

ric Oxide Glass // J. Amer. Ceram. Soc.— 1938.— Vol. 21.— P. 287—293.

7. Бобкова Н. М., Рачковская Г. Е., Шишканова Л. Г. Исследование структуры цинкосодержащих стекол методом ИК спектроскопии // Журн. прикл. спектроскопии.— 1984.— Т. 41 № 3.— С. 502—504.

УДК 660.01

Н. М. Бобкова, И. М. Егорова, Г. Г. Скрипко

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

В последнее время ведется разработка стекловидных и стеклокристаллических материалов, отвечающих требованиям, предъявляемым к толстопленочным покрытиям по стали. Среди этих требований следующие: диэлектрическая проницаемость не должна превышать 10, материал должен обладать высоким электрическим сопротивлением (не менее 10^9 Ом), согласовываться по температурному коэффициенту линейного расширения (ТКЛР) с металлической подложкой, сохранять стабильность структуры и другие свойства после многократной термообработки [1].

Наиболее полно комплексу требований, предъявляемых к материалам для покрытий стальных подложек схем микроэлектроники, отвечают стекловидные материалы, синтезированные в бесщелочных и бессвинцовых силикатных системах, содержащих оксиды бария, кальция. Они отличаются лучшими кристаллизационными свойствами и необходимой тугоплавкостью. Сведения о получении таких материалов с высоким значением ТКЛР ($\geq 100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$) немногочисленны [2].

Анализ требований, предъявляемых к рассматриваемым материалам, а также литературных данных показывает, что разработку новых составов стекол целесообразно проводить в системах, содержащих крупные малоподвижные катионы, например Ba^{+2} , Ca^{+2} , что предопределяет возможность получения материалов с высокими диэлектрическими свойствами.

В данной работе излагаются результаты исследования стекол на основе системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—}$

$B_2O_3-SiO_2$, которые могут служить базой для разработки электроизоляционных покрытий стальных подложек.

Добавка оксидов двухвалентных металлов к стеклам системы $BaO-Al_2O_3-Ba_2O_3-SiO_2$ оказывает благоприятное влияние на некоторые свойства стекол. Совместное присутствие в стеклах BaO и CaO улучшает выработочные свойства, увеличивает химическую устойчивость и тугоплавкость стекол [3—5]. Наличие в системе оксида бора способствует легкоплавкости стекол и увеличению электрического сопротивления, однако молярная доля его в составе не должна превышать 7,5—10%, в противном случае наступает расслоение стекла [6] и понижается химическая устойчивость к воде.

Стекла синтезировались в газовой печи из материалов квалификации «хч» в корундизовых тиглях вместимостью 0,1 л. Температура синтеза составляла $(1723 \pm \pm 20)$ К. Выработка стекол производилась методом отливки на металлическую плиту.

Кристаллизационная способность стекол исследуемой системы изучалась с целью определения области стекол, кристаллизующихся с поверхности, поскольку именно кристаллизующиеся с поверхности или слабокристаллизующиеся стекла могут служить основой для разработки толстопленочных стеклокристаллических покрытий. Объясняется это тем, что стекла в порошке вследствие сильно развитой поверхности имеют значительно более высокую кристаллизационную способность, чем монолитные стекла. Кристаллизационная способность опытных стекол изучалась методом градиентной кристаллизации в интервале температур 873—1273 К с выдержкой в течение 1 ч.

Было установлено, что к кристаллизации наиболее склонны стекла, содержащие 30% (молярная доля) SiO_2 и до 50% BaO . Их отличает способность к объемной кристаллизации, поверхностная кристаллизация у них наблюдается лишь в узком интервале температур. С увеличением молярной доли SiO_2 склонность к кристаллизации уменьшается, что объясняется высокой стеклообразующей способностью высококремнеземистых составов. При этом изменяется характер кристаллизации: кристаллическая пленка сохраняется в значительном температурном интервале без перехода к объемной кристаллизации. Повышение молярной доли кремнезема

в составах стекол приводит к тому, что они становятся вязкими, плохо осветленными, кристаллизуются при выработке.

