

35—45 мол. дол., %  $\text{SiO}_2$  со значительной концентрацией  $\text{MgO}$ , превышающей концентрацию  $\text{BaO}$ , образуется кристаллическая фаза — форстерит, необходимая для обеспечения высокого ТКЛР материала.

Важным условием создания надежных качественных покрытий для стали является соответствие ТКЛР стекла и стальной подложки.

Измеренные значения ТКЛР опытных стекол в общем приближаются к данным, полученным расчетным путем [3].

На основании изучения влияния состава стекла на величину ТКЛР выяснено, что это свойство зависит в большей степени от содержания  $\text{BaO}$  и почти не зависит от содержания  $\text{SiO}_2$ . Это согласуется с результатами других исследователей [3]. Величина ТКЛР опытных стекол составила  $73 \cdot 10^{-7} \pm 99 \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$ .

Как показало выборочное определение химстойкости опытных стекол, они могут быть отнесены ко второму гидролитическому классу, что соответствует требованиям, предъявляемым к материалам для покрытий по стали.

Таким образом, проведенное исследование кристаллизационных свойств стекол системы  $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{BaO}$ , а также их температурного коэффициента линейного расширения и химстойкости дает основание полагать, что на основе стекол данной системы могут быть получены материалы, используемые в качестве пленочных электроизоляционных покрытий по стали для плат микроэлектроники.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Павлушкин Н.М. Основы технологии ситаллов. — М., 1979. — 360 с.
2. Лаймелен. Новые методы и материалы для изготовления печатных плат. — Электроника, 1978, № 9, с. 33—47.
3. Аппен А.А. Химия стекла. — Л., 1974. — 351 с.
4. Rao Bh. V Janakirama Dielectric properties of glasses in the systems  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{SiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{CdO} - \text{B}_2\text{O}_3$  and their relation to the structure of glasses. — Journ. Amer. Ceramic, Soc., 1962, 45, № 11, p. 555—563.

УДК 666.11.01

И.К. НЕМКОВИЧ, канд.техн.наук,  
О.В. НЕВАР (БПИ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{RO}$ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТАННАТНЫХ РЕЗИСТОРОВ

Важным свойством стекол для толстопленочных резисторов является инертность по отношению к компонентам проводящей фазы. Из-за повышенной химической активности применяемых материалов стеклу в составе резистивных недефицитных композиций отводится более серьезная роль, чем при использовании в качестве

проводящей фазы благородных металлов, которые отличаются тугоплавкостью и химической инертностью не только при нормальных условиях, но и при повышенной температуре. Как показали термодинамические расчеты возможных химических реакций компонентов проводящей фазы и основных компонентов стеклосвязки, оксид олова может вступать в химическое взаимодействие с оксидами свинца, цинка, висмута, меди, кобальта. Однако он не реагирует с широко применяемыми в стеклоделии компонентами  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$  [1, 2].

Основой для проведения исследований по синтезу легкоплавкой составляющей резистивных композиций с проводящей фазой на основе  $\text{SnO}_2$ , модифицированной  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , послужила тройная система  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$ . Стекла этой системы обладают невысокими температурами размягчения и высокой изоляционной способностью, но из-за низкой гидролитической устойчивости они не нашли широкого практического применения [3–6]. Для повышения химической устойчивости стекол системы  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$  нами использованы оксиды двухвалентных металлов  $\text{SrO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , которые, согласно [1, 2], не взаимодействуют с компонентами проводящей фазы.

Исследовано влияние состава на стеклообразование, кристаллизацию, температуру размягчения, коэффициент теплового расширения, химическую устойчивость стекол сечения  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$ — $10\text{RO}$  ( $\text{R}=\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ) и характеристики стannатных резисторов. Экспериментальные данные показывают (рис. 1), что в сечении  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$  имеется сравнительно большая область не кристаллизующихся при выработке и в условиях тепловой обработки стекол, величина которой несколько выше по сравнению с приведенной в [7, 8] при синтезе стекол в платинородиевом тигле, вероятно, из-за перехода части  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из высокоглиноземистого тигля в стекло. Это способствует образованию стекол с повышенным содержанием  $\text{BaO}$ . Исследуемые стекла характеризуются пониженной варочно-выработочной вязкостью.

Известно, что электронная структура бора, имеющего незаполненную  $2p$ -орбиту и стремящегося заполнить ее путем донорно-акцепторного механизма взаимодействия, определяет образование в стекле асимметричных треугольников с ионами  $\text{B}^{3+}$  в центре. Последние связаны между собой слабыми связями, которые распространяются не в трех, как у групп  $\text{SiO}_4$ , а в двух направлениях и в силу этого не способны придавать структуре стекла высокую термостойкость, что характерно и для стекол сечения  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$  [9–11].

