

---

---

## СОСТАВЫ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СОВМЕСТИМОСТЬ СВИНЦОВОБОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ С ОКСИДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ РУТЕНИЯ(IV)

© 2021 г. Н. С. Лозинский<sup>1, \*</sup>, А. Н. Лопанов<sup>2</sup>, Я. А. Мороз<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко,  
ул. Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114 Украина*

<sup>2</sup>*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,  
ул. Костюкова, 46, Белгород, 308012 Россия*

*\*e-mail: lozinsky58@mail.ru*

Поступила в редакцию 15.07.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Систематизированы сведения по проблеме совместимости свинцовоборосиликатных стекол различного состава и оксидных соединений рутения(IV). Дано обоснование фактам протекающих между ними химических процессов с позиций теории кислотно-основного взаимодействия. Информативными показателями, определяющими направление такого взаимодействия, являются кислотность, ионный потенциал или орбитальная электроотрицательность компонентов, входящих в состав композиционных материалов. Установленные закономерности будут полезны для выбора состава стекол, не содержащих свинец и кадмий, при разработке новых рутениевых резисторов и рутенийсодержащих материалов.

**Ключевые слова:** свинцовоборосиликатные стекла, соединения рутения(IV), химическое взаимодействие, кислотно-основные свойства

DOI: 10.31857/S0132665121020086

### ВВЕДЕНИЕ

Согласно требованиям технического регламента ЕАЭС 037/2016 “Об ограничении применения опасных веществ в изделиях электротехники и радиоэлектроники”, вступившего в силу с 01.03.2018, вводится запрет на использование соединений свинца и кадмия для изготовления изделий электротехники и радиоэлектроники и в том числе толстопленочных резисторов (ТПР).

Однако, ограничивая применение таких материалов, было бы неразумным и иррациональным отказываться от накопленных при их разработке опыта и знаний, в том числе о свойствах постоянных связующих (ПС) ТПР – свинцовоборосиликатных стекол, их совместимости (химической инертности) с соединениями рутения(IV). Целесообразно систематизировать и проанализировать эти сведения для эффективного их применения при разработке новых толстопленочных материалов [1].

Цель данной работы – систематизация сведений по вопросам совместимости свинцовоборосиликатных стекол и оксидных соединений рутения(IV) различного состава и обоснование протекающих между ними процессов с позиций теории кислотно-основного взаимодействия.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Легирование свинцовоборосиликатных стекол оксидными соединениями рутения(IV).** Свинцовоборосиликатные стекла имеют плотность, препятствующую седиментации рутениевых токопроводящих фаз (ТПФ); температуру размягчения на 200–500°C ниже пиковой температуры вжигания паст [1] и ТКЛР, согласующийся с ТКЛР диэлектрических подложек для ТПР, применяемых в электронной отрасли.

В работах [1–6] приведены сведения о плотности, температуре начала деформации и термическом коэффициенте линейного расширения, а также температуре кристаллизации (если кристаллизуется), поверхностном натяжении и вязкости стекол, выбранных в качестве постоянных связующих (ПС). Влияние этих свойств стекол на параметры ТПР хорошо изучено [7, 8].

Свинцовоборосиликатные стекла не всегда однородны. Так, в системе PbO–SiO<sub>2</sub> при термообработке образуются кристаллиты  $p\text{PbO} \cdot q\text{SiO}_2$  с различными значениями  $p$  и  $q$ , которые варьируются в диапазоне от 1 до 4, а также богатые свинцом стеклянные кластеры из-за несмешиваемости стекла [2, 3]. Помимо этого, в матрице таких стекол доказано как образование кристаллов кристобалита, тридимита, так и консервация реликтов кварца. При этом размеры кристаллов варьируются в пределах от 10 до 100 Å [2]. В системе PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> с высоким содержанием свинца при температурах около 600–700°C возможна кристаллизация силикатов свинца PbSiO<sub>3</sub> и Pb<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, а также анортита свинца (Ca, PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> или PbAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) при добавлении CaO и/или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в рецептуру стекла, например, состава PbO : SiO<sub>2</sub> : B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 50 : 35 : 7 : 4, или за счет диффузии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из материала подложки [4].

Свинцовоборосиликатные стекла легируются оксидными соединениями рутения(IV) в результате растворения (диффузии) рутения в них [3, 5]. Данные этих работ свидетельствуют о том, что растворимость рутения в большинстве стекол, как правило, чрезвычайно низкая – 10 ppm (0.001 мас. %) и менее (ppm – 1 часть на 1 миллион частей по массе). По другим сведениям она выше – до 25 ppm [6] или даже 5.9 и 6.2 мас. % при максимальных температурах обработки 800 и 900°C соответственно [7]. Утверждается, что замена SiO<sub>2</sub> в составе стекла большим количеством добавок Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> увеличивает растворимость рутения, благодаря уменьшению их вязкости при таком изменении состава [3]. Противоречат этому утверждению данные работ [2, 8], в которых показано, что растворимость RuO<sub>2</sub> увеличивается с ростом содержания PbO в составе стекла и его основности, а замещение B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на SiO<sub>2</sub> или PbO на BaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, TeO<sub>2</sub>, наоборот, уменьшает его растворимость. При этом растворимость RuO<sub>2</sub> в расплаве стекла, по утверждению авторов работы [9], экспоненциально возрастает с ростом температуры термообработки, а по данным работы [10] такое воздействие ведет к снижению содержания Ru, растворенного в стекле.

