

ЛИТЕРАТУРА

1. Штейнберг Ю.Г. Стекловидные покрытия для керамики. — Л., 1978, с. 91—128.
2. Степанчук А.А., Борис Е.А., Корсак Т.В. Исследование стеклообразования в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1981, вып. 10, с. 26—30.
3. Галахов Ф.Я., Варшал Б.Г. О причинах ликвации в простых силикатных системах. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 6—10.
4. Гречаник Л.А., Бальская Л.А. Свойства расслаивающихся стекол в системе $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZnO}-\text{Na}_2\text{O}$. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1969, с. 93—96.
5. Charles R.J. Phase separation in Borosilicate glasses. — Journ. Amer. Ceram. Soc., 1964, 47, N 11, p. 559—563.

УДК 666.11.01:543

С.А. ГАЙЛЕВИЧ, канд.техн.наук (БТИ)

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СТЕКЛАХ Zn-СОДЕРЖАЩЕЙ БОРОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

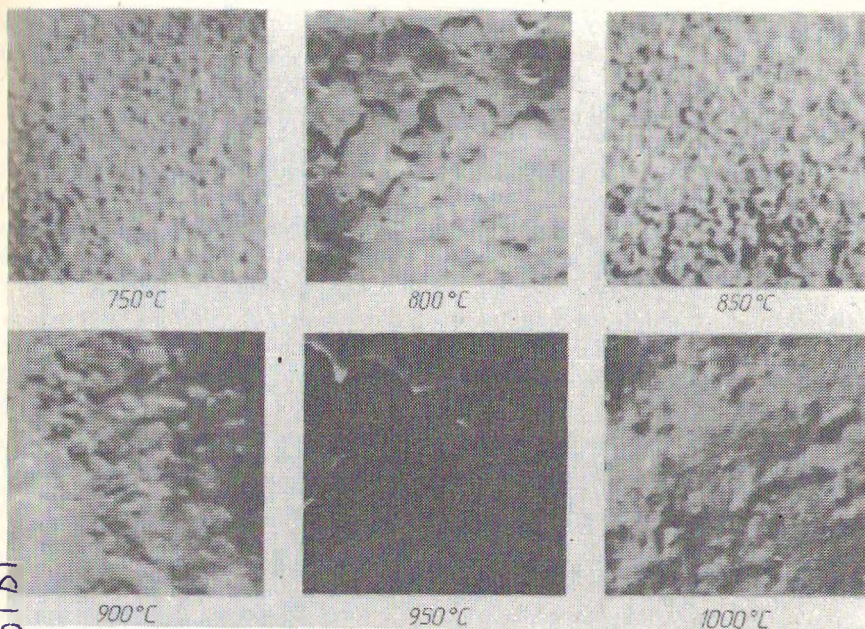
Система $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Ba}_2\text{O}_3-\text{ZnO}_2-\text{SiO}_2$ исследовалась с целью синтеза на ее основе матовых глазурей для фасадной керамики. Поэтому изучение поведения стекол при воздействии температуры, структурных изменений представляет интерес как научный, так и практический. С этой целью опытные стекла 4—3, 4—10, 4—18 и 4—25 с содержанием ZnO соответственно 5, 15, 25 и 35 мол. % сечения 4 с содержанием 15 мол. % B_2O_3 подвергались одностадийной термической обработке в области температур 750—1000 °С.

Оксид цинка в составы стекол вводился вместо SiO_2 .

Как было установлено ранее [1], структура исходных стекол неоднородна и характеризуется наличием ликвационных капель. Результаты исследования термообработанных стекол 4—3 и 4—18 методом электронной микроскопии представлены на рис. 1—2. Как видно из электронно-микроскопических снимков, начальный этап термообработки опытных стекол при температуре 750 °С не приводит к ощутимым структурным изменениям. Образцы термообработанных стекол, как и исходные, сохраняют микронеоднородное строение ликвационного характера. Количество капельной фазы увеличивается по мере увеличения содержания ZnO в стеклах. Отсутствие пиков кристаллической фазы на рентгенограммах образцов стекол (рис. 3—4) свидетельствует о стеклообразной природе микронеоднородностей. При содержании ZnO в составах стекол более 15 мол. % капли сливаются друг с другом с образованием двух непрерывных фаз (см. рис. 2).

Дальнейшее повышение температуры термообработки приводит к изменению структуры стекла. На электронно-микроскопических снимках стекол 4—3 прослеживается усиление ликвационных процессов. Отсутствие кристаллизации указанных стекол свидетельствует о прочном вхождении циркония в этих составах в структурную сетку стекла в виде групп (ZrO_6), что обуславливает высокую степень связности кремнекислородного каркаса. Снижение

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



656181

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки термообработанного стекла 4-3.

