

при 100°C. В основном на величину ρ_V оказывает влияние соотношение между окислами MoO_3 и P_2O_5 .

Упрочнение каркаса стекла при увеличении содержания P_2O_5 и содержании MoO_3 не более 30 мол. % препятствует свободному движению носителей тока и приводит в свою очередь к увеличению значений ρ_V . Повышение MoO_3 сверх указанного количества способствует разрыхлению структуры и увеличению электропроводности.

Таким образом, установленные зависимости изменений свойств молибденфосфатных стекол от состава позволили нам высказать некоторые предположения о роли окислов в построении структурной сетки стекла. В частности, сделана попытка объяснить сложные зависимости свойств его структурными изменениями, обусловленными содержанием трехоксида молибдена и фосфорного ангидрида.

Л и т е р а т у р а

1. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол в системах $\text{SrO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ и $\text{SrO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ / А.П.Молочко, Н.П.Соловей, З.Н.Шалимо и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 10, с. 15.
2. Кутукова Е.С., Сырицкая З.М. Структурная химия стеклообразных борофосфатов. - В сб.: VI. Всесоюз. совещ. по стеклообр. состоянию. Л., 1975, с. 78-80.
3. Биелис И.Я., Миллере И.В. Стеклообразование и кристаллические фазы в системе $\text{BaO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3$. - В сб.: Физика и химия стеклообразных систем. Рига, 1977, вып. 5, с. 50-59.

УДК 666.112.9.666.117.9

З.Н.Шалимо, канд.техн.наук, доц.,
А.П.Молочко, канд.техн.наук, доц.,
И.Л.Раков, канд.техн.наук, доц.,
Н.П.Соловей, мл. науч. сотр.,
Е.В.Горбачева, ассист. (МРТИ),
В.Н.Власенко, зам. гл. инж.
(Минск. час. завод)

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3$

Стекла, применяемые в микроэлектронике в качестве защитных диэлектрических покрытий для герметизации и пассивации поверхности полупроводниковых приборов, должны быть легко-

плавкими, достаточно химически устойчивыми, с высоким электрическим сопротивлением и малыми диэлектрическими потерями.

Исследования, проведенные нами в системе $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}$ [1], показали, что на основе синтезированных стекол путем усложнения их состава может быть получен неорганический материал с заданными физико-химическими свойствами.

В настоящей работе приведены результаты исследования стеклообразования, кристаллизационной способности и температуры начала размягчения стекол системы $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3$. Как известно, введение в составы бесщелочных систем борного ангидрида способствует улучшению варочных и выработочных свойств стекол, снижению их кристаллизационной способности и коэффициента термического расширения, повышению диэлектрических свойств. Исходными материалами для приготовления шихты служили: кварцевый песок и химически чистые борная кислота, углекислый стронций, окись цинка и свинцовый сурик. Варка стекол осуществлялась в корундизовых тиглях емкостью 0,1 л в силитовой печи. Температура варки определялась химическим составом стекла и изменялась в пределах 1100–1350°C.

Сопоставление областей стеклообразования ранее изученной системы $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}$ [1] и системы $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3$ (рис. 1) позволяет сделать вывод о том, что введение B_2O_3 расширяет область стекол, не крист-

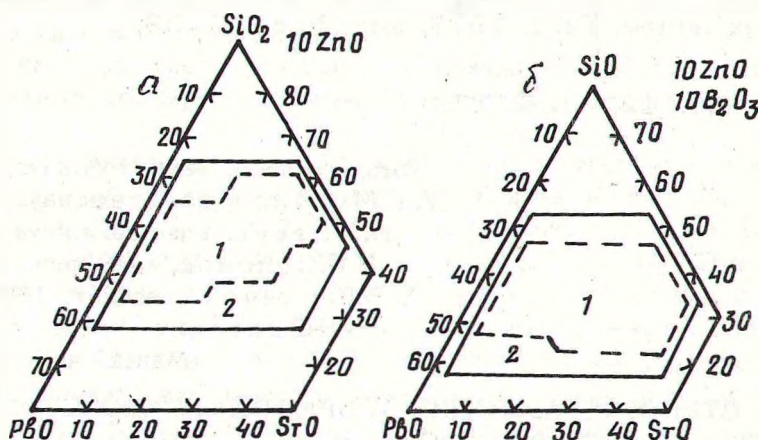


Рис. 1. Стеклообразование в системах $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}$ (а) и $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}-10\text{B}_2\text{O}_3$ (б):

1 – область прозрачных стекол; 2 – область стекол, кристаллизующихся при выработке.