Граница раздела частица RuO<sub>2</sub> (или Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)–стекло представляет собой область диффузии рутения, в которой предполагается сосуществование ионов рутения в различных степенях окисления. Соотношение ионов с различной степенью окисления оценивается, как мас. %: 18 (Ru<sup>0</sup>), 46 (Ru<sup>3+</sup>), 36 (Ru<sup>4+</sup>) и 6 (Ru<sup>6+</sup>) со значением ошибки расчета 5.1% [11]. Авторы работы [12] отрицают существенное изменение состава стекла (марка Т-33) вследствие растворения RuO<sub>2</sub>, тогда как авторы работы [13] предполагают возможным частичное растворение RuO<sub>2</sub> в свинцово-боратном расплаве с его последующим сохранением в составе стеклофазы. Одним из структурных отличий стеклофазы последних стекол, свободных от влияния RuO<sub>2</sub> или рутенитов, является более высокая доля атомов бора, имеющих тетраэдрическую координацию, от их общего количества [13].

Растворимость в свинцовоборосиликатных стеклах, кроме состава и температуры, зависит от размера частиц ТПФ. В работе [9] показано, что для частиц  $\text{RuO}_2$  с радиусом  $r = 500$  нм в стекле Р0 при  $700^\circ\text{C}$  она составляет 7.03 ppm, а для частиц с  $r = 4.3$  нм – 8.75 ppm. Параллельно с процессом растворения наблюдается укрупнение нерастворившихся частиц  $\text{RuO}_2$ , с изменением их исходной морфологии, в результате осаждения растворенного рутения из стекла, но не за счет его диффузии в месте контакта частиц ТПФ, а также образование наноразмерных кластеров  $\text{RuO}_2$  в объеме стеклянной матрицы [4, 8]. При протекании этих процессов, растворимость  $\text{RuO}_2$  в стекле, то есть концентрация рутения в стекле, является критическим фактором [8, 14].

В общем случае процесс растворения/осаждения  $\text{RuO}_2$  описывают уравнением (1):

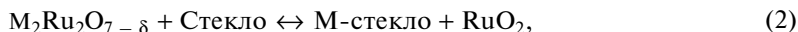


где: [p] – фаза со структурой рутила; [c] – стелофаза.

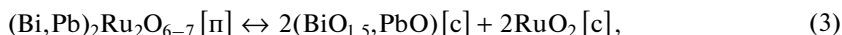
Помимо растворимости,  $\text{RuO}_2$  способствует кристаллизации силикатов свинца из расплавов стекол системы  $\text{PbO-SiO}_2$  [12].

Интерпретация поведения рутениевых пирохлоров ( $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $(\text{Pb,Bi})_2\text{Ru}_2\text{O}_{6.5}$ ,  $(\text{Bi,Gd})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Bi}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Ru}_2\text{O}_x$ ,  $x = 0-1$ ) по отношению к ПС несколько отличается от процесса растворения  $\text{RuO}_2$  при вжигании резистивных паст.

Существует мнение, что перечисленные пирохлоры, имея составляющие ( $\text{PbO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), которые образуют стекла с классическими стеклообразователями ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) и легко растворяются во многих стеклах, сами растворяются в ПС согласно схемам, представленным в виде уравнений (2), (3) [1]:



где  $\text{M} = \text{Pb, Bi, Gd}$ , а  $\delta = 0-1$  и



где: [п] – фаза со структурой пирохлора.

Предполагается, что растворенные ионы рутения принимают форму кластеров размером менее 1 нм в стеклах с низким содержанием свинца и имеют тенденцию конденсироваться в кристаллиты  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  в стеклах с высоким содержанием свинца. Типичное расстояние между кластерами Ru в стеклах с низким содержанием свинца составляет 2–4 нм [3].

Сами же токопроводящие фазы, частицы рутената свинца или висмута, увеличиваются в размерах с увеличением времени и температуры вжигания [15].

**Химическое взаимодействие свинцовоборосиликатных стекол и их компонентов с оксидными соединениями рутения (IV).** Как известно, в ПС рутениевых ТПР могут присутствовать следующие оксиды  $\text{Э}_n\text{O}_m$ :  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [12, 16]. Сведения о тройных системах  $\text{Э}_n\text{O}_m-\text{RuO}_2$ –стеклообразующий оксид ( $\text{SiO}_2$  или  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) содержатся в работах [4, 12, 13, 17–22], среди которых наибольший интерес представляют системы  $\text{PbO-RuO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{PbO-RuO}_2-\text{SiO}_2$  (табл. 1).

