выработки стеклоштабиков из стекол С14-2, С19-2, С27-4, С33-3 в ЭПШН и составлена единая технологическая документация.

6.4. Все 8 составов стекол прошли производственную апробацию в качестве промежуточных в спаях кварцевых стекол с вольфрамом. Выявлено, что стеклоштабики из этих стекол пригодны для изготовления ксеноновых ламп типа ДКСЭЛ (ДКСШ), а также галогенных ламп типа КГК 27в.

6.5. Стеклоштабики из стекол С14-2, С19-2, С27-4, С33-3 внедряются в разработку ксеноновой лампы ДКСЭЛ мощностью 1, 2 и 3 кВт что позволило создать отечественные кинопроекторные ксеноновые лампы с вводами на переходных стеклах.

6.6. Ориентировочный экономический эффект от внедрения переходных стекол в ксеноновую лампу ДКСЭЛ (ДКСШ) мощностью 1, 2, 3кВт согласно данным завода потребителя составит 358,9 тыс. рублей.

7. Апробация работы. Результаты исследований, изложенные в диссертационной работе, доложены на IV, VI-VIII Республиканских со-

вещаниях по неорганической химии, Ереван, 1976 - 1979 г.г.,  
IУ Всесоюзном симпозиуме по электрическим свойствам и строению  
стекла, Ереван, 1977 г. и совещании по технологии стекла, Ере-  
ван, 1979 г.

8. Связь с планом научных работ научно-исследовательских учре-

ждений. Согласно постановлению № 550 Государственного комитета  
СМ СССР по науке и технике от 19 декабря 1975 года и координа-  
ционного плана работ по решению научно-технической проблемы  
0.18.06.10 "Создать и освоить в производстве ксеноновые лампы  
мощностью от I до 10 квт для кинопроекторной аппаратуры (из  
отечественных материалов)", диссертационная работа выполнена  
в рамках НИР "Разработка новых составов переходных стекол для  
вводов ксеноновых ламп", Ереван, 1976 г. и ОКР 0.18.06.10.06  
"Создать и освоить в производстве переходные стекла для изго-  
товления вводов ксеноновых ламп", Ереван, 1978г., а также ОКР  
тех. отчет Г.Р. У21703 "Внедрение технологии производства пе-  
реходных стекол в гарнисажной печи", Ереван, 1975 г., являющих-  
ся частью диссертационной работы.

9. Содержание работы. Работа состоит из введения, четырех глав,  
выводов по работе, списка литературы (141 источников), прило-  
жений, содержит 59 рис. и 22 таблицы

9.1. В первой главе, состоящей из трех параграфов, дан обзор  
литературы по составам стекол со значениями  $TKIP(5-25)10^{70}K^{-1}$ ,  
которые могут найти применение в спаях кварцевых стекол с  
вольфрамом.

Приведены литературные данные по свойствам стекол системы  
 $R_2O (R_2O) - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ . Рассмотрены вопросы  
электропроводности и электрорарки малощелочных и бесщелочных  
стекол.

9.2. Во второй главе, состоящей из двух параграфов, приведены  
составы исследованных стекол, а также методы синтеза и иссле-  
дования их физико-химических свойств, а также методика расче-  
та зависимости свойства от состава.

Выбор составов стекол для исследования основывался на  
данных практических составов промышленных стекол. Исследованию  
подверглись 25 составов высококремнеземистых стекол системы

$R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ , с диапазоном исследования в мол.%

$SiO_2$ -80-85%,  $MgO_3$  -0-5%,  $B_2O_3$  -5-10%,  $K_2O$ -0-5%.

Синтез стекол проводился в кварцевых или корундовых тиглях в силитовой печи с молибденовыми электродами и в молибденовых тиглях в высокотемпературной вакуумной печи СШВЛ I.2,5/25 в количестве 400-450 грамм. Температура варки в зависимости от химического состава колебалась в пределах 1650-1800°C. В качестве сырьевых материалов использовались кварцевая "мука", глинозем марки "ЧДА", борная кислота - "ОСЧ" и карбонаты щелочных металлов - "ХЧ" или "ЧДА". Синтез промышленных составов стекол проводился в гарнисажной электростекловаренной печи.

