

УДК 666.11.01.

Т.А. Ганишнюк, М.А. Шеретько, А.О. Милянч,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної та колоїдної хімії

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ СИСТЕМИ $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3$ ТА РЕЗИСТИВНИХ КОМПОЗИЦІЙ НА ЇХ ОСНОВІ

© Ганишнюк Т.А., Шеретько М.А., Милянч А.О., 2002

Визначені політерми в'язкості та густини синтезованих стекел системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3$  ( $R=Li, Na, K, Zn, Mn$ ). Резистивні композиції (скло+ $RuO_2$ ) досліджені методом високотемпературного ізотермічного центрифугування (ВІЦ) та рентгенофазовим аналізом. Виявлено існування фазових складових, які під дією відцентрових сил седиментують у різні частини ампули, показано характер зміни складу фаз  $RuO_2$  і  $Ru$  по довжині ампули.

**Polytherms of the viscosity and the density for synthesized glasses of the system  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3$  ( $R=Li, Na, K, Zn, Mn$ ) are defined. Resistive compositions (glass+ $RuO_2$ ) are investigated by means of high-temperature isothermal centrifugation (HTIS) and X-ray phase analysis. It's revealed the existence of phase components which separate in the different parts of the ampule because of acting centrifugal force. It's indicated character of the change in the phase composition  $RuO_2$  and  $Ru$  along the ampule.**

Товстоплівкові матеріали для виготовлення ланцюгів резисторів, елементів електронних пристроїв знаходять широке застосування в різних галузях виробництва: електронній, медичній, телекомунікацій та ін. В зв'язку з тим, що матеріали товстоплівкової технології є продуктами діелектрика, скла та провідної фази, вивчення фізико-хімічних властивостей складових є важливим для одержання композицій із заданими параметрами. Були синтезовані та досліджені стекла системи  $R_2O-RO-Al_2O_3-B_2O_3$  ( $R=Li, Na, K, Zn, Mn$ ) та резистивні композиції (скло +  $RuO_2$ ). Густина стекел визначали методом гідростатичного зважування (похибка вимірювання  $\pm 0,001$  г/см<sup>3</sup>). Для визначення в'язкості розплавів був використаний модернізований ротаційний віскозиметр типу ОРГРЕС. Вимірюючи в'язкість, піч розігрівали до температури 850 – 870 °С, при якій занурювали шпindel у розплав, витримували при цій температурі 30 – 40 хвилин і далі проводили вимірювання згідно з [9]. Рентгенофазовий аналіз проводили за методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2 застосуванням  $CuK\alpha$ -випромінювання і нікелевого фільтра.

Для синтезу стекел використовували оксиди алюмінію і цинку, карбонати літію, натрію, калію, і марганцю марки “хч” та борну кислоту марки “осч”. Висушені вихідні компоненти подрібнювали, зважували і ретельно перемішували до однорідного стану шихти. З метою уникнення селективного звітрювання компонентів, шихту попередньо спікали в печі протягом 2 – 4-х годин при температурі на 50 – 100 °С нижчій за температуру плавлення відповідного складу. У лабораторній печі з подрібненої спеченої шихти проводили синтез дослідних стекел при температурі 1300 °С. Склорозплав охолоджували відливкою на сталеву плиту, подрібнювали, перемішували і проводили повторний синтез,

витримуючи розплав до зникнення бульбашок і знову виливали на плиту. Перемішування забезпечувалося також барботуванням повітря через розплав за допомогою платинової трубочки. Варіння стекол з  $\text{RuO}_2$  проводили з тою відмінністю, що шихту при 200 – 300 °С витримували до 3-х годин і барботування повітрям проводили частіше. Одержані стекла зберігали в ексикаторі. Отже, при синтезі стекол особливу увагу було приділено точності виходу на заданий склад, як в [1].