В системе  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3-\text{RuO}_2$  при вжигании протекает взаимодействие с образованием при низких температурах ( $650^\circ\text{C}$  и менее) соединения  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ , из которого при более высоких температурах вытесняется диоксид рутения. В образцах, обожженных при  $1200^\circ\text{C}$ ,  $\text{RuO}_2$  – единственная или доминирующая кристаллическая фаза [13].

Фазовый состав резисторов на основе ПС состава  $2\text{PbO-SiO}_2$  и  $1.5\text{PbO-SiO}_2$  представлен кристаллической фазой со структурой пирохлора –  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  и оксидом свинца желтой (ж) модификации (табл. 2) [16, 23]. Характерно, что последний обнаружен в образцах всех серий. В составе пленок, ПС которых характеризуется отношением

**Таблица 1.** Сведения о фазовом составе образцов, содержащих оксидные соединения рутения(IV), до и после термообработки

№ п/п	Фазовый состав образцов		Условия термообработки		Лите- ратура
	до термообработки	после термообработки	температура, °С	время, ч	
Система PbO–SiO <sub>2</sub> –RuO <sub>2</sub>					
1	RuO <sub>2</sub> + 2PbO + SiO <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + PbSiO <sub>3</sub>	700	5	[18, 19]
	3RuO <sub>2</sub> + 5PbO + 2SiO <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + PbSiO <sub>3</sub>			
	7RuO <sub>2</sub> + 10PbO + 3SiO <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + PbSiO <sub>3</sub>			
	RuO <sub>2</sub> + PbO + SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + PbSiO <sub>3</sub>			
	RuO <sub>2</sub> + PbO + 2SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + PbSiO <sub>3</sub>			
	2RuO <sub>2</sub> + 2PbO + SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + PbSiO <sub>3</sub> + Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
	RuO <sub>2</sub> + PbO + 2SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + SiO <sub>2</sub>			
Система CaO–SiO <sub>2</sub> –RuO <sub>2</sub> (термодинамический расчет)					
2	CaRuO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + CaSiO <sub>3</sub>	600–1300	–	[17]
	CaRuO <sub>3</sub> + 2CaSiO <sub>3</sub>	RuO <sub>2</sub> + Ca <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>			
	RuO <sub>2</sub> + 2Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	CaRuO <sub>3</sub> + Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	675 < и > 955		
	Ca <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Ca <sub>3</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2CaRuO <sub>3</sub> + 2Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	600–1300		
Система CaO–SiO <sub>2</sub> –RuO <sub>2</sub>					
3	CaRuO <sub>3</sub> + CaSiO <sub>3</sub>	CaRuO <sub>3</sub> + CaSiO <sub>3</sub>	950	6	[20]
	CaRuO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub>	CaRuO <sub>3</sub> + SiO <sub>2</sub> + RuO <sub>2</sub>			
Система Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –SiO <sub>2</sub> –RuO <sub>2</sub>					
4	6Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2RuO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> *	750	–	[21]
	7Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 3RuO <sub>2</sub> + 3SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Bi <sub>12</sub> SiO <sub>20</sub> + Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			
	3Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2RuO <sub>2</sub> + 3SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2 RuO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> + RuO <sub>2</sub> + Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			
	2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4RuO <sub>2</sub> + 3SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			
	5Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 22RuO <sub>2</sub> + 8SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub>			
	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 2RuO <sub>2</sub> + 4SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> + SiO <sub>2</sub>			
	2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 4RuO <sub>2</sub> + 4SiO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> + Bi <sub>4</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>12</sub> + SiO <sub>2</sub>			
ZnO–SiO <sub>2</sub> –RuO <sub>2</sub>					
5	2 RuO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> + 2 ZnO	RuO <sub>2</sub> + Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	1000	5	[22]
	7 RuO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> + 2 ZnO	RuO <sub>2</sub> + Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>			
	5 RuO <sub>2</sub> + 3 SiO <sub>2</sub> + 12 ZnO	RuO <sub>2</sub> + Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + ZnO			
	RuO <sub>2</sub> + 2 SiO <sub>2</sub> + ZnO	RuO <sub>2</sub> + Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> + SiO <sub>2</sub>			

\* – (γ фаза).

PbO : SiO<sub>2</sub> от 1 : 1 и до 1 : 2.5, присутствует, кроме перечисленных выше, фаза со структурой рутила – RuO<sub>2</sub>. Значения RIR (отношение интенсивностей рефлексов отражения (222) Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и (110) RuO<sub>2</sub>, т.е.  $I_{\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6}^{(222)} / I_{\text{RuO}_2}^{(110)}$ ) показывают, что в ряду образцов с возрастанием количества SiO<sub>2</sub> в ПС содержание RuO<sub>2</sub> увеличивается, а Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> – уменьшается [12, 23, 24, 26] (табл. 2, 3).