Свойства стекол измеряли по общепринятым методикам: плотность определяли пикнометрическим методом по стандартной методике ( $\Delta d \leq 0,005 \text{ г/см}^3$ ); термическое расширение измерялось на dilatометрах ДКВ-1 и ДКВ-2 - с пружиннооптической геловкой ( $\alpha = \pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$ ). Исследованию подверглись образцы стекол диаметром 3-3,5 мм и длиной  $50 \pm 0,5 \text{ мм}$ , предварительно прошедшие тщательный отжиг с выдержкой при верхней температуре отжига в течение 1-1,5 часа и скоростью охлаждения  $2,5 \text{ } ^\circ\text{C/мин}$ . Воспроизводимость результатов измерений составила  $\pm 0,5 \cdot 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$  в температурном интервале 20-300°C.

Измерение электропроводности стекол в расплавленном состоянии проводилось двумя методами в корундовых корытообразных ячейках емкостью 25 мл и платиновыми проволочными электродами диаметром 1,5 мм и молибденовыми проволочными электродами диаметром 1,5 мм. Платиновыми электродами - методом моста переменного тока измерения проводились до температуры 1400°C, а молибденовыми - методом измерения напряжения и силы электрического тока, подаваемого в стекло и мостом переменного тока до температуры 1700°C с помощью прибора Р-577 на частоте 1000 гц. Все измерения проводились в режиме охлаждения. Ячейку градуировали стандартными растворами электролитов ( $KCl$ -0,1; 0,01M). Температура измерялась термопарой ПР 30/6. Сущность метода измерения напряжения и силы электрического тока заключается в том, что в ячейку с молибденовыми электродами засыпается предварительно измельченное стекло. Ячейку с электродами помещают в шахтную силитовую печь, где ячейка нагревается до 1400-1450°C. Дальнейший нагрев ячейки осуществляется за счет мощности выделенной



электрическим током через электроды, с помощью которых можно получить разницу температур в камере и в самой стекломассе до 200–250°C. Зная напряжение и силу электрического тока, подаваемого в стекло, определяли сопротивление стекломассы. С целью проверки эксперимента измерение проводилось и с помощью моста Р-577. Таким образом, этим методом удалось получить более точные данные по удельной электропроводности стекла до 1700°C. Кроме того при этом методе измерения стекломасса находится в более идентичных условиях по сравнению со стекломассой, находящейся в ЭГПН.

Методом множественного регрессионного анализа построены математические зависимости для расчета ТКПР и плотности стекол исследуемой системы.

9.3. В третьей главе, состоящей из четырех параграфов, приведены результаты исследования свойств стекол и математические зависимости для расчета ТКПР и плотности. Измерение электропроводности системы  $K_2O - Na_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  в интервале температур 1700–600°C выявило характер температурных кривых электропроводности. В высокотемпературном и высоковязком состояниях наблюдается прямолинейная зависимость. Температура высокотемпературного изгиба меняется в зависимости от содержания  $K_2O$ , чем больше  $K_2O$ , тем ниже температура, при которой кривая претерпевает изгиб. Сравнивая значения  $\lg \rho$ , можно сказать, что при постоянной температуре электропроводность сильно зависит от состава и возрастает с увеличением  $K_2O$ . В зависимости от ионного радиуса щелочного катиона (в данном случае  $Li^{+2}$  и  $Na^{+2}$ ) подвижность литиевых ионов гораздо больше натриевых. Последнее сильно влияет на электропроводность данных стекол. В связи с этим  $\lg \rho$  литиевых стекол при одной и той же концентрации примерно в 1,5 раза ниже, чем для натриевых. Сравнивая изотермы удельной электропроводности стекол исследуемой системы в зависимости от содержания  $K_2O$ , видно, что замена  $SiO_2$  на  $Na_2O$  или  $Li_2O$  приводит к повышению электропроводности (рис.1). Уменьшение удельного сопротивления в области концентрации 0–5 мол.%  $K_2O$  происходит не одинаковым образом. Наибольший спад сопротивления наблюдается при введении первых порций щелочей, дальнейшее увеличение концентрации  $K_2O$  приводит к сравнитель-

но малому изменению  $\lg \rho$ .

