

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. 8. Е р м о л е н к о Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В сб.: Стекло, ситаллы, силикатные материалы. Минск, 1976, вып. 5, с. 3—9. 9. Е р м о л е н к о Н.Н. Некоторые вопросы исследования стеклообразных систем и синтез новых стекол. — Тез. докл. к Всесоюз. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, с. 3—5.

УДК 666.113.2

Л.И. РАКОВ, З.Н. ШАЛИМО, канд-ты техн.наук,  
Н.П. СОЛОВЕЙ, А.П. МОЛОЧКО, канд.техн.наук (РТИ)

### СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ\*

Для изготовления толстопленочных резисторов микросхем используются стекла и проводящие композиции на основе Pd—Ag, RuO<sub>2</sub> и других материалов. Получение равномерного распределения проводящего компонента в стекле — весьма сложный процесс. При кристаллизации этого элемента непосредственно из стеклянной фазы во время вжигания резисторов данный недостаток устраняется, и толстопленочные резисторы характеризуются повышенными свойствами [1]. Поэтому разработка стеклообразных составов, способных в процессе термообработки в соответствующих условиях выделять проводящую фазу, представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Из стеклянных композиций различных составов выделялись проводящие окислы вольфрама, тантала, ванадия, молибдена. Однако оптимальные результаты были получены при использовании трехокси молибдена [1].

Сведения о молибденсодержащих стеклах крайне ограничены. Имеются сообщения о введении небольших количеств MoO<sub>3</sub> в качестве инициатора кристаллизации при производстве эмалей и глазурей [2]. Значительно большие количества MoO<sub>3</sub> растворяются в щелочных и фосфатных системах [3].

В работах [4,5] изучены стеклообразование и некоторые свойства стекол в системе RO (R<sub>2</sub>O, R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—MoO<sub>3</sub>, где RO: ZnO, CdO, CaO, SrO, BaO, CuO, MnO; R<sub>2</sub>O: Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O; R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В настоящей работе представлены результаты исследования стеклообразования и некоторых свойств стекол в системе CdO—PbO—MoO<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>—B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием SiO<sub>2</sub> и PbO 10 и 5 мол. % соответственно и концентрацией Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5, 10, 15 мол. %. Стекла варилась при температуре 1350—1400 °С. В зависимости от состава цвет изменялся от желтого до темно-коричневого.

Синтезированные стекла склонны к ликвации. По Роусону [6], введение ионов переходных металлов в гомогенное стекло приводит к фазовому

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

разделению. Добавка  $\text{MoO}_3$  к ликвирующей системе  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$  еще больше усиливает ликвацию стекол.

На рис. 1 представлены области стеклообразования исследуемой системы. Из него следует, что область прозрачных стекол во всех сечениях примыкает к бинарной линии  $\text{CdO}-\text{B}_2\text{O}_3$ . К этой области в свою очередь примыкает и область кристаллизующихся при выработке составов.

Как показывают результаты варки и выработки стекол, увеличение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в их составе расширяет границу области прозрачных стекол в сторону большего содержания  $\text{MoO}_3$ . При содержании в стекле 15 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  максимальное количество  $\text{MoO}_3$  составляет 25 мол. %. Значительное расширение областей стеклообразования с увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  позволяет предположить, что в данной системе окись алюминия способствует стеклообразованию, очевидно, встраиваясь в структурную сетку стекла в виде групп  $\text{AlO}_4$ .

Следует отметить, что в области наиболее устойчивых к кристаллизации при выработке стекол, содержащих повышенную концентрацию  $\text{MoO}_3$ , количество  $\text{CdO}$  составляет 5–25 мол. %. При дальнейшем увеличении содержания  $\text{CdO}$  стекла легко кристаллизуются и область прозрачных стекол ограничена 5 мол. %  $\text{MoO}_3$ .

Кристаллизационная способность синтезированных стекол определялась политермическим методом в градиентной печи в интервале температур 400–1000 °С с выдержкой 1 ч. Результаты ее изучения представлены на рис. 2. Экспериментальные данные показывают, что все исследуемые стекла способны кристаллизоваться. Температура нижнего предела кристаллизации находится в интервале 520–755 °С.

