

Таким образом, в результате исследования были выявлены области стеклообразующих составов, обладающих удовлетворительными технологическими свойствами для получения стеклокристаллических материалов с повышенной жаропрочностью.

Л и т е р а т у р а

1. Исследование стеклообразования в системе $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO--BaO}$ И.М.Бобкова, В.И.Русак, И.А.Трунец, Л.М.Силич. — В сб. Стеклообразные системы и новые стекла на их основе. М., 1971, с. 201—203. 2. Рюсон Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970, с. 33—37.

УДК 666.246.266.34

И.П.ПАКОВ, Н.П.СОЛОВЕЙ,
З.Н.ШАЛИМО, А.П.МОЛОЧКО

ИЗУЧЕНИЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛ СИСТЕМЫ $\text{SrO--ZnO--PbO--SiO}_2$ С ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ РЕЗИСТОРОВ

При разработке стекол для резисторов основной задачей является получение стекла с высоким электрическим сопротивлением. При этом необходимо, чтобы другие параметры — КТР, химическая устойчивость, температура размягчения — оставались в определенных пределах.

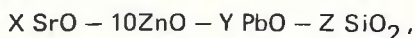
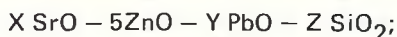
Однако уместно предположить, что качество и свойства получаемых резисторов в значительной степени зависят от применяемого связующего материала. Проведены некоторые исследования влияния стекол различного химического состава на электрические характеристики композиционных материалов [1].

Установлено, что выбор стекла является таким же важным фактором, как подбор проводящей фазы.

Объектом исследования была выбрана система $\text{SrO--ZnO--PbO--SiO}_2$, так как в литературе отсутствуют данные по систематическому исследованию стеклообразования и физико-химических свойств данной системы. Кроме того, в этой системе отсутствуют щелочные ионы, и предполагается, что стекла, синтезируемые в ней, должны иметь достаточно высокие электрическое сопротивление и химическую устойчивость.

Определение областей стеклообразования системы осуществлялось в следующих сечениях:





где изменения происходили в следующих пределах: X — 5—40 мол.%; Y — 5—60; Z — 35—70 мол. %.

Для синтеза стекол использовались химические реактивы марки "х.ч." и кварцевый песок. Температура варки стекол составляла 1100—1450°C и определялась составом стекла.

Результаты исследования стеклообразования изображены на рис. 1, из которого следует, что область прозрачных стекол в системе SrO—PbO—SiO₂ ограничена следующим содержанием компонентов (мол. %) : 10—60 PbO; 5—35 SrO и 35—65 SiO₂. В сечении с 5 мол. % ZnO область некристаллизующихся стекол сдвигается незначительно в сторону бинарной линии SiO₂—SrO и ограничена содержанием компонентов (мол. %) : 5—53 PbO; 5—40 SrO и 35—65 SiO₂, а в сечении с 10 мол. % ZnO область стеклообразования сдвигается еще сильнее к линии бинарных составов SiO₂—SrO и отвечает отношениям компонентов (мол. %) : 5—50 PbO; 5—35 SrO и 35—60 SiO₂.

Сопоставляя области стеклообразования в различных сечениях, можно сделать вывод, что добавка 5; 10 мол. % ZnO уменьшает растворимость окиси свинца в стеклах с 60 до 50 мол. % , т.е. оказывает незначительное влияние на процесс стеклообразования в данной системе.

Как установлено, с увеличением содержания PbO в исследуемых составах температура варки понижается. Сильное флюсующее действие окиси свинца приводящее к образованию легкоплавких стекол, Н.М.Павлушкин и А.К.Журавлев объясняют высокой поляризуемостью ионов свинца [2].

Расплавы опытных стекол при температуре варки обладают высокими значениями вязкости. Причем наблюдается снижение вязкости расплавов при увеличении содержания в стеклах окиси свинца. Изучение выработочных свойств опытных стекол показало, что они имеют в достаточно широком температурном интервале выработочные значения вязкости.

Кристаллизация стекол проводилась в градиентной печи в интервале температур 400—1000°C с выдержкой в течение 1 ч. Так как вжигание резисторов происходит в интервале 700—800°C, на диаграмму состояния наносились результаты изучения кристаллизационной способности при данных температурах. Результаты изучения кристаллизационных свойств стекол системы SrO—ZnO—PbO—SiO₂ приведены на рис. 2 и 3.