У деяких роботах [2, 3] вказується на відсутність строгого адитивного зв'язку з хімічним складом властивостей бінарних і, більшим ступенем, полікомпонентних склоутворювальних систем, що визначається взаємодією компонентів, починаючи з взаємодії між частинками без утворення комплексів, з утворенням невизначених структурних груп змінного складу, і закінчуючи хімічною взаємодією з утворенням певних стійких або дисоційованих хімічних сполук (структурних груп). Існування в розплавах і стеклах комплексів типу  $\text{NaAlO}_2$ ,  $\text{NaBO}_2$  встановлено в [4, 5]. Такий погляд виявився плідним і для інтерпретації ліквідаційних явищ [6] і для розрахунку властивостей стекол [7]. Той факт, що певні хімічні сполуки адитивно роблять свій внесок у властивості стекол і зберігають свої властивості як парціальні в полікомпонентних складах, дозволяє вважати, що сполуки більше ніж оксиди відображають стан катіонів і кисню у склі [2]. Прямим підтвердженням цієї концепції є результати, отримані методом високотемпературного ізотермічного центрифугування (ВІЦ) [8]. Автори, центрифугуючи оксидні розплави стекол, зафіксували їх розділення в полі відцентрових сил на склади, які відповідають хімічним сполукам з конгруентним плавленням, що лежать найближче до вихідного складу. Використання такого підходу [2, 8] дало змогу визначити склад стекол з необхідними властивостями для резистивних композицій (табл. 1).

Таблиця 1

Склади та густини стекол системи  $\text{R}_2\text{O-RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 

| № скла | Склад вихідного скла, мас. % |                   |                  |      |       |                                |                               | d, г/см <sup>3</sup> |
|--------|------------------------------|-------------------|------------------|------|-------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------|
|        | Li <sub>2</sub> O            | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | ZnO  | MnO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                      |
| 1      | 1,58                         | 3,02              | 4,26             | 28,0 | –     | 3,0                            | 60,14                         | 2,6563               |
| 2      | –                            | 3,02              | 4,26             | 28,0 | 10,10 | 3,0                            | 51,62                         | 3,2192               |
| 3      | 1,58                         | 3,02              | –                | 28,0 | 10,10 | 3,0                            | 54,3                          | 2,9061               |
| 4      | –                            | 3,02              | 2,13             | 28,0 | 15,14 | 4,5                            | 47,21                         | 2,9911               |
| 5      | 0,79                         | 2,27              | 3,20             | 28,0 | 10,10 | 4,0                            | 51,64                         | 3,2268               |
| 6      | 0,79                         | 3,02              | –                | 28,0 | 15,14 | 3,0                            | 50,05                         | 3,0132               |
| 7      | 0,79                         | 1,51              | 2,13             | 28,0 | 15,14 | 4,0                            | 48,43                         | 3,0205               |

Для всіх синтезованих стекол визначали в'язкість при температурах 620 – 800 °С. Такий вибір температурного інтервалу визначення в'язкості зумовлений температурним режимом відпалу резистивних композицій. Отримані експериментальні залежності в'язкості стекол від температури зображені на рис. 1. Порівнюючи в'язкість при однаковій температурі для стекол системи  $\text{R}_2\text{O-RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  з різним складом, можна оцінити її вплив на час відпалу резистивних композицій (скло +  $\text{RuO}_2$ ).

До складу композиції, крім скла, входить провідна фаза  $\text{RuO}_2$ , яка значно відрізняється за густиною від діелектрика, тоді при відпалі може відбуватися седиментація частинок провідної фази, швидкість якої буде залежати від в'язкості розплаву скла. Для вивчення характеру розподілу фаз у резистивних композиціях було застосовано метод ВЦ.