**Таблица 2.** Фазовый состав образцов, содержащих оксидные соединения рутения(IV) и стекла различного состава

№ п/п, марка стекла	Состав исходного стекла, мол. %			Фазовый состав образцов после термообработки	Условия термообработки		Литера- тура
	PbO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		температура, °C	время, ч	
Система RuO <sub>2</sub> -PbO-SiO <sub>2</sub>							
1	11.7	88.3	—	RuO <sub>2</sub>	850	0.25	[16]
	51.8	48.2	—	RuO <sub>2</sub>			
	70.8	29.2	—	RIR = 4.0			
	46.0	54.0	—	RIR = 1.1			
Система Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6,5-x</sub> PbO-(1-x)SiO <sub>2-y</sub> PbO-(1-y)SiO <sub>2</sub>							
2a	66.7	33.3	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , PbO	850	0.25	[23]
	60.0	40.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , PbO			
	50.0	50.0	—	RIR = 24.1, PbO			
	40.0	60.0	—	RIR = 46.9, PbO			
	33.3	66.7	—	RIR = 17.4, PbO			
2b	28.6	71.4	—	RIR = 16.6, PbO	850	0.25	[23]
	60.0	40.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , PbO			
	50.0	50.0	—	RIR = 18.1, PbO			
2c	40.0	60.0	—	RIR = 19.1, PbO	850	0.25	[23]
	40.0	60.0	—	RuO <sub>2</sub> , PbO			
	33.3	66.7	—	RuO <sub>2</sub> , PbO			
2c	28.6	71.4	—	RIR = 11.7, PbO	850	0.25	[23]
	40.0	60.0	—	RuO <sub>2</sub> , PbO			
	33.3	66.7	—	RuO <sub>2</sub> , PbO			
	28.6	71.4	—	RIR = 11.7, PbO			
Система Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> -PbO-SiO <sub>2</sub> -B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							
СМ-1	69.0	28.5	2.5	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	850	0.25	[16]
СМ-2	65.7	27.1	7.2	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
СМ-3	62.5	25.8	11.7	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
СМ-4	55.3	22.8	21.9	RIR = 5.2			
СМ-5	54.0	22.3	23.7	RIR = 3.3			
СМ-6	52.7	21.7	25.6	RIR = 1.7			
СМ-7	51.4	21.2	27.4	RIR = 1.6			
СМ-8	49.0	20.2	30.8	RIR = 0.5			
СМ-9	46.7	19.3	34.0	RuO <sub>2</sub>			
СМ-10	43.4	17.9	38.7	RuO <sub>2</sub>			
СМ-11	34.0	14.0	52.0	RuO <sub>2</sub>			

a – смесь стекол 2PbO · SiO<sub>2</sub> и PbO · 2.5SiO<sub>2</sub>; b – смесь стекол 2PbO · SiO<sub>2</sub> и PbO · 1.5SiO<sub>2</sub>; c – смесь стекол PbO · SiO<sub>2</sub> и PbO · 2.5SiO<sub>2</sub>.

Сведения о фазовом составе резисторов на основе оксидных соединений рутения(IV) и свинцовоборосиликатных стекол систематизированы в табл. 4 [2–5, 8, 12–14, 16, 23, 27–37].

Из данных табл. 4 следует, что рутенит свинца не стабилен в присутствии богатого диоксидом кремния стекла (мольное отношение SiO<sub>2</sub>/PbO составляет от 2 до 2.5 или при соотношении оксидов щелочного и кислотного характера около 0.5) [18, 19]; разложение рутенита свинца до RuO<sub>2</sub> наблюдается при температурах вжигания от 800 до

**Таблица 3.** Исходный состав неорганической композиции резистивных паст, условия их термообработки и фракционный состав полученных толсто пленочных резисторов

