

УДК 666.01

Н. М. Бобкова, Г. Е. Рачковская, А. Г. Смолонская, В. В. Тижовка

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК НА НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВО-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ

С целью разработки ситаллоцементов на основе системы $PbO-B_2O_3-TeO_2-SiO_2$ [1] исследовано влияние малых добавок оксидов бария, алюминия и цинка на кристаллизационные и физико-химические свойства стекол. Объектом изучения служило кристаллизующееся стекло высокосвинцовой области составов (стекло 5/2) и некристаллизующееся высокотеллуридное стекло (13/2). Молярная доля модифицирующих добавок составляла 1,5; 2,5; 3,5; 5,0% сверх 100%.

Исследование влияния добавок на технологические свойства показало, что оба стекла при введении в их состав от 1,5 до 5,0% BaO и ZnO хорошо провариваются и осветляются, устойчивы к кристаллизации. Стекла с 1,5% Al_2O_3 закристаллизовываются при выработке. С увеличением молярной доли Al_2O_3 от 2,5 до 5,0% устойчивость стеклообразного состояния повышается.

Результаты массовой градиентной кристаллизации в интервале температур 323—873 К свидетельствуют о том, что добавки оксидов алюминия, бария и цинка не повышают склонность стекла 13/2 к кристаллизации, только при введении 5,0% оксида бария появляется тонкая поверхностная пленка.

При введении Al_2O_3 и ZnO в высокосвинцовистое стекло температурный интервал кристаллизации сдвигается в область низких температур (648—748 К) и на поверхности образца наблюдается тонкая кристаллическая пленка в отличие от сплошной толстой корки, которая

образуется у исходного стекла в интервале температур 703—768 К. Введение 1,5—5,0% оксида бария повышает кристаллизационную способность стекла 5/2 и приводит к мелкозернистой объемной кристаллизации.

Влияние добавок оксидов алюминия, цинка и бария на свойства высокосвинцовистого и высокотеллуридного стекол идентично. Как видно из рис. 1, введение в опытные стекла оксидов цинка и алюминия вызывает повышение температуры начала размягчения $T_{н.р.}$, снижение температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и плотности d , причем действие Al_2O_3 проявляется в большей степени. Такое влияние оксида алюминия объясняется его малым ионным радиусом и высокой прочностью связи Al—O, в результате чего оксид алюминия способствует увеличению степени связанности структурной сетки стекла [2].

Самое значительное влияние на свойства стекол оказывает оксид бария, снижая $T_{н.р.}$ и увеличивая d и ТКЛР.

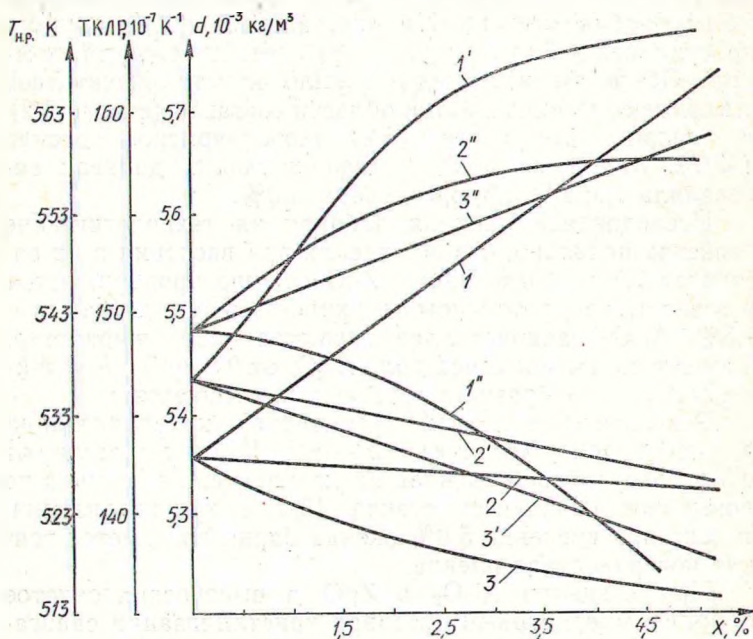


Рис. 1. Влияние добавок BaO (1, 1', 1''), ZnO (2, 2', 2'') и Al_2O_3 (3, 3', 3'') на свойства высокосвинцовистого стекла:

1, 2, 3— $T_{н.р.}$; 1', 2', 3'—ТКЛР; 1'', 2'', 3''— $d \cdot x$ — молярная доля добавок

Это полностью согласуется с правилами аддитивности. Увеличение молярной доли ВаО от 1,5 до 5,0% вызывает значительный рост ТКЛР и плотности вследствие того, что барий обладает большим ионным радиусом (0,138 нм), высоким координационным числом и сравнительно небольшим зарядом ядра.

Анализируя результаты исследования влияния добавок Al_2O_3 , ZnO и ВаО на свойства стекол системы $PbO - V_2O_5 - TeO_2 - SiO_2$, можно сделать вывод о том, что наиболее эффективна добавка оксида бария. Поэтому представляет интерес изучение его влияния на процесс кристаллизации опытных стекол.

Методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа и электронной микроскопии исследовался процесс кристаллизации высокосвинцовистого стекла, модифицированного оксидом бария (1,5—5,0%). Согласно данным дифференциально-термического анализа (рис. 2), кристаллическая фаза выделяется в области температур 673—693 К. Процесс кристаллизации протекает с малой скоростью, о чем свидетельствуют низкие, слегка размытые пики экзоэффекта.

Рентгенофазовый анализ подтверждает формирование при этих температурах силикатов свинца $Pb_3Si_2O_7$ (основное межплоскостное расстояние 0,315 нм) и Pb_2SiO_4 (0,311 нм), а также следов боратов свинца.