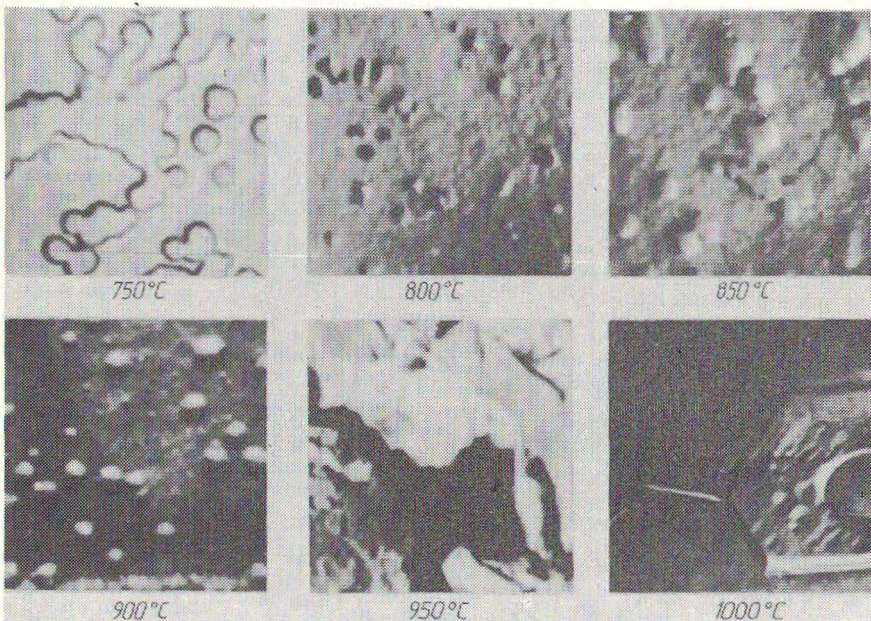


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки термообработанного стекла 4-18.

БИБЛИОТЕКА БТИ
им. С. М. Кирова

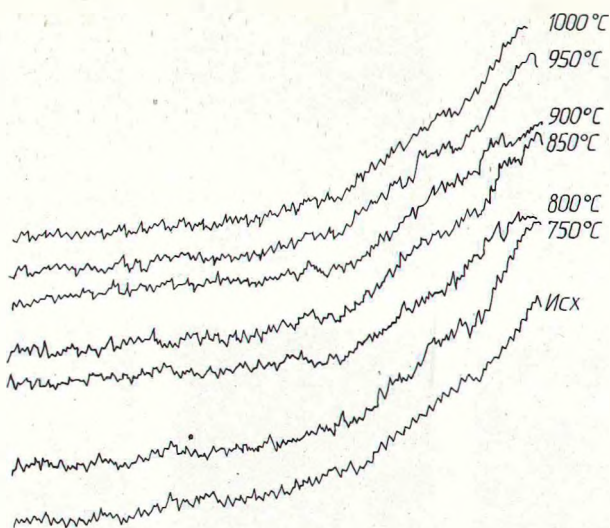


Рис. 3. Рентгенограммы термообработанного стекла 4—3.

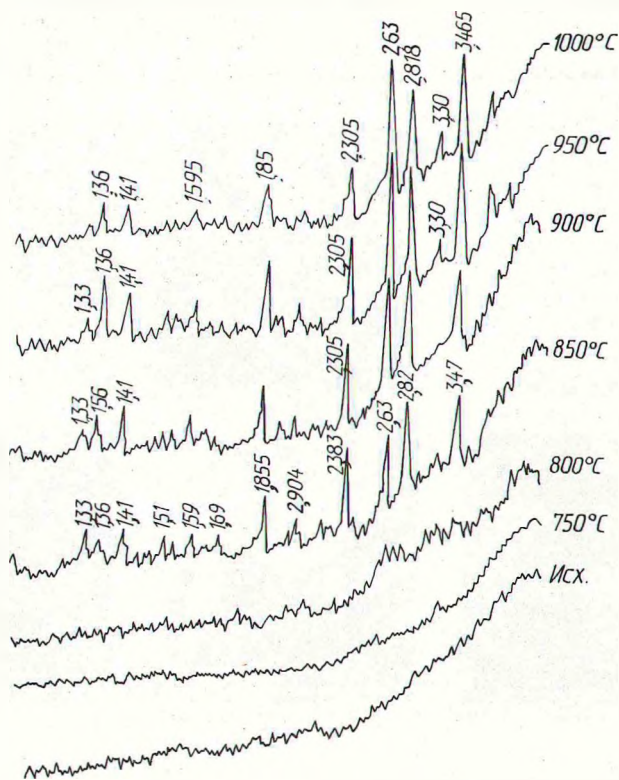


Рис. 4. Рентгенограммы термообработанного стекла 4—18.

кристаллизационной способности высококремнеземистых циркониевых стекол наблюдали В.В. Варгин и В.С. Хейфец [2].