Важным фактором технологической и эксплуатационной совместимости диэлектрика с металлическим основанием является соответствие ТКЛР металлической подложки и стекловидного диэлектрика. Полученные значения ТКЛР стекол исследуемой системы находятся в интервале $(70 \div 120) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, что соответствует требованиям, предъявляемым к покрытиям по стали.

Температура начала размягчения $T_{н.р}$ стекол, предназначенных для эмалирования стальных подложек, не должна превышать 1023 К. При более высоких значениях $T_{н.р}$ не обеспечивается растекание стекол по подложке. В опытных стеклах $T_{н.р} = 893 \div 1013 \text{ К}$. С увеличением содержания в стекле SiO_2 $T_{н.р}$ повышается, а с увеличением содержания BaO уменьшается $T_{н.р}$ и возрастает ТКЛР. Такая зависимость свойств, очевидно, связана с образованием трехмерно увязанной сетки тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Увеличение содержания BaO приводит к разрыхлению структуры стекла и ослаблению связи между его элементами.

Водоустойчивость стекол системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ определялась выборочно для отдельных составов. Потери массы при кипячении для этих стекол составляют 0,06—0,10%. По величине водоустойчивости опытные стекла могут быть отнесены к I и II гидротолитическим классам.

Таким образом, исследование стеклообразования, кристаллизационной способности и некоторых других физико-химических свойств стекол системы $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—V}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ позволило установить, что полученные стекла могут служить основой при изготовлении изоляционных покрытий стальных подложек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Журавлев Г. И. Стекла для электронной промышленности // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева.— 1982.— Т. 27, № 5.— С. 518—525.
2. Скрипко Г. Г., Гласова М. П., Ржевская С. П. Синтез и исследование некоторых физико-химических свойств стекол для электроизоляционных покрытий // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1984.— Вып. 13.— С. 8—11.
3. Евстропьев К. С., Кузнецов А. И. Разработка бесщелочных электровакуумных стекол с пониженной температурой размягчения //

Стеклообразные системы и новые стекла на их основе: Материалы Всесоюз. совещ.— М., 1971.— С. 331.

4. Кузнецов А. И. Исследование физико-химических свойств стекол в системе $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—RO}$ и разработка на их основе промышленных электровакуумных стекол: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Л., 1974.— 35 с.

5. Кузнецов А. И. Некоторые физико-химические свойства бесцелочных алюмоборосиликатных стекол // Стекло: Тр. ГИСа.— 1980.— Т. 3.— С. 76—81.

6. Харьюзов В. А., Мазурин О. В., Зубкова Н. М. Электропроводность стекол системы $\text{BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ // Стеклообразное состояние: Тр. III Всесоюз. совещ.— М.; Л., 1960.— С. 264—266.

УДК 666.01

Л. М. Смилич,* С. Е. Баранцева,*
О. Н. Бескараева, Т. Н. Реут

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА СТЕКОЛ И ПРОДУКТОВ ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$

Влияние добавок на свойства стекол и продуктов их кристаллизации в системе $\text{CaO—BaO—Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2\text{—SiO}_2$ изучалось с целью повышения эксплуатационных характеристик ситалловой нитепроводящей гарнитуры, в частности износостойкости и механической прочности.

В процессе производства стекла для ускорения процессов стеклообразования, снижения вязкости стекол, поверхностного натяжения расплавов и т. п. пользуются малыми добавками. Малые добавки имеют особенно большое значение при синтезе стеклокристаллических материалов. В качестве добавок использовались следующие оксиды: Li_2O , Na_2O , K_2O , MgO , ZnO , CdO , SrO , V_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Nb_2O_5 , CeO_2 . Молярная доля вводимых оксидов составляла 1—5% сверх 100%. Синтез стекол осуществляли в газовой печи с выдержкой при максимальной температуре 1773 К 2 ч и температуре выработки 1653—1673 К.

Как показали результаты исследования, добавки оказывают различное влияние на технологические свойства стекла в зависимости от их количества и кристаллохимических и энергетических характеристик катиона, образующего оксид.

С увеличением ионного радиуса катиона в пределах одной группы периодической системы, т. е. Li—Na—K и