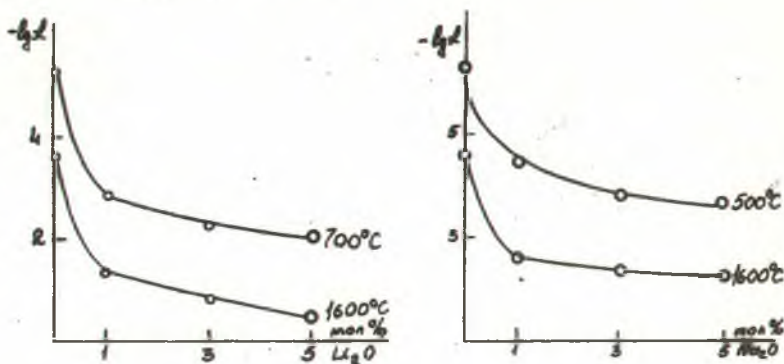


Рис. 1. Изотермы удельной электропроводности стекол  
 IO  $B_2O_3 \cdot 5 Al_2O_3 \cdot x R_2O \cdot (85 - x) SiO_2$

Изучение ТКЛР и плотности показало линейное изменение этих свойств в зависимости от состава. Абсолютные значения ТКЛР и плотности увеличиваются в ряду  $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ . Значения плотности для литий содержащих стекол сильно отличаются от калий и натрий содержащих, которые близки друг к другу. Некоторые результаты зависимости ТКЛР и плотности от состава приведены на рис. 2.

На основе экспериментальных данных методом множественного регрессионного анализа были найдены математические зависимости для расчета ТКЛР и плотности в исследуемом диапазоне. Значения **расчетных** и экспериментальных данных некоторых составов стекол приведены на рис. 2.

Полученные математические зависимости для расчета ТКЛР и плотности имеют следующий вид:

$$d_1 = -76,48 + 3,56X_1 + 7,39X_2 + 17,69X_3 - 1,19X_2X_3 - 0,51X_1X_3$$

$$d_2 = -16,03 + 0,55X_1 + 2,77X_2 + 5,03X_5$$

$$d_3 = -13,83 + 0,61X_1 + 2,47X_2 + 4,70X_4$$

где  $d_1$  - значения ТКЛР для литий содержащих стекол;

$d_2$  - значения ТКЛР для натрий содержащих стекол;

$d_3$  - значения ТКЛР для калий содержащих стекол.



В табл. I приводятся для сравнения составы, значения ТКПР и плотности экспериментальных данных, а также рассчитанных по нашим формулам и по методу Аппена.

Таблица I.

Содержание окислов в мол. %					ТКПР в %			Плотность, г/см <sup>3</sup>		
№	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	наши данные	по Аппену	экспер.	наши данные	по Аппену	экспер.
5	10	-	-	-	14,5	16,0	14,7	2,206	2,227	2,201
-	10	5	-	-	26,4	30,3	25,9	2,198	2,215	2,202
-	10	-	5	-	34,9	36,1	35,8	2,216	2,279	2,215
-	10	-	-	5	36,8	37,6	37,1	2,219	2,278	2,218
2	10	5	-	-	18,8	24,3	19,5	2,196	2,219	2,196
2	10	-	3	-	26,5	28,2	26,7	2,212	2,232	2,211
2	10	-	-	3	27,9	29,0	27,5	2,215	2,233	2,215
5	5	5	-	-	24,2	29,3	23,5	2,205	2,256	2,204
5	5	-	5	-	25,6	35,2	25,5	2,227	2,277	2,228
5	5	-	-	5	25,7	36,7	27,4	2,228	2,276	2,229
5	10	1	-	-	18,5	19,7	18,7	2,186	2,231	2,205
5	10	-	1	-	18,7	20,6	19,2	2,213	2,235	2,213
5	10	-	-	1	19,4	20,9	19,9	2,214	2,235	2,217
3	10	5	-	-	20,8	25,1	19,9	2,201	2,226	2,198
3	10	-	3	-	27,1	28,6	26,8	2,216	2,237	2,219
3	10	-	-	3	28,4	29,5	28,1	2,219	2,239	2,220
5	8	5	-	-	18,5	27,8	17,3	2,205	2,243	2,208
5	8	-	3	-	23,4	28,2	22,6	2,222	2,255	2,228
5	8	-	-	3	24,0	29,2	24,1	2,223	2,255	2,230
5	10	3	-	-	24,9	26,0	25,0	2,209	2,239	2,210
5	10	-	3	-	28,0	29,4	28,3	2,224	2,252	2,224
5	10	-	-	3	29,5	30,4	30,3	2,227	2,252	2,229
5	10	5	-	-	31,4	32,5	30,7	2,214	2,247	2,213
5	10	-	5	-	37,9	38,2	37,6	2,235	2,267	2,234
5	10	-	-	5	39,6	39,7	38,6	2,240	2,267	2,240