Наибольшей устойчивостью к кристаллизации характеризуются стекла, содержащие  $\text{B}_2\text{O}_3$  45–55 мол. %. В них наблюдается только поверхностная кристаллизация в виде пленки и корки. При изменении концентрации  $\text{B}_2\text{O}_3$  в большую или меньшую сторону склонность к кристаллизации при термообработке стекол повышается. С увеличением содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$  эта способность также возрастает. Так, если в сечении с 5 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  имеется значи-

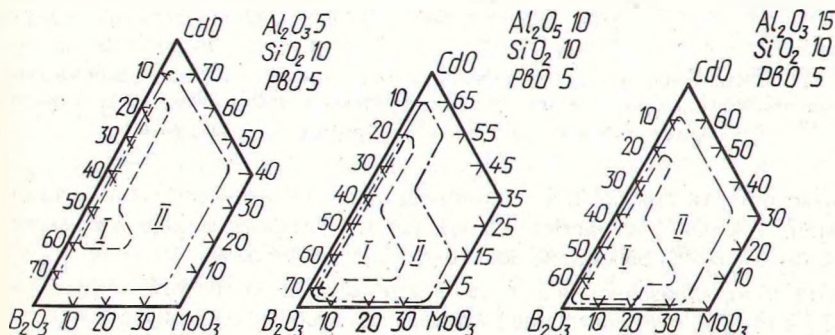


Рис. 1. Стеклообразование в системе  $\text{CdO}-\text{PbO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ :

I — область прозрачных стекол; II — область изученных составов.

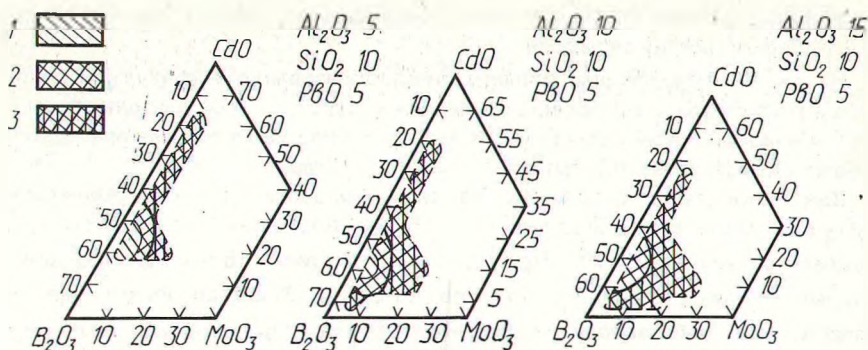


Рис. 2. Кристаллизационная способность стекол системы  $\text{CdO}-\text{PbO}-\text{MoO}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ :

1 — кристаллическая пленка; 2 — кристаллическая корка; 3 — объемная кристаллизация.