№ п/п	Состав исходного образца, мол. %				Фазовый состав образцов после термообработки	Условия термообработки		Литература
	PbO	RuO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		температура, °C	время, ч	
Система Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub> -mPbO · nB <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
1*а	4.45	4.45	—	91.10	RuO <sub>2</sub>	850	0.17	[24]
	8.69	8.69	—	82.62				
	14.05	14.05	—	71.90				
1b	23.70	6.17	—	70.12	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> , RuO <sub>2</sub> (сл.)			
	26.99	11.63	—	61.38				
	30.80	18.02	—	51.18				
1c	31.15	12.30	—	56.54				
	28.29	6.58	—	65.13				
	34.44	18.87	—	46.69				
1d	50.00	8.52	—	41.48				
	50.00	15.34	—	34.66				
	50.00	22.55	—	27.45				
1e	31.18	12.96	—	51.86	RuO <sub>2</sub>			
	32.80	6.98	—	60.22				
	37.88	19.69	—	42.44				
1f	42.84	14.19	—	42.97				
	41.56	7.77	—	50.67				
	44.24	21.19	—	34.56				
1g	73.50	10.63	—	15.87	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> (сл.), RuO <sub>2</sub>			
1g	68.97	18.39	—	12.64	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7-x</sub> (сл.), RuO <sub>2</sub>			
	66.25	23.85	—	9.90				
1h	7.97	33.00	—	59.03	RuO <sub>2</sub>			
	15.80	30.19	—	54.01				
	21.06	28.31	—	50.63				
Система PbO-SiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub>								
2	43.0	14.0	43.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub> + PbSiO <sub>3</sub>	800**	24	[12]
	33.3	33.3	33.4	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub> + PbSiO <sub>3</sub>			
	20.0	60.0	20.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub> + PbSiO <sub>3</sub>			
	60.0	10.0	30.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + T-PbSiO <sub>4</sub> (сл.)			
	50.0	25.0	25.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + PbSiO <sub>3</sub>			
	40.0	40.0	20.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub>			
	33.3	50.0	16.7	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub>			
	75.0	6.3	18.7	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (сл.) + T-PbSiO <sub>4</sub>			
	66.7	16.6	16.7	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + T-PbSiO <sub>4</sub>			
	50.0	13.3	36.7	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			
	44.0	44.0	12.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub> (сл.)			
	46.0	46.0	8.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub> (сл.)			
	28.5	28.5	43.0	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (сл.) + RuO <sub>2</sub>			
Система PbO-SiO <sub>2</sub> -RuO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaO								
3	35.08	4.59	53.95	a	RuO <sub>2</sub>	1000		[26]
					Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub>	900		
	37.99	9.80	46.68	b	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + RuO <sub>2</sub>			

\* Исходные материалы, использованные для изготовления образца: а – Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>; б – Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и 10PbO · 90B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; с – Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и 25PbO · 75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; д – Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x</sub> и 30PbO · 70B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; е – Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и 40PbO · 60B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; ф – Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и 50PbO · 50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; г – Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и 80PbO · 20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; h – RuO<sub>2</sub> и 25PbO · 75B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\* При температуре выше 1000°C присутствует единственная кристаллическая фаза RuO<sub>2</sub>.

а – дополнительно содержит, мол. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4.20; CaO – 2.18.

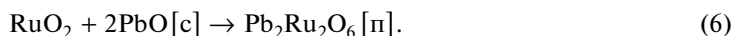
б – дополнительно содержит, мол. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3.20; CaO – 2.33.

1000°C [4, 5, 33]. При этом соблюдается общая тенденция: если содержание в стекле PbO снижается, а V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> растёт, то увеличивается количество продукта взаимодействия – RuO<sub>2</sub>. Исключение составляют стекла с очень большим содержанием SiO<sub>2</sub>, когда содержание PbO не превышает 10 мол. % [4]. Предполагается, что в последнем случае на процессы трансформации ТПФ сильное влияние оказывает кинетика переходов, которая запаздывает из-за короткой изотермической выдержки при высокой вязкости ПС и низкой диффузионной способности ионов Ru<sup>4+</sup> и Pb<sup>2+</sup> [4].

Трансформация Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> в RuO<sub>2</sub> протекает следующим образом: сначала Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> разрушается, а потом RuO<sub>2</sub> кристаллизуется в различных местах зарождения в виде тонких пластинок в стекле согласно схеме (4) [34, 37]:



Когда мольное отношение SiO<sub>2</sub>/PbO меньше единицы, протекает взаимодействие с образованием соответствующих пирохлорных фаз, согласно схемам (5), (6):



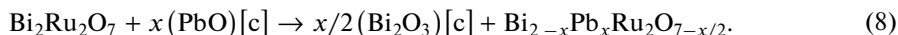
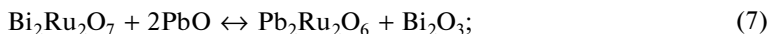
Образование свинец-рутениевого пирохлора, по данным работы [4], происходит в форме соединения Pb<sub>2</sub>(Ru<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>)O<sub>6,5</sub>, в котором значения *x* изменяются в диапазоне от 0.31 до 0 с ростом температуры термообработки. При этом превращение RuO<sub>2</sub> в Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> начинается с плавления стекляннной матрицы при нагревании, так как образованию пирохлорной структуры способствует рутений, не входящий в структуру RuO<sub>2</sub> (т.е. металлический Ru, растворенный в стекле) [3, 37].

Химическое взаимодействие в материалах состава Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7-x-y</sub>PbO-(100-y)V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где *y* = 10, 25 и 30, приводит к образованию достаточно мелких частиц RuO<sub>2</sub> [24].

Однако спорным остается вопрос о месте акта взаимодействия, непосредственно на поверхности частиц ТПФ или в объеме ПС [4, 14].

На результат взаимодействия оксидных соединений рутения(IV) со свинцовоборосиликатным стеклом влияет несколько факторов: морфология и размер порошков (поверхностная реакционная способность); состав и кислотность стекла; время выдержки и температура термообработки [5], что характерно для реакций, протекающих в твердом теле или в системе твердое тело–расплав и подчиняется известным закономерностям. Утверждается, что накоплению рутенита свинца способствует увеличение времени выдержки при максимальной температуре вжигания, а не значение этой температуры [5].