Содержание SiO<sub>2</sub> составляет остаток от 100%. Как видно из таблицы, между экспериментальными и расчетными по формулам наблюдается хорошее соответствие, в то время как сравнение экспериментальных и рассчитанных по Аппену дает расхождения до 25%.

9.4. Четвертая глава, состоящая из восьми параграфов, посвящена разработке практических составов промежуточных стекол для электронной и электротехнической промышленности, технологии их варки и рекомендациям по их применениям.

Разработка составов стекол проводилась по двум направлениям: а) получение стекла с низкими значениями ТКЛР  $(14-33)10^7 K^{-1}$  и температурами стеклования  $580-610^{\circ}C$ , а размягчения  $710-800^{\circ}C$ ; б) получение стекол с аналогичными значениями ТКЛР, но с температурой стеклования  $710-750^{\circ}C$ , а размягчения  $790-860^{\circ}C$ .

На основании анализа изученных свойств стекол системы  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ , а также принимая во внимание требования, предъявляемые к промежуточным стеклам в процессе их синтеза в ЭППН и эксплуатации в спаях с кварцевым стеклом и вольфрамом, было синтезировано 33 состава стекол системы  $RO - R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ . В виду того, что получение стекол со стабильными свойствами при их синтезе в ЭППН в силу технологических особенностей варки является важной задачей, было предпринято исследование влияния различных факторов и в частности влияние вида и состояния исходных компонентов на процессы силикато-стеклообразования и варку стекол. Стекла были сварены как на базе аморфного кремнезема и кварцевого песка, так и комплексных кальций-алюмосиликатов с различными значениями соотношения  $CaO / MgO$ . С помощью химического, дериватографического и рентгеноструктурного анализов были изучены процессы силикато-стеклообразования некоторых составов шихт, полученных на базе аморфного кремнезема и кварцевой "муки". На основании этих исследований можно отметить, что процессы силикато-стеклообразования в шихтах, приготовленных на базе кварцевой "муки" на  $100-150^{\circ}C$  выше, чем в шихтах, приготовленных на базе аморфного кремнезема. Результаты измерения ТКЛР этих стекол показали, что ТКЛР стекол полученных на базе кварцевой "муки", несколько ниже, а температура стеклования и размягчения выше в сравнении со стеклом, сваренным на базе аморфного кремнезема, причиной чему могут быть гидроксильные группы  $OH^-$ , которые в интервале температур размягчения влияют на вязкость стекла. В связи с этим отсутствует воспроизводимость значений ТКЛР, а следовательно и состава стекла, что не удовлетворяет требова-

ниям, предъявляемым к стеклам при изготовлении ламп ВИС. Следует отметить, что у литий содержащих стекол снижается температура варки, но введение  $Li_2O$  в состав многокремнеземистых стекол приводит к уменьшению температур стеклования и размягчения.

У синтезированной серии стекол системы  $R_2O - R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  были исследованы ТКЛР, температуры стеклования и размягчения. На основании этих исследований были разработаны практические составы промежуточных стекол, составы и некоторые физико-химические свойства которых приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Состав и физ-хим. свойства	С14	С19	С27	С33	С14-2	С19-2	С27-4	С33-3
$SiO_2$	87,5	80,5	76,0	75,0	89,5	85,0	83,0	78,0
$B_2O_3$	9,0	16,0	15,0	15,0	7,0	8,0	6,0	9,0
$Al_2O_3$	2,0	2,0	5,0	5,0	2,5	5,0	7,0	8,0
$Na_2O$	-	-	-	3,0	-	0,5	2,0	2,5
$K_2O$	-	-	-	-	-	0,5	2,0	2,5
$Li_2O$	0,5	0,5	2,0	-	0,5	-	-	-
$CaO$	1,0	1,0	2,0	2,0	0,5	1,0	-	-
ТКЛР $10^{70}K^{-1}$	14	19	27	33	14	19	27	33
Температура стеклования	685	620	575	580	710	750	760	710
Температура размягчения	780	750	720	685	790	860	820	790
Термостойкость	693	586	442	360	705	618	555	450