талияющихся при выработке в сторону составов с меньшим содержанием SiO_2 и повышенной концентрацией SrO . Так, если в системе $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}$ стекла, содержащие более 20 мол. % SrO , могут быть получены только в высококремнеземистой области (40–60 мол. % SiO_2), то в системе с 10 мол. % B_2O_3 синтезируются составы с концентрацией SrO до 40 мол. % при содержании 25–45 мол. % SiO_2 . Таким образом, введение 10 мол. % B_2O_3 расширяет область прозрачных стекол, способствуя упрочнению структурной сетки стекла. Этот вывод подтверждается данными по изучению кристаллизационной способности опытных стекол градиентным методом.

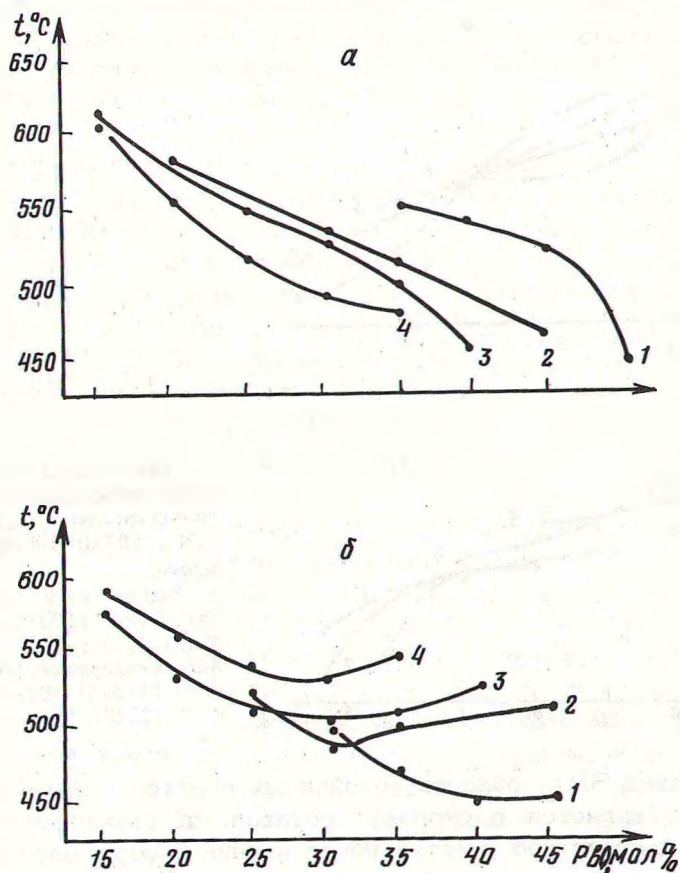


Рис. 2. Изменение температуры начала размягчения стекол системы $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2-10\text{ZnO}$ при замене:
 а - PbO на SrO и содержании SiO_2 (мол.%) : 35 (1), 40 (2), 45 (3), 50 (4); б - PbO на SiO_2 и содержании SrO (мол.%) : 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4).

Из анализа результатов изучения кристаллизационных свойств стекол систем $\text{SrO-PbO-SiO}_2-10\text{ZnO}$ [1] и $\text{SrO-PbO-SiO}_2-10\text{ZnO-}10\text{B}_2\text{O}_3$ следует, что борный ангидрид способствует расширению области некристаллизующихся стекол в температурном интервале $400-1000^\circ\text{C}$ и кристаллизующихся с поверхности в сторону составов с меньшей концентрацией PbO и большей - SrO . Например, в системе $\text{SrO-PbO-SiO}_2-10\text{ZnO}$ эти области ограничены содержанием окислов (мол. %): SrO 5-10; PbO 25-45; SiO_2 40-55, а в системе с 10 мол. % B_2O_3 эти пределы равны соответственно (мол. %): 5-25; 10-40; 35-45. Следует отметить, что с уменьшением

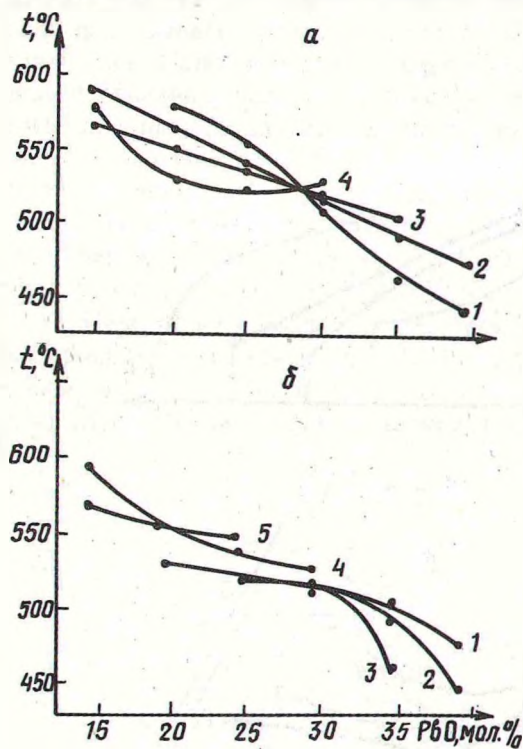


Рис. 3. Изменение температуры начала размягчения стекол системы $\text{SrO-PbO-SiO}_2-10\text{ZnO-}10\text{B}_2\text{O}_3$ при замене:
 а - PbO на SrO и содержании SiO_2 (мол. %) : 30 (1), 35 (2), 40 (3), 45 (4); б - PbO на SiO_2 и содержании SrO (мол. %) : 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4), 25 (5).