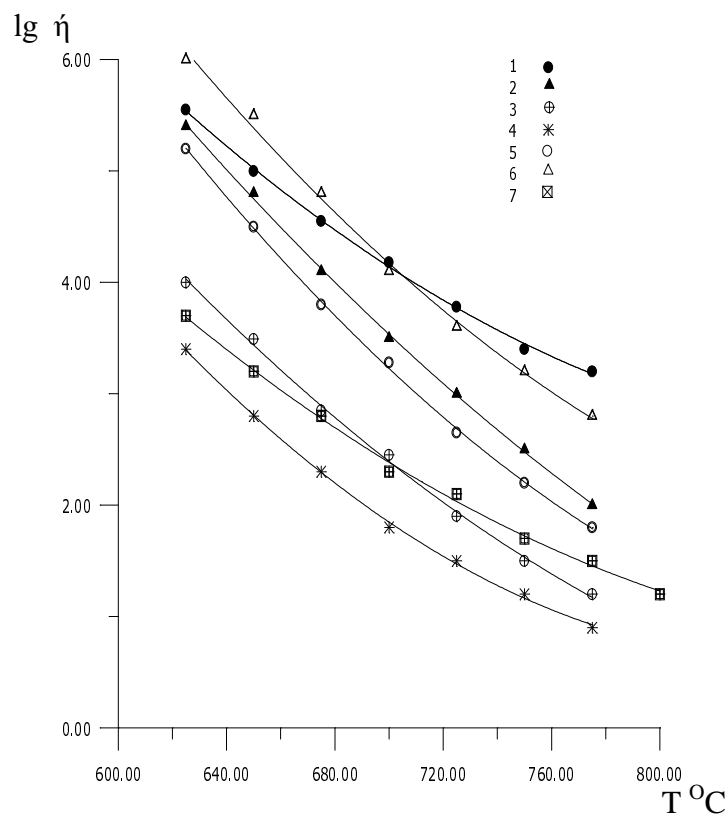


Рис. 1. Температурна залежність в'язкості стекол системи  $\text{R}_2\text{O-RO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (номер кривої відповідає номеру скла у табл. 1).

Ізотермічне центрифугування резистивних композицій проводили на установці, сконструйованій на основі центрифуги ЦЛС-31М [10]. Дослідження проводили при 2000 об/хв, що відповідає величині поля відцентрових сил в 550 разів більше за силу земного тяжіння, температурі 870 – 950 °С упродовж 1,5 – 2 годин. Попередньо подрібнене скло разом з  $\text{RuO}_2$  засипали в ампулу і ущільнювали при 1000 об/хв. Ампулу з композицією поміщали у піч центрифуги, розігрівали до заданої температури і центрифугували. Для попередження можливого спучування розплаву центрифугування починали при 700 °С. Після необхідного часу центрифугування нагрів вимикали і охолодження проводили при тих же обертах ротора. Швидкість охолодження становила 80 – 100 град/хв. Температуру контролювали хромель-алюмелевою термопарою. Після охолодження з ампули вилучали зразок, розрізали його і проводили рентенофазовий аналіз різних об'ємів зразка.

Дифрактограми знімали із взірців завдовжки 50 мм, розрізаних вздовж осі в 4-х точках. На всіх дифрактограмах, що отримані з відцентрифугованих взірців при різних температурах (рис. 2, а, б), спостерігається різниця у складі фаз у верхніх, розташованих ближче до осі обертання ротора центрифуги, і нижніх, розташованих далі від осі обертання ротора центрифуги об'ємах скла. При аналізі дифрактограм виявилось, що верхні об'єми збагачені  $\text{RuO}_2$ , а в нижніх об'ємах сконцентрований Ru. Порівнюючи дифрактограми

резистивної композиції при різному часі центрифугування (рис.2, а і рис. 2, б), видно, що характер розподілу фаз не змінюється і з збільшенням часу центрифугування від однієї до двох годин.