На стекло С14-2 получено авторское свидетельство № 715518, опубл. был. №6 от 15 февраля 1980 г., а на стекло С19-2 - авторское свидетельство №695979, опубл. был. №41 от 5 ноября 1979г. Стекла С14-2, С19-2, С27-4 и С33-3 нормализованы и на них составлены стандарты предприятия, а на стеклоштабики, полученные из этих стекол, составлены межотраслевые технические условия.

Варку всех восьми составов осуществляли в промышленной электростекловаренной гарнисажной печи прямого нагрева с непрерывной выработкой стеклоштабиков. В результате варки опре-

делены технологические параметры работы печи, которые приведены в табл. 3. В процессе отработки технологических режимов электроварки были найдены оптимальный диаметр выпускного отверстия и оптимальное расстояние между электродами и центральным блоком.

Таблица 3.

Марка стекла	Сила тока		Сопротивление ОМ	Мощность КВТ
	А	В		
С14-2	220	132	0,6	50,1
С19-2	251	110	0,44	47,7
С27-4	242	119	0,49	49,9
С33-3	277	100	0,36	48,0

На производство стеклотабиков из стекол С14-2, С19-2, С27-4 и С33-3 составлена единая технологическая документация.

Полученные стеклотабикки отличаются хорошим качеством и легко обрабатываются в пламени кварцеводувной горелки без признаков кристаллизации и не вспениваются (к диссертации приложен соответствующий документ об освоении и внедрении в производство варки и выработки табиков из стекол С14-2, С19-2, С27-4, С33-3). В настоящее время разработанные составы стекол С14-2, С19-2, С27-4, С33-3 в виде стеклотабиков поставляются в различные предприятия отрасли, где они используются в качестве промежуточных при спаивании кварцевого стекла с вольфрамом для изготовления ламп ВИС.

Были исследованы механическая прочность и напряжения, возникающие в спаях стекол с кварцевым стеклом и вольфрамовыми стержнями диаметром 2,6-5,5 мм и длиной 100 мм. Механическую прочность определяли по разрушающему напряжению сдвига бусинки относительно стержня на разрывной машине УММ-5. Механические напряжения в спаях определялись на полярископе ПКС-125. Показано, что ввиду хорошей адгезии стекол, механическая прочность спаев достаточно высокая, а также, что изменение диаметра вольфрамового стержня вызывает изменение величины напряжений в спае, что отражается на количестве переходных стекол в спае кварцевого стекла с вольфрамом. •

На растровом электронном микроскопе и рентгеновском микроанализаторе "Сателлаx", а также на электронно-зондовом

микреанализаторе "УХА-5" фирмы "УЕОЛ" были рассмотрены структурные изменения, происходящие в местах спаев стекол С14-2, С19-2 с кварцевым стеклом.

Этот метод основан на том, что образец, служащий анодом, облучается мощным потоком ускоренных электронов. При бомбардировке образца электронами возбуждаются электронные оболочки элементов, входящих в исследуемое вещество. Возбужденные электронные оболочки излучают характеристические рентгеновские волны определенной длины для каждого элемента.

На основании проведенного микрофазового и электронно-зондового анализов спая кварцевого стекла со стеклом С14-2 и С14-2 с С19-2 установлено, что ионы  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  мигрируют к месту спая, образуя слой с увеличенной концентрацией ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в несколько раз превышающий концентрацию этих ионов в исходных переходных стеклах. Ионы щелочных металлов хорошо мигрируют и равномерно распределяются как в кварцевом, так и в промежуточных стеклах. Это обстоятельство, по-видимому, можно объяснить тем, что из-за разности концентрации  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в спаиваемых стеклах при термообработке диффузионный градиент является достаточным для обеспечения миграции ионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в сторону уравнивания их концентрации, однако является недостаточным для дальнейшего распределения их в кремнекислородный каркас. Ионы щелочных металлов мигрируют и равномерно распределяются по поверхности спая в направлении сканирования. Это обстоятельство позволяет осуществить плавный переход по значениям ТКЛР от одного стекла к другому, т.к. введение окислов щелочных металлов в кремнекислородный каркас приводит к увеличению ТКЛР стекла с меньшим ТКЛР, а увеличение концентрации  $Al_2O_3$  в месте спая приводит к снижению ТКЛР промежуточного слоя.