Фазы оксида висмута–рутения, содержащие ионы свинца, образуются посредством реакции обмена Bi на Pb, согласно схемам (7), (8) [4]:



После того, как свинцовоборосиликатные стекла замещают Bi в рутените висмута с образованием смешанного пирохлора и даже рутенита свинца, вновь образованный пирохлор Pb<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>6</sub> при дальнейшем нагревании превращается в RuO<sub>2</sub> со структурой рутила. При этом максимальная температура этого окончательного превращения уменьшается с увеличением содержания оксида алюминия в стекле [10].

Пирохлор (Bi,Gd)<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ведет себя аналогично Bi<sub>2</sub>Ru<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: начинает разрушаться при температурах между 800 и 825°C соответственно на Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, растворяющиеся в стекле и RuO<sub>2</sub>. При этом, чем ниже концентрация PbO в стекле, тем ниже температура разложения пирохлорной фазы. Однако при достаточно высоких температурах

**Таблица 4.** Сведения о составе ПС и оксидных соединений рутения(IV) паст, пиковых температурах их жигания и фракционном составе полученных ТПР

№	Состав стекла, мол. %				Фазовый состав		$T_{\text{обж. пасты}},$ °C	Литера- тура		
	PbO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пасты	ТПР				
1.1	34.7	63.5	—	1.8	Bi <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(Bi,Pb) <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *, RuO <sub>2</sub>	450–900	[28, 32]		
1.2	38.8	45.9	13.5	1.8		(Bi,Pb) <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *				
1.3	34.7	63.5	—	1.8	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
1.4	38.8	45.9	13.5	1.8						
2	33.0	28.4	38.6	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	850	[31]		
3	40.0	60.0	—	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	850	[12]		
4	35.0	60.0	3.6	1.4	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	850	[14]		
5			—	1.2	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6,5</sub>	RIR = 104	700	[33]		
						RIR = 295	800			
						RIR = 274	850			
						RIR = 116	900			
						RIR = 2	1000			
	36.7	62.1								
6.1	70.8	29.2	—	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	850	[16]		
					RuO <sub>2</sub>	4.6				
6.2	51.8	48.2	—	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				
					RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
6.3	11.7	88.3	—	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RuO <sub>2</sub>				
					RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
7	28.8	71.2	—	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RIR = 17	850	[23]		
8	35.3	64.7	—	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RIR = 10	850	[27]		
	32.3	39.9	17.2	a	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RIR = 1				
	30.6	58.7	8.00	2.70 MgO	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RIR = 4				
	12.4	54.0	7.9	b	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RIR = 4				
	34.4	30.7	17.7	c	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RuO <sub>2</sub>				
	38.7	33.2	19.1	d	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RIR = 5				
	9	32.3	59.1	—	8.6	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>		850	[29]
	10	35.3	64.7	—	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub> , Ru		850	[2]
	32.4	63.1	—	4.5	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
	36.3	54.4	BaO 3.2; MgO 6.1		RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
11	29.3	40.5	30.2	—	RuCl <sub>3</sub>	Фаза со структурой PbCO <sub>3</sub> (церуссит)	200–300	[37]		
						Pb <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (Pb <sub>x</sub> <sup>4+</sup> Ru <sub>2-x</sub> <sup>4+</sup> )O <sub>6,5</sub>	350–900			
						Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	≈900			
						RuO <sub>2</sub>	1000			
12	65.1	33.5	1.4	—	RuO <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	900	[3]		
	9.9	70.9	19.2	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RuO <sub>2</sub>				
13	33.6	23.7	42.7	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	RuO <sub>2</sub>	650–850	[5]		
	33.0	43.5	23.5	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
	46.0	20.0	34.0	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
	62.0	24.5	13.5	—	RuO <sub>2</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>				
	14	30.0	55.0	14.0 <sup>e</sup>	1.0	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>			Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	850, 900
15	Стекло системы PbO–CdO–BaO–B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (состав не показан)				RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	<480	[34]		
						Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	500–630			
16	19.7	61.6	18.8	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	850	[4]		
					Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	35.3% RuO <sub>2</sub> **				
	32.4	50.5	17.1	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>				
				Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	10.0% RuO <sub>2</sub> **					