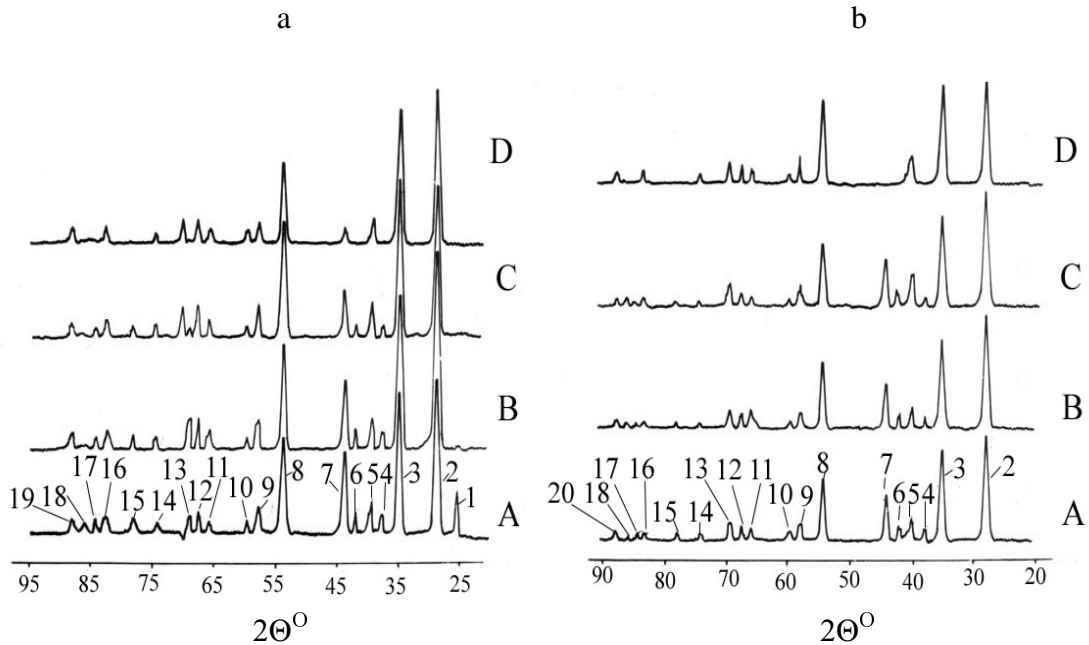


Рис. 2. Дифрактограми резистивної композиції після центрифугування  
а – 60 хв при 920 °С; б – 120 хв при 900 °С  
(А – нижні об'єми; В, С – середні об'єми; D – верхні об'єми)

В табл. 2 подані міжплощинні віддалі для RuO<sub>2</sub> і Ru. Номери піків у таблиці відповідають номерам, зображених на рис. 2, а, б.

Таблиця 2

#### Міжплощинні віддалі для RuO<sub>2</sub> і Ru

| № п/п | 2θ°   | d/n  | Фаза             | № п/п | 2θ°   | d/n  | Фаза             |
|-------|-------|------|------------------|-------|-------|------|------------------|
| 1     | 25,50 | 3,48 | RuO <sub>2</sub> | 11    | 65,74 | 1,42 | RuO <sub>2</sub> |
| 2     | 28,00 | 3,18 | RuO <sub>2</sub> | 12    | 67,20 | 1,39 | RuO <sub>2</sub> |
| 3     | 35,12 | 2,55 | RuO <sub>2</sub> | 13    | 69,66 | 1,35 | RuO <sub>2</sub> |
| 4     | 38,43 | 2,34 | Ru               | 14    | 74,36 | 1,27 | RuO <sub>2</sub> |
| 5     | 40,00 | 2,25 | RuO <sub>2</sub> | 15    | 78,40 | 1,22 | Ru               |
| 6     | 42,20 | 2,14 | Ru               | 16    | 83,54 | 1,15 | RuO <sub>2</sub> |
| 7     | 44,00 | 2,06 | Ru               | 17    | 84,72 | 1,14 | Ru               |
| 8     | 54,44 | 1,68 | RuO <sub>2</sub> | 18    | 85,92 | 1,13 | Ru               |
| 9     | 58,20 | 1,59 | RuO <sub>2</sub> | 19    | 86,68 | 1,12 | RuO <sub>2</sub> |
| 10    | 59,66 | 1,55 | RuO <sub>2</sub> | 20    | 88,00 | 1,10 | RuO <sub>2</sub> |

Зміна складу фаз за довжиною ампули після центрифугування резистивної композиції на основі аналізу дифрактограм подана на рис. 3.

