

УДК 660.01

Н. М. Бобкова, Г. Г. Скрипко, М. П. Гласова,
С. П. Ржевская, Л. Г. Дащинский

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК НЕКОТОРЫХ ОКСИДОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—BaO—SrO}$

Технология изготовления толстопленочных покрытий по стали предъявляет ряд жестких требований к стеклу. Тонкоизмельченный порошок стекла, нанесенный на стальную пластину, в процессе термообработки должен хорошо растекаться, обеспечивая заполнение рельефа поверхности стали и хорошее сцепление, а затем образовывать плотное мелкокристаллизованное покрытие. Введение малых добавок некоторых оксидов может оказать существенное влияние на физико-химические характеристики различных стекол [1, 2]. Поэтому изучение влияния малых добавок на свойства стекол системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—BaO—SrO}$ представляет интерес с точки зрения оптимизации свойств стекол для получения качественных изоляционных толстопленочных покрытий по стали.

Основными свойствами, обеспечивающими высокое качество толстопленочных покрытий по стали, являются достаточно низкая температура начала размягчения, большой температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол, соизмеримый с ТКЛР стали, а также их способность кристаллизоваться в виде тонкой кристаллической пленки.

С целью снижения температуры варки стекла, улучшения его растекаемости, смещения температурного интервала оплавления и кристаллизации стекла в область

более низких температур и лучшей адгезии к стали исходный состав стекла исследуемой системы был усложнен введением малых добавок (массовая доля — 0,5—1,5% (сверх 100%)) оксидов кобальта, никеля, хрома, марганца, ванадия и титана.

Анализ литературы [3—7] показал, что сведения о влиянии вышеуказанных оксидов на физико-химические свойства стекол весьма малочисленны, не систематизированы и не всегда однозначны. Это свидетельствует о том, что поведение данных оксидов в значительной степени определяется их структурным состоянием в стекле, которое зависит от многих факторов и индивидуально в каждом конкретном случае.

В процессе исследования было установлено, что названные добавки способствуют снижению температуры варки исследуемых стекол с 1773 до 1723 К.

Влияние введенных добавок на кристаллизационную способность стекол было изучено с помощью дифференциально-термического анализа. На термограммах исходного стекла и стекол с добавками оксидов имеются экстремальные точки (рис. 1), что говорит о наличии эндо- и экзотермических эффектов при термообработке стекла.

Эндоэффекты при 953—993 К обусловлены главным образом предкристаллизационными явлениями в стекле. Характерная широкая площадка эндоэффектов, зафиксированных на термограммах, указывает на то, что в этой области температур стекло размягчается, оплавляется и растекается до начала выделения кристаллической фазы.

Изучение кристаллизационной способности опытных стекол показало, что по мере введения добавок она несколько увеличивается по сравнению с исходным стеклом и температура начала кристаллизации смещается в область более низких температур. Установлено также, что особенно благоприятное влияние на размягчение и растекание опытных стекол оказывают оксиды ванадия, хрома, кобальта и титана, массовая доля которых равна 0,5%. Менее существенно влияние добавок оксидов никеля и марганца. Кроме того, на термограммах стекол, содержащих оксиды марганца, наблюдаются несколько экзодиков в интервале температур 1113—1223 К, что свидетельствует о выделении в процессе кристаллизации нескольких кристаллических промежуточ-

ных фаз — нежелательном явлении при получении меж-
 слойной изоляционного покрытия.

Важное условие создания надежных качественных
 покрытий — соответствие ТКЛР стекла и покрываемого
 материала (стальной подложки).

Изменение ТКЛР в интервале температур 293—573 К
 (рис. 2) зависит от характера и соотношения оксидов,
 входящих в состав опытных стекол. Радиус иона опре-
 деляет его влияние на ТКЛР стекла: чем крупнее ион и
 слабее его связь с кислородом, тем большее воздействие
 он оказывает на увеличение ТКЛР стекол. Многова-
 лентные ионы влияют на ТКЛР значительно слабее, что
 объясняется сильным притяжением между катионом и

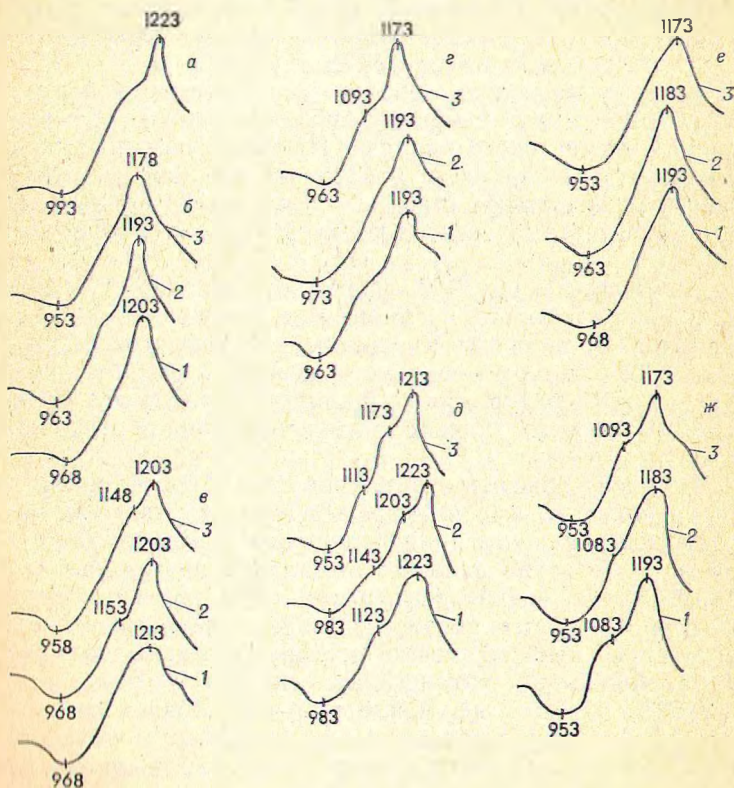


Рис. 1. Термограммы опытных стекол:

a — исходное; *b* — с добавкой V_2O_5 ; *в* — NiO ; *г* — Cr_2O_3 ; *д* — Mn_2O_3 ; *е* — CoO ;
ж — TiO_2 ; 1 — массовая доля добавки — 1,5%; 2 — 1,0%; 3 — 0,5%

ноном кислорода. Поэтому очевидно, что наиболее низкий ТКЛР присущ стеклу, содержащему в своем составе V_2O_5 . Увеличение количества V_2O_5 приводит к снижению ТКЛР. Полученные результаты подтверждают аддитивную теорию Аппена [4] о влиянии отдельных оксидов на ТКЛР. Но несмотря на то, что введение добавок в исследуемые стекла незначительно изменяет значения их ТКЛР в сторону уменьшения, он остается достаточно

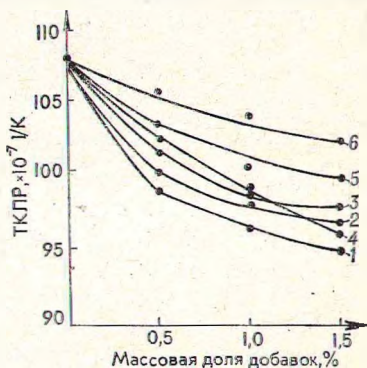


Рис. 2. Изменение ТКЛР опытных стекол в зависимости от вида и количества вводимых добавок:

1— V_2O_5 ; 2— TiO_2 ; 3— CoO ; 4— NiO ;
5— Cr_2O_3 ; 6— Mn_2O_3

высок и лежит в пределах, соответствующих требованиям, предъявляемым к покрытиям для межслойной изоляции стальных подложек.

Таким образом, исследование позволило установить, что введение малых добавок оксидов кобальта, никеля, хрома, марганца, ванадия и титана в стекла системы $SiO_2—Al_2O_3—B_2O_3—BaO—SrO$ снижает температуру варки стекол, сдвигает температурные интервалы оплавления и кристаллизации стекла в область более низких температур, увеличивает интервал растекаемости стекла по поверхности стальной подложки и улучшает его адгезию к стали.

Наибольший интерес для стекол данной системы представляют добавки Cr_2O_3 , CoO , V_2O_5 и TiO_2 . Покрытие, полученное на основе стекла, модифицированного комплексной добавкой, содержащей указанные оксиды, имеет высокие электроизоляционные свойства, отличается механической прочностью и хорошим сцеплением с металлом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куртисов А. И. Некоторые физико-химические свойства бесшесточных алюмоборосиликатных стекол // Тр. ГИС: Стекло.— М.— 1968.— № 3.— С. 76—81.
2. Пайденов А. П. Теплостойкие с низкой кристаллизационной способностью стекла системы $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ и влияние катализаторов на их свойства // Тр. ГИС: Стекло.— М.— 1963.— № 3.— С. 75—80.
3. Аппен А. А. Температуроустойчивые неорганические покрытия.— Л., 1976.— 295 с.
4. Аппен А. А. Химия стекла.— Л., 1974.— 315 с.
5. Гребенькова В. И., Балашова Н. А. Исследование процесса кристаллизации стекол системы $\text{SiO}_2\text{—ZnO—Li}_2\text{O}$ // Тез. III Всесоюз. конф. «Неорганические стекловидные материалы и пленки на их основе в микроэлектронике».— М., 1983.— С. 52.
6. Петрова В. З., Ермолаева А. И. Влияние добавок оксидов различных металлов на кристаллизационную способность стекол в системе $\text{SiO}_2\text{—ZnO—Li}_2\text{O}$ // Науч. тр. по пробл. микроэлектроники.— М., 1972.— Вып. 8.— С. 90—97.
7. Топфер М. Микроэлектроника толстых пленок.— М., 1973.— 260 с.

УДК 666.762

Л. М. Силич, А. А. Степанчук, С. А. Гайлевич

ВЛИЯНИЕ СВЯЗУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТИАЛИТА

Развитие науки и техники выдвигает задачу создания новых синтетических материалов, обладающих высокими показателями термических, механических и других свойств.

Исследование титаната алюминия предполагает возможность получения на его основе термостойких жаропрочных материалов [1, 2]. Кристаллическая фаза Al_2TiO_5 выгодно отличается от других сочетанием уникальных тепловых свойств: температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) характеризуется отрицательными и слабоположительными значениями [2], а температура его плавления примерно 2163 К [3]. Однако реализация этих свойств возможна при условии их стабилизации и получения на основе Al_2TiO_5 механически прочных композиций [4].

В настоящей работе освещаются результаты исследования, предпринятого с целью изучения влияния связующих (глинистых) материалов на фазовый состав и свойства титанитовой керамики.