На рис. 3 приведены дифрактограммы опытных стекол, прошедших термообработку при температуре 693 К в течение 2 ч. Отмечено, что с ростом молярной доли ВаО повышается интенсивность дифракционных максимумов, свидетельствуя об увеличении выделяющегося си-

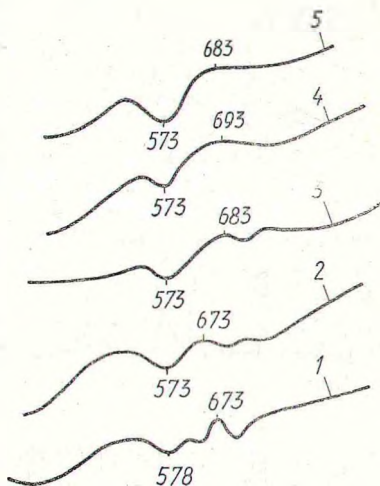


Рис. 2. Термограммы высокосвинцовистого стекла при различной молярной доле ВаО:
1—0%; 2—1,5%; 3—2,5%; 4—3,5%; 5—5%

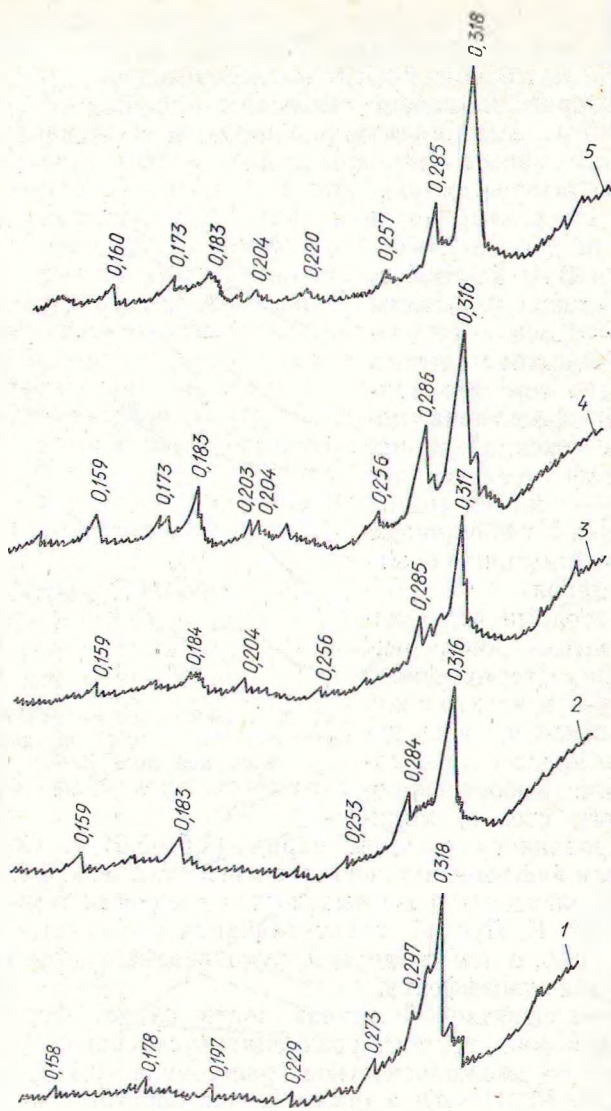


Рис. 3. Дифрактограммы термообработанного высоко-свинцовистого стекла при различной молярной доле BaO:

1—0%; 2—1,5%; 3—2,5%; 4—3,5%; 5—5%. Межплоскостные расстояния даны в нанометрах

ликата свинца, т. е. с повышением молярной доли ВаО фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяется, а только интенсифицируется выделение кристаллических фаз.

Стекла барийсодержащих систем обычно относятся к слабокристаллизующимся, что обусловлено присутствием катиона Ва²⁺, имеющего большой ионный радиус (0,138 нм) и увеличивающего устойчивость стеклообразного состояния [3, 4]. В отличие от силикатных стекол, где с введением ВаО снижается подвижность кремнекислородных комплексов и тормозится перестройка структуры, повышается устойчивость стеклообразного состояния, в свинцово-теллуридных стеклах ВаО является модификатором кристаллизации. С увеличением его молярной доли от 1,5 до 5,0% на электронно-микроскопических снимках наблюдается укрупнение кристаллов.

Таким образом, на основании изучения влияния модифицирующих добавок на физико-химические свойства стекол показано, что наиболее эффективна добавка 5% ВаО. Она позволяет улучшить характеристические параметры материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова Н. М., Рачковская Г. Е., Смолонская А. Г. Легкоплавкие стекла для фольговых резисторов // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1985.— Вып. 14.— С. 11—13.

2. Троян В. П., Оганесян Р. М., Костанян К. А. Влияние оксида алюминия на физико-химические свойства алюмобариевооборотных стекол // Армян. хим. журн.— 1980.— Т. 35, № 10.— С. 635—640.

3. Бобкова Н. М., Силич Л. М., Русак В. И. и др. Влияние различного соотношения RO на структуру и механические свойства стекло системы ВаО—MgO—Al₂O₃—TiO₂—SiO₂ // Стекло, ситаллы и силикатные материалы.— Минск, 1973.— Вып. 3.— С. 140—143.

4. Гласова М. П., Скрипко Г. Г., Дащинский Л. Г. и др. Исследование свойств и структурных особенностей бесщелочных алюмоборосиликатных стекол для микроэлектроники // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1985.— Вып. 14.— С. 36—40.

УДК 666.117.3

Н. Н. Ермоленко, А. М. Науменко, Е. Ф. Карпович

СИНТЕЗ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Диэлектрический материал, разработанный с использованием алюмоборосиликатной системы, можно применять при изготовлении полупроводниковых приборов