Испытания по механической прочности синтезированных стекол С14, С19, С27, С33, а также С14-2, С19-2, С27-4 и С33-3 показали хорошее спаивание как с вольфрамом, так и с кварцевым стеклом. В обоих случаях получался ровный шов без пузырей. По своим эксплуатационным характеристикам разработанные составы стекол превосходят промышленные промежуточные стекла.

Стекла были испытаны на предприятии отрасли в качестве



промежуточных в узлах тоководов ксеноновых и галогенных ламп. Дополнительно они прошли испытания в лампах типа КГК 27в мощностью 500, 750, 1000, 1500 и 2000 Вт, выполненных с помощью одного, двух и трех переходов. Результаты положительные. Стекло СИ9-2 внедрено в разработку ксеноновой лампы типа ДКСЭЛ мощностью 1, 2 и 3 квт. Оно позволило создать отечественные кинопроекторные лампы с вводами на переходных стеклах. Ориентировочный экономический эффект от внедрения стекол СИ4-2, СИ9-2, С27-4 и С33-3 в ксеноновую лампу, согласно расчету завода потребителя, составляет 358,9 тыс. рублей. Эти стекла позволяют создать и освоить промышленное производство газоразрядных кинопроекторных ламп мощностью 1-10 квт с улучшенными светотехническими характеристиками и повышенным сроком службы. Экономический эффект от их освоения, согласно предварительным расчетам завода потребителя составляет 2658,5 тыс. рублей.

В приложениях приведены технические требования к переходным стеклам для мощных ксеноновых ламп, а также акты и протоколы о практическом использовании результатов работы.

## ВЫВОДЫ

1. Исследованы удельная электропроводность (в интервале 600-1700°C), термическое расширение и плотность в твердом состоянии высокремнеземистых стекол системы  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  (25 составов).

2. Предложена комбинированная методика измерения электропроводности стекол, позволяющая одновременно проводить измерения мостовым методом до 1450°C и методом измерения напряжения и силы электрического тока в стекле до 1750°C.

3. Исследованы зависимости изменения удельной электропроводности от температур и состава. Определен вид политерм удельной электропроводности стекол системы  $R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$  в температурном интервале 600-1700°C. Показано, что замена  $SiO_2$  на  $Na_2O$  или  $Li_2O$  при постоянном содержании  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$  приводит к повышению электропроводности. На величину электропроводности влияет не только концентрация щелочного катиона, но и природа последнего.

4. Исследованы зависимости ТКЛР и плотности стекол от состава и показано, эти свойства увеличиваются в ряду  $Li \rightarrow Na \rightarrow K$ .

$B_2O_3$  играет более существенную роль в повышении ТКЛР и плотности по сравнению с  $Al_2O_3$  при замене  $SiO_2$ .

5. На основании измерения ТКЛР и плотности методом множественного регрессионного анализа получены математические модели для расчета этих свойств новых составов промежуточных стекол в диапазоне  $SiO_2$  -80-85%,  $Al_2O_3$  -0-5%,  $B_2O_3$  -5-10%,  $K_2O$  -0-5 мол.%. Полученные модели более точно вписывают зависимости ТКЛР и плотности, чем расчеты, проведенные существующими методами.

6. Посредством химического, дериватографического и рентгеноструктурного анализов исследованы процессы силикато-стеклообразования в шихтах высококремнеземистых стекол системы  $RO - R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ , синтезированных на базе различных сырьевых материалов. Показано, что процессы силикатообразования в шихтах на базе аморфного кремнезема начинаются при  $800^\circ C$ , а на базе кварцевого песка при  $900-950^\circ C$ .