Изучение кристаллизационной способности стекол показало, что во всех кристаллизующихся стеклах системы SiO₂—PbO—SrO кристаллизация начинается при температурах 500—870°C. Увеличение содержания SiO₂ приводит к повышению температуры нижнего предела кристаллизации. При постоянном содержании SiO₂ введение PbO вместо SrO снижает температуру нижнего предела кристаллизации.

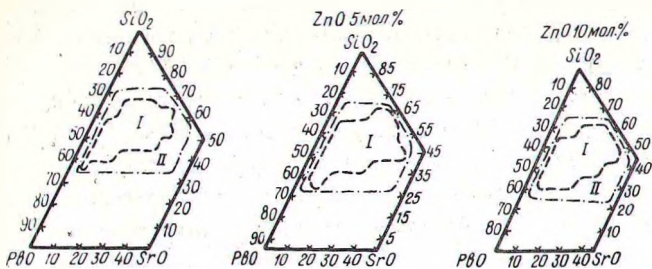


Рис. 1. Стеклообразование в системе SrO-ZnO-PbO-SiO_2 :
 I — область прозрачных стекол; II — изученных составов.

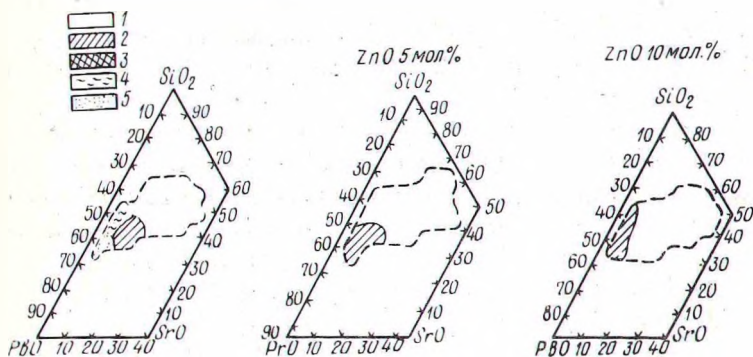


Рис. 2. Кристаллизационная способность стекол системы SrO-ZnO-PbO-SiO_2 при 700°C :
 1 — стекло; 2 — кристаллическая пленка; 3 — кристаллическая корка;
 4 — опалесценция; 5 — объемная кристаллизация.

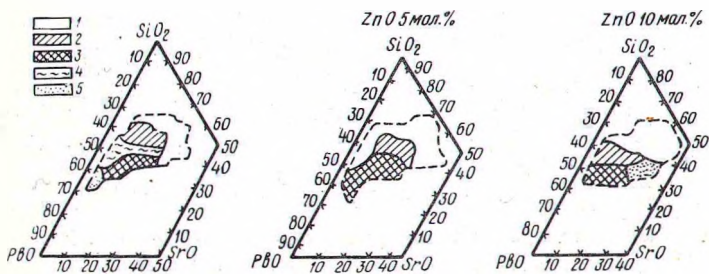


Рис. 3. Кристаллизационная способность стекол системы SrO-ZnO-PbO-SiO_2 при 800°C (обозначения рис. 2).

Введение в систему $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ 5 мол. % окиси цинка сдвигает температуру нижнего предела кристаллизации в область более высоких температур. В сечении с 5 мол. % ZnO она лежит в пределах $670-900^\circ\text{C}$.

Как видно из рис. 2, большинство стекол при температуре 700°C не кристаллизуются, за исключением содержащих более 40 мол. % PbO . При содержании его 55–60 мол. % стекла кристаллизуются по всему объему.

С введением в систему 5; 10 мол. % ZnO кристаллизационная способность стекол снижается, и при данной температуре обработки имеются лишь небольшие области с поверхностной кристаллизацией. Расширение области некристаллизующихся стекол с введением в систему 5; 10 мол. % ZnO следует, вероятно, объяснить тем, что окись цинка в данном случае играет роль стеклообразователя и укрепляет структурную сетку стекла.

Результаты экспериментальных исследований позволили установить зависимость температуры начала размягчения от химического состава стекла. Как следует из рис. 4, на абсолютную величину температуры начала размягчения оказывают решающее влияние окись свинца, окись цинка, окись стронция и несколько меньше — SiO_2 .

