

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СТРУКТУРЫ  
КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Разработка новых диэлектрических материалов для покрытия металлических подложек обуславливает необходимость исследования свойств кристаллизующихся стекол, важной особенностью которых является возможность широкого изменения фазового состава, что позволяет изменять свойства материалов в заданном направлении. Вид фазы определяется химическим составом стекла, режимом термообработки и в зависимости от этих факторов может колебаться в широких пределах. На свойства кристаллизующихся стекол влияют состав и аморфная фаза, доля которой в стеклоцементе может достигать 50 %. Поэтому физико-химические характеристики стеклоцементов обусловлены составом и природой не только кристаллической, но и аморфной фазы.

Решение задачи получения стеклоцементов с требуемыми значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) может быть обеспечено за счет варьирования соотношения кристаллической и аморфной фаз, существенно различающихся по ТКЛР или имеющих близкие значения ТКЛР в заданном интервале. В стеклоцементе нежелательно наличие кварцевых фаз (кварц, тридимит, кристобалит), так как при многократных термообработках вследствие полиморфных превращений, сопровождающихся большими изменениями их объема, возможно появление трещин в пленках.

Для синтеза стеклоцементов с ТКЛР  $100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  представляет интерес система  $\text{RO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ( $\text{RO} = \text{BaO}, \text{CaO}$ ). Стекла данной системы кристаллизуются с выделением кристаллической фазы — цельзиана, имеющего низкий ТКЛР ( $24 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ), но за счет стеклофазы (особенно для составов, обогащенных  $\text{BaO}$ ) материал в целом может иметь достаточно высокий ТКЛР. Синтез стеклоцементов в цельзиановой системе целесообразен, так как эта система позволяет получить материалы с низким значением диэлектрической постоянной (для цельзиана оно равно 7).

С целью получения диэлектрических покрытий на металлических подложках нами исследовалась система  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , стеклообразование, кристаллизационная способность и некоторые физико-химические свойства которой были изучены ранее [1]. Разработаны также практические