7. Разработаны стекла с малыми значениями ТКЛР и высокой температурой начала деформации:

а) С14-2 - состава (мас.%)  $SiO_2$  -89,5;  $Al_2O_3$  -2,5;  $B_2O_3$  -7,0;  $Li_2O$  -0,5;  $CaO$  -1,0; ТКЛР  $-(14 \pm 1) 10^{70} K^{-1}$ ;  $t_{нд}$  -790 $^\circ C$ .

б) С19-2 - состава (мас.%)  $SiO_2$  -85,0;  $Al_2O_3$  -5,0;  $B_2O_3$  -8,0;  $Na_2O$  -0,5;  $K_2O$  -0,5;  $CaO$  -1,0; ТКЛР  $-(19 \pm 1) 10^{70} K^{-1}$ ;  $t_{нд}$  -860 $^\circ C$ .

в) С27-4 - состава (мас.%)  $SiO_2$  -83,0;  $Al_2O_3$  -7,0;  $B_2O_3$  -6,0;  $Na_2O$  -2,0;  $K_2O$  -2,0; ТКЛР  $-(27 \pm 1) 10^{70} K^{-1}$ ;  $t_{нд}$  -790 $^\circ C$ .

г) С33-3 - состава (мас.%)  $SiO_2$  -78,0;  $Al_2O_3$  -8,0;  $B_2O_3$  -9,0;  $Na_2O$  -2,5;  $K_2O$  -2,5; ТКЛР  $-(33 \pm 1) 10^{70} K^{-1}$ ;  $t_{нд}$  -790 $^\circ C$ .

На все составы разработаны стандарты предприятия (СТП) и технические условия на стеклоштабики.

Разработаны стекла с низкими значениями ТКЛР и низкой температурой начала деформации:

а) С14 - состава (мас.%)  $SiO_2$  -87,5;  $Al_2O_3$  -2,0;  $B_2O_3$  -9,0;  $Li_2O$  -0,5;  $CaO$  -1,0, имеющее ТКЛР  $(14 \pm 1) 10^{70} K^{-1}$ ;  $t_{нд}$  -780 $^\circ C$

б) С19 - состава (мас.%)  $SiO_2$  -80,5;  $Al_2O_3$  -2,0;  $B_2O_3$  -16,0;  $Li_2O$  -0,5;  $CaO$  -1,0, имеющее ТКЛР  $(19 \pm 1) 10^{70} K^{-1}$  и

$t_{нд} - 750^{\circ}\text{C}$ .

в) С27 - состава (мас.%)  $\text{SiO}_2 - 76,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,0$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 15,0$ ;  $\text{Li}_2\text{O} - 2,0$ ;  $\text{CaO} - 2,0$ , имеющее ТКЛР  $(27 \pm 1) 10^7 \text{K}^{-1}$  и  $t_{нд} - 720^{\circ}\text{C}$ .

г) С33 - состава (мас.%)  $\text{SiO}_2 - 75,0$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5,0$ ;  $\text{B}_2\text{O}_3 - 15,0$ ;  $\text{Na}_2\text{O} - 3,0$ ;  $\text{CaO} - 2,0$ , имеющее ТКЛР  $(33 \pm 1) 10^7 \text{K}^{-1}$  и  $t_{нд} - 685^{\circ}\text{C}$ .

Все составы стекол по своим эксплуатационным свойствам превосходят существующие отечественные стекла, применяемые для спаивания кварцевого стекла с вольфрамом.

8. Проведены опытно-промышленные и промышленные варки всех разработанных составов стекол в ЭППН. Установлены оптимальные технологические режимы варки этих стекол. Определены технологические параметры их электрорварки с выработкой стеклотаблеток и составлена технологическая документация по ЕСТД.

9. Исследованы механические свойства разработанных составов стекол в спаях с вольфрамовыми тоководами различного диаметра. Показано, что механическая прочность этих стекол в спаях с вольфрамовыми тоководами выше по сравнению с существующими переходными стеклами, что объясняется хорошими адгезионными свойствами разработанных составов.