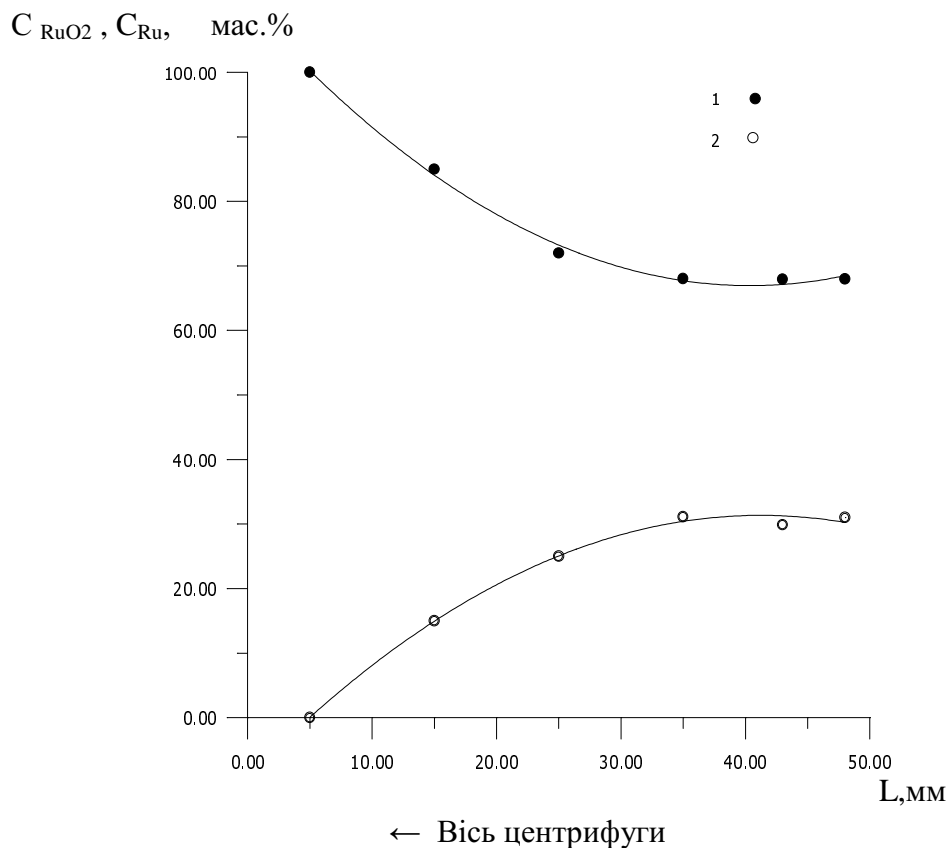


Рис. 3. Зміна вмісту фаз за довжиною ампули після центрифугування резистивної композиції: 1 – RuO<sub>2</sub>, 2 – Ru

Отже, використовуючи для розрахунку складу стекел той факт, що певні хімічні сполуки адитивно роблять свій внесок у властивості стекел, застосовуючи метод ВЩ з подальшим рентгенофазовим аналізом відцентрифугованих взірців для дослідження резистивних композицій (скло + RuO<sub>2</sub>), виявлено існування фазових складових, які під дією відцентрових сил седиментують у різні частини ампули. Показано характер зміни складу фаз RuO<sub>2</sub> і Ru за довжиною ампули. Для синтезованих стекел системи R<sub>2</sub>O-RO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що є важливою складовою резистивних композицій, визначені густини та політерми в'язкості.