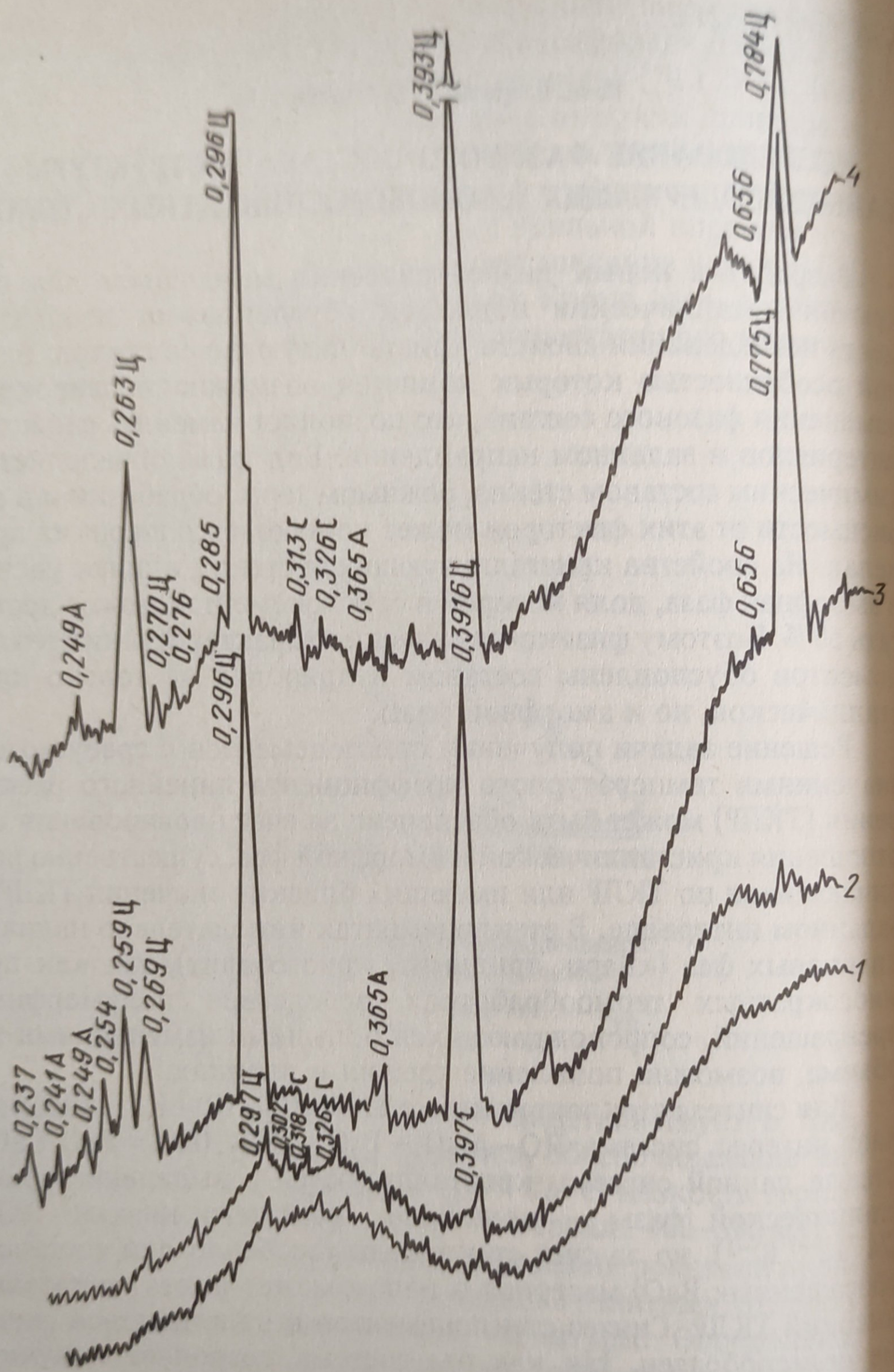


Рис. 1. Дифрактограммы оптимального стекла и продуктов его кристаллизации:

1 — исходное стекло; 2 — 750 °С; 3 — 800 °С; 4 — 900 °С.

А — анортит; С — силикаты бария; Ц —  $\alpha$ - и  $\beta$ -цельзиан



составы стекол с ТКЛР, равным  $(100+115) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$  для стальных подложек.

Для выяснения особенностей фазовых превращений под действием температуры была проведена термообработка пресованных порошков стекол оптимального состава. Продолжительность термообработки – 1 ч при максимальной температуре – была выбрана на основании технологии нанесения толсто-пленочных покрытий на стальную подложку.

Положение основных дифракционных максимумов на дифрактограммах исследованных порошков стекол (рис. 1) указывает на то, что основной кристаллической фазой, образующейся при термообработке стекол в температурном интервале  $800\text{--}900^\circ\text{C}$ , является  $\alpha$ - и  $\beta$ -цельзиан  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Рентгенографический анализ обнаруживает также небольшое количество силикатов бария  $\text{BaSiO}_3$ ,  $\text{BaSiO}_5$  и анортита  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . Высота и интенсивность основных пиков на дифрактограммах при  $900^\circ\text{C}$  свидетельствуют о значительной кристаллизации стекла в покрытиях.

Для выявления наиболее общих закономерностей структурных превращений изучаемых стекол при термообработке в интервале  $750\text{--}900^\circ\text{C}$  оптимальный состав стекла подвергали ИК-спектроскопическому исследованию. Метод ИК спектроскопии по сравнению с другими позволяет проследить за наиболее слабыми изменениями в структуре стекла. Изучение ИК спектров важно также с точки зрения установления характера структурных изменений при переходе от аморфного состояния к кристаллическому.