По мере увеличения содержания ZnO в опытных стеклах на одной и той же температурной позиции наблюдается интенсификация кристаллизационных процессов. Электронно-микроскопические снимки стекол 4–18 обнаруживают четко выраженную кристаллическую фазу. Интенсивность рентгенограмм растет, расширяется температурный интервал кристаллизации. В соответствии с данными рентгенофазового анализа основной кристаллической фазой является виллемит Zn_2SiO_4 (межплоскостное расстояние $d = 2,63; 2,83; 3,48$ нм). Судя по интенсивности дифракционных максимумов, количество виллемита при данной температуре увеличивается с повышением содержания ZnO в составах стекол. При увеличении температуры термообработки заметно возрастают размеры кристаллов и достигают величины нескольких ангстрем.

При термообработке образуется также небольшое количество Zr -содержащей фазы — $m-ZrO_2$ (бадделита). По данным рентгенофазового анализа, бор полностью остается в стекловидной фазе. Положительное влияние оксида цинка на кристаллизационную способность стекол связано, вероятно, со способностью ZnO образовывать устойчивые ортосиликаты, используя свой кислород для построения свойственной ему структуры из изолированных тетраэдров (SiO_4), между которыми располагаются ионы Zn^{2+} [3]. Образование структурных групп, близких по составу к кристаллической фазе, обеспечивает более быстрое образование центров кристаллизации и облегчает рост на их основе кристаллической фазы при термообработке. Способность ZnO усиливать кристаллизацию была установлена в исследованиях В.А. Врубель с сотрудниками [4].

Данные рентгенофазового анализа хорошо согласуются с результатами исследования кристаллизационной способности опытных стекол методом ДТА и свидетельствует о том, что наиболее интенсивно процессы кристаллизации протекают в стеклах с высоким содержанием оксида цинка. Термообработка создает благоприятные условия для кристаллизации Zn -содержащей фазы виллемита.

Достижение максимальной температуры термообработки — $1000^\circ C$ способствует растворению в расплаве образовавшихся кристаллических фаз в стеклах, содержащих 15 мол. % ZnO ; стекла становятся однородными. В стеклах, содержащих более 15 мол. % ZnO , кристаллизационные процессы продолжают идти на всех позициях термообработки. Рентгенофазовый анализ отмечает наиболее сильные дифракционные максимумы. Электронно-микроскопические снимки фиксируют крупные ромбоэдрические кристаллы виллемита.

Таким образом, исследование структуры термообработанных стекол показало, что степень структурной перестройки в процессе нагревания зависит от содержания ZnO в составах стекол. Термообработка усиливает структурную неоднородность стекол. Основной кристаллической фазой является виллемит, который по мере увеличения содержания ZnO в стеклах образуется на все более низких температурных позициях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайлевич С.А., Бобкова Н.М., Городецкая О.Г. Исследование структуры стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1981, с. 7–10. 2. Варгин В.В., Хейфец В.С. Процессы кристаллизации в циркониевых стеклах и эмалях. — Стекло и керамика, 1965, № 2, с. 26–28. 3. Демкина Л.И. Исследование зависимости свойств стекол от их состава. — М., 1958. — 239 с. 4. Синтез и исследование цинксодержащих пироксеновых ситаллов/ А.А. Врубель, Л.А. Жунина, Н.Г. Гришина и др. — В кн.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 3, с. 235–240.

УДК 660.01

Н.М. БОБКОВА, докт. техн. наук, З.Ф. МАНЧЕНКО, канд. ты техн. наук (БПИ),
Л.Г. ШИШКАНОВА (БТИ)

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ БЕСЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ МЕЖСЛОЙНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СТРУКТУР

Замена драгметаллов в производстве интегральных схем (ИС), резистивных и конденсаторных композиций на недефицитные и недорогостоящие металлы, такие как медь, сталь, выдвинула повышенные требования к свойствам стекловидных материалов, применяемых для межслойной изоляции полупроводниковых структур.

Известные [5–9] изоляционные стекловидные материалы, в основном ситалло- и стеклоцементы, содержат в своих составах окислы переходных металлов, которые в защитных средах способны к восстановлению до металлического состояния или до низших окислов, что приводит к изменению электрических свойств материала.

Щелочесодержащие стекло- и ситаллоцементы [9] являются малопригодными из-за низких диэлектрических свойств.

В настоящей работе исследованы свойства стекол системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, являющейся перспективной для получения ситаллоцементов с повышенными заданными свойствами, как не содержащей щелочных окислов и окислов металлов переменной валентности. Изучены кристаллизационная способность монокристаллических стекол и полученных на их основе толстопленочных покрытий, температура начала размягчения, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол в зависимости от их химического состава и структуры.

Установлено, что стекла системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ могут быть некристаллизующимися или кристаллизоваться с образованием поверхностной пленки, корки, а также объемной крупнодисперсной структуры. При этом прослеживается следующая закономерность: склонность стекол к кристаллизации значительно усиливается по мере увеличения в них содержания BaO и снижения SiO_2 и B_2O_3 .

Увеличение концентрации окиси цинка от 10 до 15 мол. % приводит к повышению устойчивости опытных стекол к кристаллизации. В зоне повышенных концентраций B_2O_3 и SiO_2 появляется область прозрачных стекол,