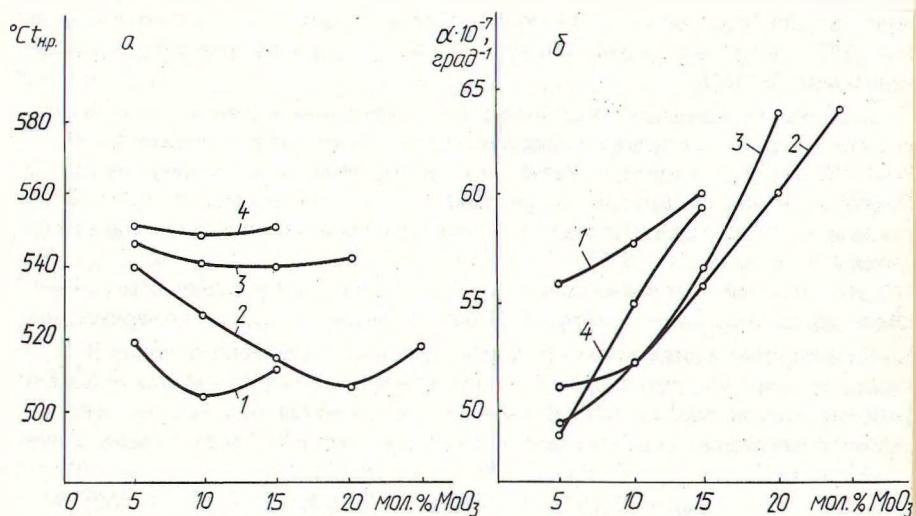


Рис. 3. Изменение температуры начала размягчения (а) и температурного коэффициента линейного расширения (б) стекол при введении  $\text{MoO}_3$  вместо  $\text{B}_2\text{O}_3$  с постоянным содержанием  $\text{CdO}$  (мол. %): 5 (1), 10 (2), 15 (3), 20 (4).

тельная область стекол, кристаллизующихся с поверхности, то в сечении с 15 мол. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  данная область сужается. Она ограничена содержанием компонентов:  $\text{B}_2\text{O}_3$  45–55 мол. %,  $\text{CdO}$  10–20,  $\text{MoO}_3$  5 мол. %.

На кристаллизационную способность оказывает влияние содержание  $\text{MoO}_3$  в стекле. При постоянной концентрации  $\text{CdO}$  увеличение  $\text{MoO}_3$  вместо  $\text{B}_2\text{O}_3$  усиливает склонность стекол к кристаллизации; при этом температурный интервал кристаллизации расширяется в сторону более низких температур.

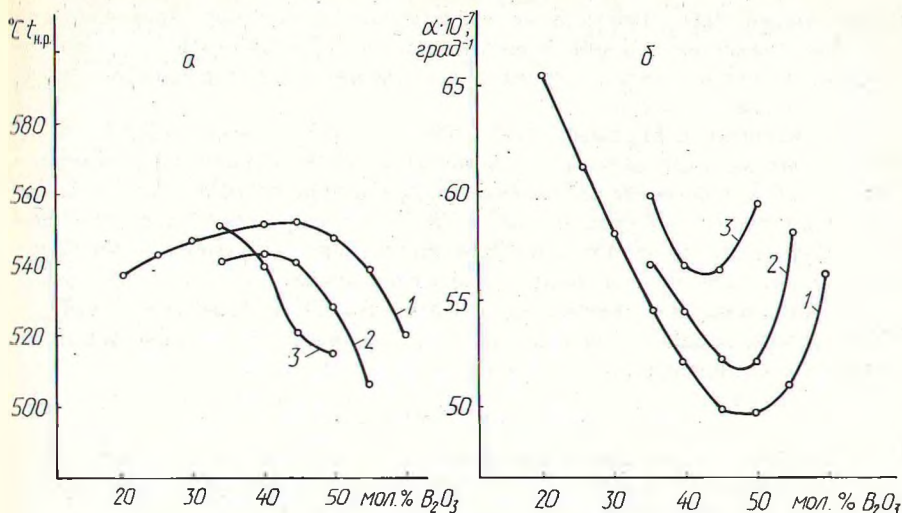


Рис. 4. Изменение температуры размягчения (а) и температурного коэффициента линейного расширения (б) стекол при введении  $B_2O_3$  вместо  $CdO$  с постоянным содержанием  $MoO_3$  (мол. %) : 5 (1), 10 (2), 15 (3).

Повышенная склонность к кристаллизации стекол, содержащих значительное количество  $MoO_3$ , объясняется, по-видимому, тем, что он, не являясь типичным стеклообразователем, не может создать самостоятельную и устойчивую структуру. В результате образуются молибденкислородные группировки, которые под воздействием термообработки выделяются из стекла в виде обогащенных молибденом фаз.

Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации исследуемых стекол, термообработанных при  $750^\circ$  в течение 1 ч, показал, что в качестве основных кристаллических фаз выделяются  $CdMoO_4$ ,  $PbMoO_4$ , борсодержащие фазы кадмия и X-фаза, идентифицировать которую не удалось.