В ИК спектрах поглощения исходного и термообработанного оптимального стекла (рис. 2) присутствуют достаточно интенсивные полосы с максимумами при длине волны  $\nu$ , равной  $1130\text{--}1240$ ;  $870\text{--}1020$ ;  $650\text{--}730$ ;  $450\text{--}580 \text{ см}^{-1}$ . В результате экспериментального исследования исходного и прошедшего термообработку стекла установлено, что после термообработки в его структуре сохраняются в основном те группировки, какие были в исходном стекле. Наличие широкой полосы поглощения в высокочастотной области спектра  $1300\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $1370 \text{ см}^{-1}$  обусловлено колебаниями связей трехкоординированных атомов бора в комплексах из полимеризованных боратных группировок [2]. Слабая полоса поглощения при  $710\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которой не чувствительна к изменению состава, также характеризует [3] наличие в структуре стекол боратных группировок. На протяжении всего процесса термообработки ( $750\text{--}900^\circ\text{C}$ ) наблюдалась стабильность этой полосы разной интенсивности, свидетельствующая о том, что борокислородные группировки практически не участвуют



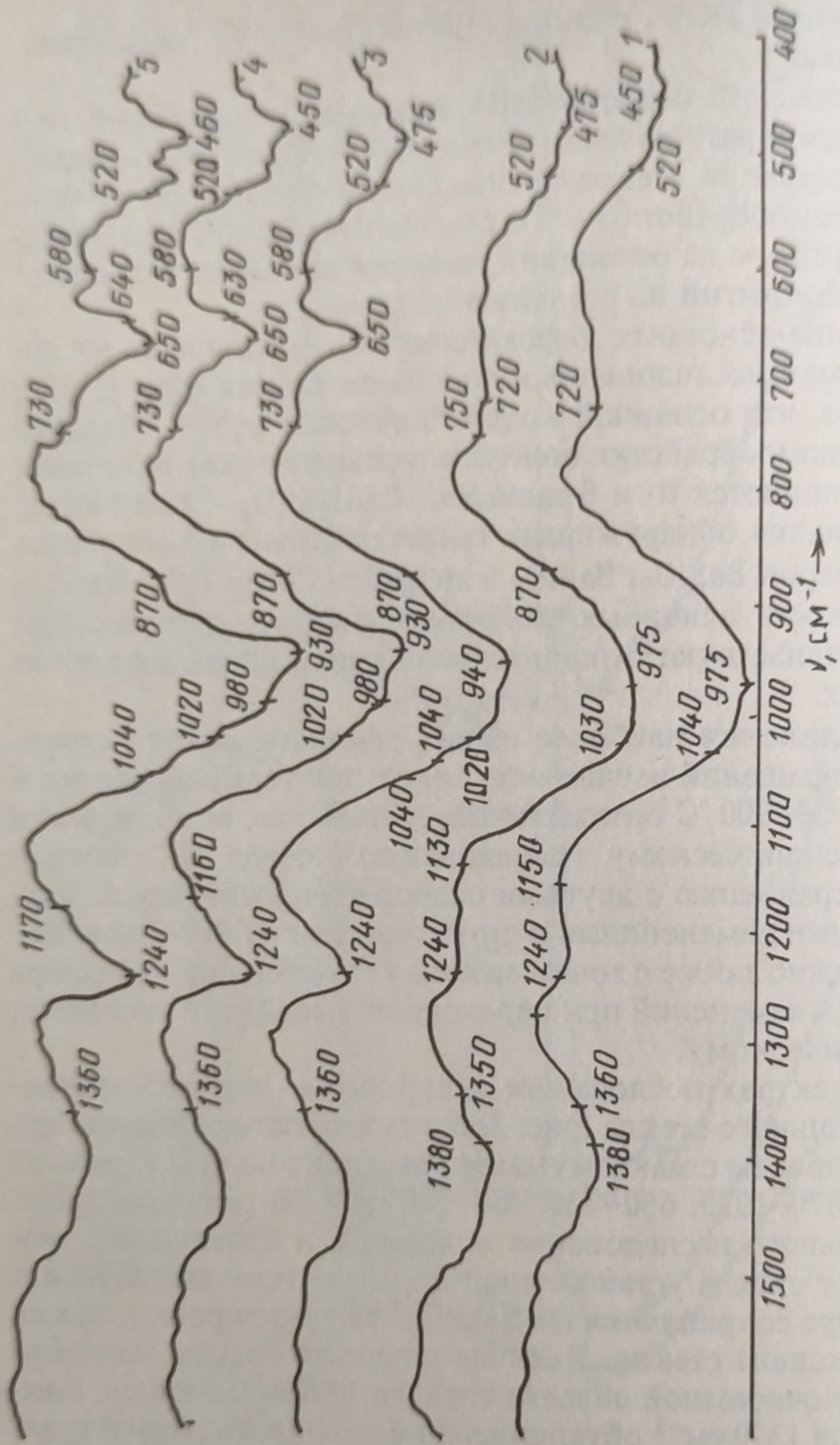


Рис. 2. ИК спектры оптимального стекла и продуктов его кристаллизации:  
 1 — исходное стекло; 2 — 750 °C; 3 — 800 °C; 4 — 850 °C; 5 — 900 °C



в процессе кристаллизации. Широкая полоса  $900-1100\text{ см}^{-1}$  с основным максимумом при  $975\text{ см}^{-1}$  и более слабым при  $930\text{ см}^{-1}$  может быть отнесена к валентным колебаниям кремнекислородных группировок. Наличие полос небольшой интенсивности при  $700-800\text{ см}^{-1}$  с максимумом поглощения при  $730-760\text{ см}^{-1}$  соответствует алюмокислородным тетраэдрам.