Таблица 4. Окончание

№	Состав стекла, мол. %				Фазовый состав		$T_{\text{обж. пасты}}$ , °С	Литература
	PbO	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	пасты	ТПР		
	9.9	70.9	19.2	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>		
	0.9	83.4	15.7	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	41.6% RuO <sub>2</sub> **		
	36.7	44.6	18.7	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>		
	45.8	51.3	2.9	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	30.8% RuO <sub>2</sub> **		
	65.1	33.5	1.4	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>	850	[4]
	46.8	36.1	17.1	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3.7% RuO <sub>2</sub> **		
	52.0	26.4	21.5	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>		
	55.8	23.2	21.1	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	5.3% RuO <sub>2</sub> **		
	5.2	76.6	18.2	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>		
	62.2	20.6	17.1	—	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3.5% RuO <sub>2</sub> **		
	70.0	10.5	19.5	—	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>		
17	32.7	48.6	13.8	4.9	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	800	[8]
	26.3	53.2	15.2	5.3	RuO <sub>2</sub>	RuO <sub>2</sub>		
	18.5	58.8	16.8	5.9				
	20.0	28.0	50.0	2.0				
	39.2 <sup>f</sup>	50.2	7.9	2.7				
	20.0 <sup>g</sup>	28.0	50.0	2.0			500–630	
18	29.3	40.5	30.2	—	RuCl <sub>3</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	850	[36]
19	46.0	54.0	—	—	RuO <sub>2</sub>	50% RuO <sub>2</sub> <sup>h</sup>		[16]
20	Стекло системы SiO <sub>2</sub> –CaO–BaO–SrO–K <sub>2</sub> O–B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (состав не показан)				RuO <sub>2</sub>	RIR = 1.14		[35]
21	70.8	29.2	—	—	CaRuO <sub>3</sub>	CaRuO <sub>3</sub> , RuO <sub>2</sub>	750, 850	[13]
					CaRuO <sub>3</sub>	Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , RuO <sub>2</sub> , фаза φ	600	
						Pb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , RuO <sub>2</sub> , примесь (пр.) фазы φ	800	
	28.8	71.2	—	—		Силикат свинца, RuO <sub>2</sub> , пр. CaRuO <sub>3</sub>	600	
						RuO <sub>2</sub>	800	
	32.3	39.9	17.2	5.9 <sup>a</sup>		RuO <sub>2</sub> , пр. CaRuO <sub>3</sub>	600	
						RuO <sub>2</sub>	800	

\* Количество катионов свинца, поступающих в решетку  $\text{Vb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ , увеличивается с температурой вжигания.  
 \*\* Содержание  $\text{RuO}_2$  в ТПФ ТПР после термообработки композиции состава, мас. %: 20  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  и 80 соответствующего ПС.

a – стекло дополнительно содержит, мол. % : 5.9  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4.7  $\text{CdO}$ .

b – стекло дополнительно содержит, мол. % : 0.6  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  2.9;  $\text{BaO}$  16.7;  $\text{SrO}$  3.2;  $\text{ZrO}_2$  2.4.

c – стекло дополнительно содержит, мол. % : 6.0  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1.6  $\text{CoO}$ ; 7.7  $\text{CuO}$ ; 1.4  $\text{MnO}$ .

d – стекло дополнительно содержит, мол. % : 6.52  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 12.50  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

e – CaO вместо  $\text{B}_2\text{O}_3$ ;

f – CaO вместо  $\text{PbO}$ .

g – BaO вместо  $\text{PbO}$ .

h – остальное количество рутения в ТПР в виде  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ .

и длительном времени термообработки (например, 950°C в течение нескольких часов)  $(\text{Bi, Gd})_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  разрушается полностью и не зависит от состава стекла [38].

Перовскиты общей формулы  $\text{MRuO}_3$  ( $\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) также реагируют со свинцово-силикатными стеклами по уравнению (9) [1]:



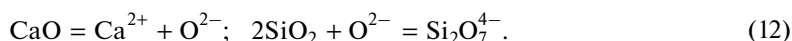
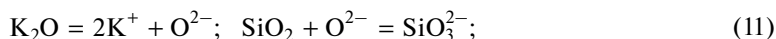
то есть они не стабильны в присутствии богатого диоксидом кремния стекла [20].

**Кислотно-основное взаимодействие с участием свинцовоборосиликатных стекол.** В научной литературе по данной теме авторы разделяются на тех, кто признает факт химического взаимодействия свинцовоборосиликатных с оксидными соединениями рутения(IV) и на тех, кто его отрицает. При этом исходят из общих термодинамических представлений о химическом потенциале, когда разность потенциалов любого компонента в расплаве и твердой фазе является движущей силой процесса, определяющего полную переходу вещества из одной фазы в другую и существенно влияющей на скорости таких процессов, или ограничиваются указаниями в какой области составов стекла “бедной” или “богатой” по содержанию того или иного компонента это наблюдается [39]. Очевидно, что для реализации первого подхода требуются сложные термодинамические расчеты, для проведения которых отсутствуют необходимые данные, а второй – не является количественным [17].

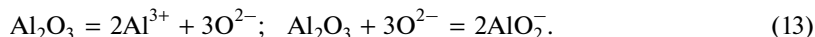
В то же время, согласно теоретическим представлениям, в основе химического взаимодействия с участием расплавов силикатов лежит процесс, который описывается схемой (10) [39, 40 (с. 16), 41, 42]:



Основные оксиды при ионизации дают катионы металлов и анионы кислорода, тогда как кислотные оксиды, в частности оксид кремния(IV), присоединяя анион кислорода, дают комплексные анионы, например, уравнения (11), (12) [39]:



Амфотерные оксиды, в зависимости от основности расплава, могут вести себя и как основания и как кислоты, например, уравнение (13) [39]:



Очевидно, кислотность алюмоборосиликатного расплава тем выше, чем меньше в нем концентрация, точнее активность ионов кислорода  $\text{O}^{2-}$  [41, 42].