содержания SiO_2 область устойчивых против кристаллизации стекол сдвигается в сторону составов, обогащенных PbO , что свидетельствует об участии ионов свинца в формировании непрерывного каркаса стекла в виде тетраэдров PbO_4 , входящих в сетку стекла и соединенных группами $[\text{SiO}_4]$ и $[\text{BO}_3]$ [2].

Повышенная склонность к кристаллизации стекол, богатых SrO , объясняется структурной взаимосвязанностью иона Sr^{2+} в стекле: в связи с незначительной долей ковалентной связаннос-

ти ион образует ослабленные участки структуры, которые под действием термообработки легко кристаллизуются [3, 4].

Одной из характеристик прочности структуры стекла является температура размягчения, которая в исследуемых системах определяется в основном содержанием PbO и SiO₂ (рис. 2, 3). В системе SrO-PbO-SiO₂-10ZnO последовательное увеличение концентрации PbO за счет SrO сопровождается уменьшением абсолютных значений температуры начала размягчения. С повышением содержания PbO вместо SiO₂ на кривых зависимости температуры размягчения наблюдается перегиб при 30-40 мол. % PbO (см. рис. 2). Снижение температуры начала размягчения при увеличении количества PbO взамен SrO объясняется, по-видимому, малой прочностью связи Pb-O вследствие высокой поляризуемости электронной оболочки ионов свинца [5]. Появление перегиба на кривых при увеличении PbO за счет SiO₂ при содержании окиси свинца 30-40 мол. % еще раз подтверждает высказанное ранее предположение об участии ионов свинца в построении структурного каркаса стекла.

Как видно из рис. 3, введение борного ангидрида в количестве 10 мол. % незначительно изменяет абсолютные значения температуры начала размягчения исследуемых стекол. Увеличение содержания PbO как за счет SiO₂, так и за счет SrO приводит к стабильному понижению температуры начала размягчения. Отсутствие перегиба на кривых зависимости при увеличении PbO взамен SiO₂ позволяет высказать предположение о том, что роль PbO как стеклообразователя не проявляется в такой степени, как в системе SrO-PbO-SiO₂-10ZnO.

Таким образом, в результате проведенного исследования была выявлена область стеклообразующих составов с удовлетворительными технологическими свойствами. Установлено, что с введением 10 мол. % B₂O₃ в систему SrO-PbO-SiO₂-10ZnO расширяется область прозрачных стекол в сторону составов с меньшим содержанием SiO₂ при увеличении растворимости SrO.

Данные по изучению кристаллизационных свойств и температуры начала размягчения, значение которой изменяется в пределах 440-590°C, позволяют предположить о возможности синтеза на основе этой системы легкоплавких стеклозащитных покрытий.

Л и т е р а т у р а

1. Изучение стеклообразования, кристаллизационной способности и некоторых свойств стекол системы SiO₂-PbO-SrO-ZnO с целью получения на их основе резисторов/И.Л.Раков,

Н.П.Соловей, З.Н.Шалимо и др. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 10, с. 21. 2. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. - М., 1970, с.143. 3. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5-12. 4. Ермоленко Н.Н. Зависимость некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3-9. 5. Нарай-Сабо И. К вопросу о структуре стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние: Тр. четверт. Всесоюзн. совещ. М.-Л., 1965, с. 77-79.

УДК 666.11.01:538.569.3

Л.А.Аксенович, канд.техн.наук, доц.,
Л.М.Силич, канд.техн.наук, ст.науч.сотр.,
Н.А.Борушко, мл. науч. сотр. (БПИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕКОТОРЫХ ДОБАВОК НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ БАРИЕВО-КАЛЬЦИЕВЫХ СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ *

Благодаря своим свойствам стеклокристаллические материалы как конструкционный материал широко используются в различных областях техники: электронной, химической, текстильной и др. Однако использование их в ряде случаев (например, для некоторых целей в текстильной промышленности) затруднено в связи с возникновением зарядов статического электричества. Одним из возможных способов снижения электризации деталей является изготовление их из материалов, обладающих антистатическими свойствами. К ним относятся: восстановленная в среде водорода керамика, покрытый металлизированной глазурью фарфор, материалы с металлокерамическим покрытием и др. Как показывает опыт, степень снижения возникающего статического заряда снижается тем в большей степени, чем больше электропроводность и диэлектрическая проницаемость металла.

В связи с этим определенным интересом для нас представляло исследование влияния некоторых добавок на электропроводность ряда стекол в процессе их термообработки.

* Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М.Бобковой.