Анализ результатов исследований, а также имеющихся по этой проблеме опубликованных работ [3, 4] позволяет сделать вывод о том, что снижение температуры начала размягчения наблюдается в случае увеличения содержания в стекле ионов, характеризующихся более низкими значениями прочности связи с кислородом. Повышению температуры размягчения способствуют окислы, обладающие высокой степенью ковалентных связей, обуславливающих более прочную их связь в структуре стекла.

Определение коэффициента теплового расширения в интервале $20-400^\circ\text{C}$ проводилось для стекол, не кристаллизующихся при выработке.

Изменение коэффициента теплового расширения в основном зависит от содержания окиси свинца и кремнезема (см. рис. 4). Увеличение содержания

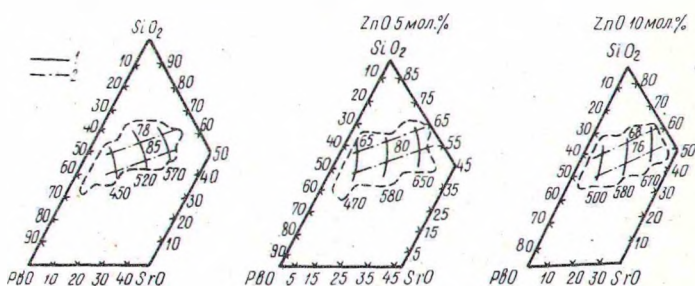


Рис. 4. Зависимость температуры начала размягчения и коэффициента теплового расширения стекол системы $\text{SrO}-\text{ZnO}-\text{PbO}-\text{SiO}_2$ от состава:

1 — температура начала размягчения; 2 — коэффициент теплового расширения.

окиси свинца при снижении SiO_2 вызывает рост коэффициента теплового расширения. Повышение содержания SrO не оказывает значительного влияния на коэффициент теплового расширения стекол. Введение же ZnO в количестве 5; 10 мол. % приводит к его уменьшению. КТР изученных стекол находится в пределах $65\text{--}85 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

На основании проведенных исследований системы $\text{SrO}\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{PbO}\text{--}\text{SiO}_2$ были определены оптимальные составы стекол, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к связующим компонентам резистивных композиций. Оптимальные составы стекол выбирались с учетом следующих требований: отсутствие кристаллизации при температуре вжигания резисторов ($740\text{--}760^\circ\text{C}$); температура размягчения $400\text{--}520^\circ\text{C}$; коэффициент теплового расширения $(65\text{--}80) \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$; хорошие варочные и выработочные свойства.

Для лучшей смачиваемости стекла с подложкой в процессе изготовления резисторов в оптимальные составы стекол сверх 100 мол. % вводился 1 мол. % Al_2O_3 . В качестве проводящей фазы для получения высокоомных резисторов использовалась двуокись рутения, полученная разложением гидрооксихлорида RuOHCl_3 . В качестве органической связки была использована смесь вазелинового масла, ланолина и циклогексаноля. Вжигание резистивных композиций производилось в конвейерной печи СК 11—16.10.8; время выдержки при максимальной температуре составляло 16 мин.

Резистивные композиции, полученные на основе оптимальных составов стекол, не стабильны, имеют очень большой разброс сопротивлений и не стойки к влаге.

Таким образом, проведенное исследование показало, что в системе $\text{SrO}\text{--}\text{ZnO}\text{--}\text{PbO}\text{--}\text{SiO}_2$ можно синтезировать стекла для резистивных композиций. С целью повышения влагостойкости и снижения разброса сопротивлений целесообразно усложнение химического состава стекол.

Л и т е р а т у р а

1. Пахо м о в А.П., С м и р н о в М.А., Ф р о л о в В.К. Влияние химического состава стекол на параметры резистивных композиционных материалов. — Электронная техника. Сер. Материалы. М., 1972, вып. 6, с. 70—72.
2. П а в л у ш к и н Н.М., Ж у р а в л и н А.К. Легкоплавкие стекла. — М., 1970, с. 9—11.
3. Е р м о л е н к о 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. Е р м о л е н к о Н.Н. Зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В сб.: Стекло, ситаллы, силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3—9.