Результаты исследования позволили установить зависимость температуры начала размягчения и температурного коэффициента линейного расширения синтезированных стекол от состава. Значения этих свойств определяются в основном содержанием  $MoO_3$  и  $CdO$  и находятся в пределах  $490-560^\circ C$  (температура размягчения) и  $51, 7-76,4 \cdot 10^{-7}$  град<sup>-1</sup> (температурный коэффициент линейного расширения — ТКЛР в интервале  $20-400^\circ C$ ). Так как характер кривых для всех сечений исследуемых стекол аналогичен, то на рис. 3 представлено изменение температуры начала размягчения и ТКЛР в зависимости от состава в сечении с 15 мол. %  $Al_2O_3$ . Как видно из рисунка, с ростом концентрации  $MoO_3$  температура размягчения понижается, а ТКЛР увеличивается. Можно предположить, что увеличение содержания  $MoO_3$  ведет к ослаблению сетки стекла, в результате чего температура размягчения понижается.

При дальнейшем увеличении  $MoO_3$  в исследуемых стеклах температура размягчения не уменьшается, а, наоборот, начинает возрастать. На кривых зависимости (см. рис. 3) имеются перегибы, соответствующие различной

концентрации  $\text{MoO}_3$ . Повышение температуры размягчения характерно для составов, имеющих нижний предел кристаллизации 545–575 °С, и свидетельствует, по-видимому, о структурных изменениях, происходящих в стеклах при нагреве образцов.

При введении  $\text{V}_2\text{O}_5$  вместо  $\text{CdO}$  с постоянным содержанием  $\text{MoO}_3$  характер изменения температуры размягчения и ТКЛР существенно меняется (рис. 4). С увеличением содержания  $\text{V}_2\text{O}_5$  в стекле от 20 до 45 мол. % температура размягчения повышается, а ТКЛР — понижается. При дальнейшем росте  $\text{V}_2\text{O}_5$  происходит обратное. Для объяснения такой зависимости, по-видимому, потребуются дополнительные исследования.

Таким образом, установлено, что в изученной системе стекла по  $T_{\text{нр}}$  и ТКЛР удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам для резистивных композиций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Резистивные пасты на основе окислов тугоплавких металлов. — Зарубежная электронная техника, 1974, № 7, с. 12–14.
2. Петцольд А. Эмаль. — М., 1958.
3. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1974.
4. Мирошниченко О.Я., Дорошенко В.П. Физико-химические свойства борно-молибденовых систем, содержащих  $\text{CuO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . — В сб.: Проблемы развития металлургической промышленности. Запорожье, 1971, с. 184–187.
5. Мирошниченко О.Я., Дорошенко В.П. Изучение стеклообразования и свойств борно-молибденовых стекол, содержащих окислы щелочных и щелочно-земельных элементов. — Украинск. хим. журнал. Киев, 1971, т. 37, с. 1280–1284.
6. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970.

УДК 666.295

А.А. СТЕПАНЧУК, С.А. ГАЙЛЕВИЧ (БТИ)

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛИКВАЦИОННЫХ ЯВЛЕНИЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ГЛУШЕНЫХ ГЛАЗУРЕЙ\*

Несмотря на большое разнообразие разработанных и применяемых в настоящее время глазурей для строительной керамики, практически все они характеризуются содержанием в своем составе специальных глушителей (соединения фтора, циркония, цинка и др.), являющихся токсичным или дефицитным сырьем.

Глушение стекол и покрытий на их основе методом ликвации является наиболее перспективным, поскольку дает возможность регулировать степень глушения, обеспечивает получение гладкой блестящей поверхности, лишенной дефектов, позволяет добиться высокой термостойкости изделий, обусловленной меньшим количеством оксидов щелочных металлов, а также отказаться от применения специальных глушителей [1].

В ряде работ указывается на возможность получения таких глушенных покрытий. Однако широкого распространения эти работы не получили из-за узкой температурной области устойчивого развития ликвационных явлений.

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