10. Произведен рентгеновский электронно-зондовый микроанализ спая кварцевого стекла со стеклами СИ4-2 и СИ9-2. При этом показано, что в месте спая происходит миграция ионов  $\text{Al}^{+3}$  и  $\text{Ca}^{+2}$  и концентрация этих ионов превышает их значения в исходных переходных стеклах, в то время как увеличение концентрации более подвижных ионов в месте спая не обнаружено.

11. Проведены испытания стекол в узлах тоководов в галогенных и ксеноновых ламп. Установлено, что стекла при спаивании кварцевого стекла с вольфрамом не вспениваются и могут найти применение в галогенных лампах типа КГК 27в различной мощности и ксеноновых лампах типа ДКСЭЛ мощностью 1, 2 и 3 квт.

12. Стекло марки СИ9-2 внедрено в разработку ксеноновой лампы типа ДКСЭЛ мощностью 1, 2 и 3 квт. Оно позволило создать отечественные ксеноновые лампы с вводами на переходных стеклах.

13. Ориентировочный экономический эффект от внедрения

промежуточных стекол СИ4-2, СИ9-2, 27-4 и СЗЗ-3 и ксенонобую лампу типа ДКСЭЛ (ДКСШ) мощностью 1, 2 и 3 квт составит 358,9 тыс. рублей.

Народохозяйственный экономический эффект от внедрения на годовой объем выпуска новых ламп составит 2658,6 тыс. рублей.

Основное содержание работы опубликовано в следующих печатных работах:

1. Геокчян О.К., Амбарцумян А.Г. Исследование электропроводности некоторых высококремнеземистых стекол. В кн. Материалы IV Республиканского совещания по неорганической химии.- Ереван, 1976, с.114-116.
2. Костанян К.А., Геокчян О.К., Амбарцумян А.Г., Петросян Б.В., Хримян Н.Г. Исследование силикато стеклообразования в высококремнеземистых составах.- Ж. Промышленность Армении, №6, 1977, с.32-33.
3. Амбарцумян А.Г. Исследование электропроводности некоторых высококремнеземистых стекол. В кн. Тезисы докладов к IV Всесоюзному симпозиуму по электрическим свойствам и строению стекла.- Ереван, 1977, с.6-8.
4. Амбарцумян А.Г., Геокчян О.К., Аветисян Ж.Д. Исследование некоторых физико-химических свойств высококремнеземистых алюмо-боро-силикатных стекол для изготовления ламп ВИС. В кн. Материалы VI Республиканского совещания по неорганической химии.- Ереван, 1978, с.129-131.
5. Амбарцумян А.Г., Петросян Б.В. Коэффициент линейного термического расширения высококремнеземистых алюмо-боро-силикатных стекол системы  $R_2O - RO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2$ . В кн. Материалы VI Республиканского совещания по неорганической химии.- Ереван, 1978, с.142-145.
6. Амбарцумян А.Г. Геокчян О.К., Аветисян Ж.Д., Шетинин Н.М. Исследование некоторых физико-химических и механических свойств переходных стекол и спаев на их основе для изготовления ламп ВИС. -Электронная техника, серия 6 Материалы, вып.9, 1978, с.106-108.
7. Амбарцумян А.Г., Геокчян О.К. Измерение электропроводности промышленных стекол при высоких температурах. Ж. Промышленность Армении. 1979. №1. с.58-59.

8. Аммян Л.Р., Амбарцумян А.Г., Аветисян К.Г. Математическая модель зависимости ТКЛР от состава стекол системы  $SiO_2 - Al_2O_3 - B_2O_3 - R_2O$ . Ж. Промышленность Армении, 1979, № 10, с. 60-61.
9. Амбарцумян А.Г., Геокчян О.К., Костанян К.А., Петросян Б.В. "Стекло" - Авторское свидетельство СССР № 695979, опубл. бюл. № 41 от 5 ноября 1979 г.
10. Амбарцумян А.Г., Геокчян О.К., Костанян К.А., Аветисян Ж.Д., Петросян Б.В., Акопян Г.Г. "Стекло" - Авторское свидетельство СССР № 715518, опубл. бюл. № 6 от 15 февраля 1980 г.

Подписано к печати 7.04.80

Бум. 60x84 печ. 1,5 лист

Заказ 95 03749

Тираж 120

Цех "Ротапринт" Ереванского госуниверситета. Ереван, ул. Мравяна № 1.