1. Лисененков А.А. Исследование взаимодействия между CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в присутствии кремнезема // *Физика и химия стекла*. – 1981. – Т.7. – №2. – С.233 – 239. 2. Лисененков А.А. Представление состава стекла в определенных химических соединениях // *Физика и химия стекла*. – 1978. – Т.4. – №4. – С.395 – 404. 3. Яхинд А.К. Расчет оптических постоянных стекел с взаимным замещением компонентов // *Физика и химия стекла*. – 1987. – Т.13. – №6. – С.886 – 893. 4. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние. – В кн.: *Химия твердого тела*. – Л. – 1965. – С. 9 – 63. 5. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц Е.А., Роскова Г.П., Филипович В.Н. Явления ликвации в стеклах. – Л. – 1974. – 219с. 6. Варшал Б.Г., Мазурин О.В. О роли комплексов в окисных стеклообразующих расплавах // *Физика и химия стекла*. – 1975. – Т.1. – Вып.1. – С.80 – 86. 7. Мюллер Р.Л. Опыт нахождения структурно-химической зависимости коэффициента преломления стекел // *ЖПХ*. – 1963. – Т.36. – №10. – С.2454 – 2463. 8. Езиков В.И., Шеретько Н.А., Чучмарев С.К. Применение центрифугирования для изучения седиментационной устойчивости окисных расплавов // *Фурнал физической химии*. –

1983. – Т.57. – №1. – С.249 – 250. 9. Павлушкин Н.М., Сентюрин Г.Г., Ходаковская Р.Я. *Практикум по технологии стекла и смаллов.* – М., – 1970. – 512с. 10. Mylyanuch A.O., Sheredko M.A., Melnyk S.K. *Study of glass structures and crystalline phases in the PbO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system // J.Anal.At.Spectrom.* – 1999. – Vol.14. – №3. – P.513 – 521.

УДК 541.11

Г.В. Мельник, В.В. Сергеев, С.І. Герасимчук, В.М. Дібрівний  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра фізичної і колоїдної хімії

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ БІНАРНОЇ СИСТЕМИ ГЕПТАН-3-МЕТИЛ-3-ТРЕТ.ГЕКСИЛПЕРОКСИ-1- ТРИМЕТИЛСИЛІЛ-1-БУТИН

© Мельник Г.В., Сергеев В.В., Герасимчук С.І., Дібрівний В.М., 2002

**На основі коефіцієнтів активності компонентів бінарної системи, яка містила кремнійвмісний ацетиленовий пероксид, розраховано надлишкові термодинамічні характеристики: ентальпії, ентропії та енергії Гіббса.**

**On the base of activity coefficients of binary system components with silicon containing acetylene peroxide excess thermodynamic properties (enthalpies, entropies and Gibbs energies) have been determined.**

Для характеристики термодинамічних властивостей реальних розчинів використовують надлишкові термодинамічні функції, які є різницею між функціями змішування даного розчину та ідеального. Серед цих функцій найбільше значення мають надлишкова енергія Гіббса та надлишкова ентальпія, котрі безпосередньо пов'язані з коефіцієнтами активності компонентів:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln \gamma_i \quad (1)$$

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^n x_i \left( \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial T} \right)_{P, x_1, \dots, x_{k-1}} \quad (2)$$

Значення і знак  $G^E$  визначають характер й ступінь відхилення властивостей розчину від ідеальності, а  $H^E$  безпосередньо пов'язана з енергіями міжмолекулярних взаємодій у рідкій фазі [1].

Існуючий рівень знань про міжмолекулярні взаємодії в розчині і стан статистичної теорії розчинів не дають змоги проводити задовільні розрахунки надлишкових термодинамічних функцій лише на базі молекулярних даних. Тому основним джерелом інформації про надлишкові термодинамічні функції розчинів залишається експеримент.

Відомо, що прямими експериментальними методами можна визначити лише дві надлишкові термодинамічні функції – надлишкову ентальпію (калориметрія) та надлишковий об'єм (дилатометрія). Тому останнім часом зросла кількість робіт, де