В интервале температур  $750-800\text{ }^\circ\text{C}$  появляются четкие полосы поглощения при  $500-600, 900-1050\text{ см}^{-1}$  — факт, указывающий на структурную подготовку стекла к последующей кристаллизации, что подтверждается рентгенофазовым анализом. При  $800-900\text{ }^\circ\text{C}$  в стеклах обнаруживаются существенные структурные изменения, происходит формирование кристаллических фаз, о чем говорят появление и усиление по интенсивности полос поглощения при  $1200-1300; 930-1050; 620-680; 450-580\text{ см}^{-1}$ . По данным авторов работы [4], максимумы поглощения в области  $1250$  и  $1030\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют об образовании  $\alpha$ - и  $\beta$ -цельзиана. Это подтверждается и рентгенофазовым анализом.

Таким образом, рентгенофазовый анализ и ИК-спектроскопическое исследование исходного стекла и продуктов его термообработки показали, что в процессе кристаллизации в стекле происходит ряд структурных изменений. В структуре термообработанного стекла сохраняются в основном те же структурные группировки, которые присутствуют в исходном стекле:  $[\text{BO}_3]$ ,  $[\text{AlO}_4]$ ,  $[\text{SiO}_4]$ . Формирующиеся в процессе термообработки стекла кристаллические фазы  $\alpha$ - и  $\beta$ -цельзиана позволяют получить надежное диэлектрическое покрытие по стали.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова Н. М., Егорова И. М., Скрипко Г. Г. Стеклообразование и некоторые физико-химические свойства стекол системы  $\text{CaO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  // Химия и хим. технология. — Мн., 1988. — Вып. 2. — С. 152–155.
2. Плюснина И. И. ИК спектры силикатов. — М., 1977. — С. 116–130.
3. Маркин Е. П. и др. Колебательные спектры и строение стеклообразующих окислов в кристаллическом и стеклообразном состояниях // Тр. Всесоюз. совещ. — М.; Л., 1960. — С. 207–213.
4. Planz I. E., Miller-Hesse // Berichte deutschen keramischen Gesellschaft. — 1963. — Bd 40, N 3. — S. 191.