Составы с повышенным содержанием  $\text{B}_2\text{O}_3$  отличаются высокой кристаллизационной устойчивостью. Насыщение стекла барийсодержащими комплексами создает ослабленные места структуры (ввиду незначительной доли ковалентной увязанности иона бария в

структуре стекла) и увеличивает склонность стекол к кристаллизации. В сечении  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$ — $10\text{RO}$  область некристаллизующихся при тепловой обработке стекол мало изменяется при переходе от стронция к магнию.

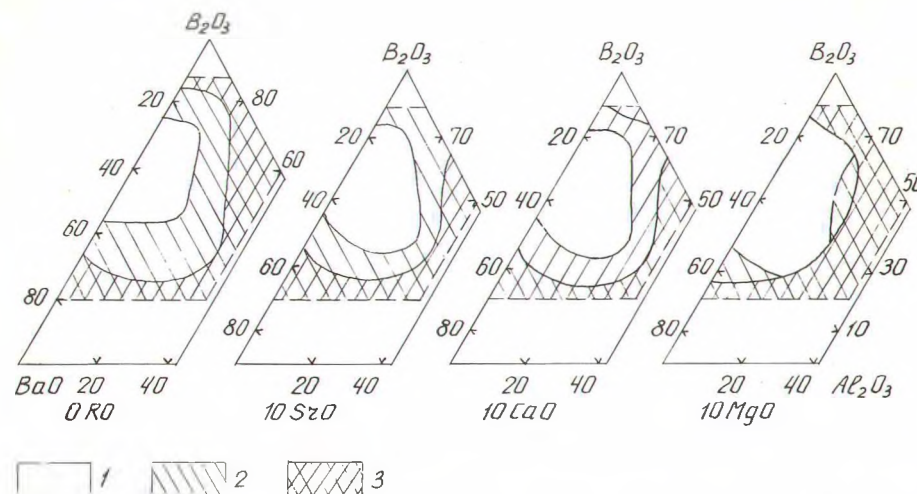


Рис. 1. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол системы  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$ — $10\text{RO}$ :

1 — некристаллизующиеся стекла; 2 — стекла, кристаллизующиеся при тепловой обработке; 3 — стекла, кристаллизующиеся при выработке,

Как свидетельствуют приведенные на рис. 2 данные, температура размягчения исследуемых стекол лежит в пределах  $540 \div 620$  °C и заметно повышается с ростом концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в стекле. Влияние химического состава стекла в большей степени сказывается на изменении температурного коэффициента линейного расширения, абсолютные величины которого находятся в диапазоне  $(54 \div 100) \cdot 10^{-7}$  град $^{-1}$  и постепенно уменьшаются при переходе от стронциевой к кальциевой и магниевой системам. Изолинии ТКЛР направлены параллельно концентрационному содержанию  $\text{BaO}$ , способствующему увеличению коэффициента теплового расширения стекла.

Анализ изменения свойств стекол системы  $\text{B}_2\text{O}_3$ — $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{BaO}$ — $\text{RO}$  от их состава показывает, что влияние двухвалентных катионов на свойства этого стекла находится в соответствии с их размерно-энергетическими характеристиками. Магний с более высокой по сравнению с кальцием и стронцием прочностью связи  $\text{Me}-\text{O}$ , повышенными значениями потенциалов ионизации и степени ковалентности связи с кислородом, встраиваясь в структуру стекла, образованную полиэдрами бора, обеспечивает более прочную связь полиэдров и способствует снижению коэффициента теплового расширения



ния, повышению температуры размягчения и химической устойчивости стекла, т.е. увеличивает устойчивость стеклообразного состояния.

Нами исследовано влияние состава стеклосвязки на характеристики резистивных станнатных композиций. Установлено, что стан-

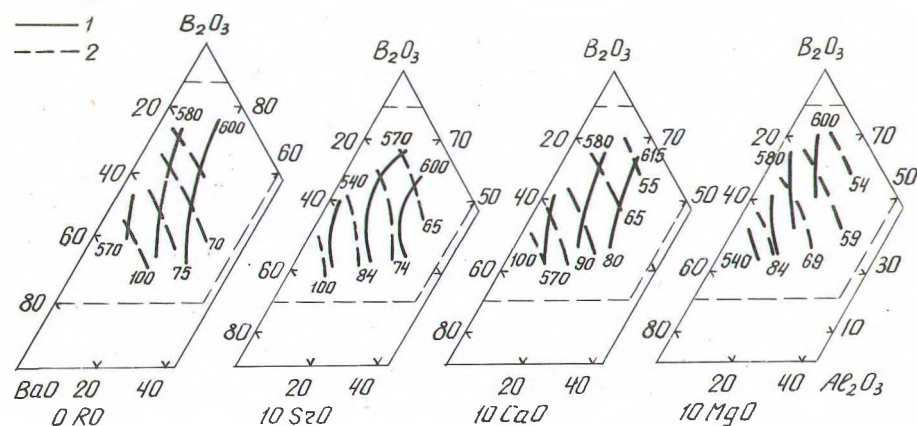


Рис. 2. Зависимость температуры размягчения и коэффициента теплового расширения от состава стекла: 1 — изолинии температуры размягчения; 2 — изолинии температурного коэффициента линейного расширения.

натные резисторы на основе высокобариевых стекол с ослабленной структурой характеризуются повышенными значениями удельного сопротивления  $\rho_s$ , температурного коэффициента сопротивления ТКС, ЭДС шумов и коэффициента влагостойкости  $K_{вл}$ . Низкая химическая устойчивость высокоборных стекол обуславливает пониженную влагостойкость станнатных резисторов. Резистивные композиции на основе алюмоборатных бариевых стекол с повышенными физико-химическими свойствами также характеризуются улучшенными электрофизическими параметрами. Исследованные двухвалентные оксиды стронция, кальция и магния оказывают меньшее по сравнению с  $B_2O_3$  и  $Al_2O_3$  влияние на структуру и свойства борно-бариевых стекол и характеристики станнатных резисторов. Однако с уменьшением размера двухвалентного иона и увеличением степени ковалентности связи с кислородом также наблюдается тенденция к снижению коэффициента влагостойкости, ТКС и незначительному росту электрического сопротивления станнатных резисторов.

Таким образом, в результате проведенного исследования установлена взаимосвязь между влиянием состава на структуру и свойства стекол и характеристики резистивных композиций. Определено оптимальное соотношение основных компонентов  $B_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,

$BaO$  в стекле и показано, что для получения станнатных резисторов с повышенными электрическими характеристиками целесообразно использовать высокоборные бариевые стекла, модифицированные оксидами металлов с большой величиной электроотрицательности и относительно высокой степенью ковалентности связи  $Me-O$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Крестовников А.П., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. — М., 1962, с. 280.
2. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник/Под ред. А.П. Зефинова. — М., 1965, с. 460.
3. Hirayama S. Properties of Aluminoborate Glasses of Group II Metal Oxides: I Glass Formation and Thermal Expansion. — I. Amer. Ceram. Soc., 1961, v. 44, N 12, p. 602–606.
4. Imaoka M. Advances in Glass Technology Techn. Pap VI Intern. Congr. Glass, 1962. — N. Y., pt. 1, p. 149.
5. Imaoka M. Reports of the Institute Industrial Science. — Tokyo, 1957, v. 6, N 6.
6. Imaoka M. — J. Cer. Assoc. — Japan, 1961, 69, 9 (789), 282.
7. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. — Л., 1979, т. III, ч. 2, с. 590.
8. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. — М., 1970, с. 312.
9. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. — М., 1970, с. 145.
10. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. — М., 1975, с. 670.
11. Тарасов В.В. Полимерное строение борного ангидрида и натриевоборатных стекол. — В кн.: Стеклообразное состояние. Минск, 1964, 3, вып. 4, с. 112–119.

УДК 666.11.01:539.213.1

Е.А. БУКЕНГОЛЬЦ,  
С.А. ГАЙЛЕВИЧ, канд.техн.наук (БТИ)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В СТЕКЛАХ СИСТЕМЫ $Na_2O-CaO-ZnO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$

Данная работа посвящена исследованию стекол системы  $Na_2O-CaO-ZnO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  с целью синтеза на их основе прозрачных глазурей. Сложность получения прозрачного глазурного покрытия заключается в том, что оно должно иметь однофазную микроструктуру [1, 2]. Разделение стекловидного покрытия на фазы ведет к его глушению. Введение мельничных добавок в состав шликера усиливает склонность глазурных стекол к фазовому разделению. В связи с этим возникла необходимость изучить влияние отдельных оксидов и температуры термообработки на фазовый состав стекол исследуемой системы, а также установить возможность устранения фазового разделения глазурного покрытия путем оптимизации режима политого обжига или модифицирования составов глазурных стекол отдельными добавками.

Для исследования влияния температуры термообработки на развитие фазового разделения выбраны стекла, содержащие от 55 до 70 мол. дол.  $\% SiO_2$ , не кристаллизующиеся в температурном градиенте при выдержке 1 ч. Эти стекла были подвергнуты термо-