При возрастании кислотности расплава (т.е. при снижении активности кислородных анионов) валовые коэффициенты активности основных окислов в расплаве падают, а кислотных компонентов повышаются, причем этот эффект тем значительнее, чем сильнее основание или кислота, т.е. чем более они ионизированы [39].

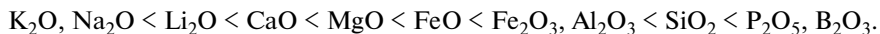
Примером сказанного может служить следующая реакция нейтрализации с участием оксидных соединений рутения(IV) (схема (14)):



Таким образом, при наличии шкалы “активность ионов кислорода” оксиды элементов и стекла можно расположить в ряд, например, по возрастанию кислотности [41]. Однако такой шкалы не существует, а параметр “активность ионов кислорода” определяется экспериментально для конкретного стекла (оксида) при конкретной температуре [41].

Выходом из создавшегося положения является привлечение известных кислотно-основных шкал (например, только шкал электроотрицательностей известно около 20),

которые позволяют, например, располагать оксиды в ряд по повышению их кислотности в расплавах [25, 39]:



В большинстве случаев авторы останавливают свой выбор на хорошо известных, наиболее полных и оправдавших себя при объяснении закономерностей твердофазных взаимодействий в оксидных системах и системах с участием свинцовоборосиликатных стекол параметрах, характеризующих кислотно-основные свойства (КОС): кислотность (К) или обратный показатель — “основность”, например, в [39, 42, 43], ионный потенциал (ИП) [44] и орбитальную электроотрицательность ( $\chi_M$ ) [45].

Появление в образцах оксида рутения(IV) ряд авторов не связывают с термической диссоциацией рутенита свинца, поскольку для этого соединения она отмечена при температурах, превышающих 1200°C, а в эксперименте пленки обрабатывались при максимальной изотермической выдержке 850°C в течение 0.25 ч. Поэтому утверждается, что рутенит свинца разрушается с образованием  $RuO_2$  вследствие химического взаимодействия со стеклами свинцово-силикатной системы [19, 23, 37].

Данные табл. 3 показывают, что имеется тенденция к уменьшению отношения между количествами фаз  $Pb_2Ru_2O_6/RuO_2$  при одной и той же температуре вжигания не только с увеличением содержания  $B_2O_3$  в составе образца, но и с уменьшением мольного отношения  $PbO/B_2O_3$ , т.е. с повышением кислотности свинцово-боратной составляющей. Таким образом, последнее сопровождается снижением устойчивости рутенита свинца в свинцовоборатном расплаве с ростом температуры [13]. Поскольку  $B_2O_3$  и  $RuO_2$  представляют собой оксиды кислотного характера, то реакции с их участием рассматриваются как кислотно-основное взаимодействие, в котором более сильная кислота  $B_2O_3$  вытесняет более слабую —  $RuO_2$  из ее соли  $Pb_2Ru_2O_6$  [13, 24].

Сопоставление фазового состава обожженных образцов эквимольярного состава систем  $PbO-B_2O_3-RuO_2$  и  $PbO-SiO_2-RuO_2$  [12] показывает, что доля фазы  $RuO_2$  в боратной системе выше, чем в силикатной, что согласуется с более кислотным характером  $B_2O_3$  по сравнению с  $SiO_2$  [13].

Таким образом, в образцах системы  $Pb_2Ru_2O_6$ –свинцовоборосиликатное стекло,  $RuO_2$  появляется благодаря взаимодействию  $Pb_2Ru_2O_6$  со стеклами, содержащими оксид бора или большое количество оксида кремния(IV). При этом с увеличением содержания оксида бора в ПС резистивных паст растет концентрация оксида рутения(IV) в продуктах термообработки.

С другой стороны, взаимодействие рутенита свинца со стеклами имеет место у образцов, у которых  $([SiO_2] + [B_2O_3])/[PbO] > 1$ . При этом концентрация образующегося  $RuO_2$  в продуктах термообработки тем выше, чем выше кислотность использованного стекла. Для образцов системы  $RuO_2$ –свинцовоборосиликатное стекло наблюдается обратная зависимость: образование рутенита свинца в таких материалах наблюдается, если у выбранных стекол отношение  $([SiO_2] + [B_2O_3])/[PbO] < 1$ , а содержание  $B_2O_3$  не превышает 5 мас. %.

В табл. 5 приведены КОС стекол, для которых доказано их участие во взаимодействии с оксидными соединениями рутения(IV) или же их совместимость с этими соединениями.

Если стекло более сильная кислота, чем  $Pb_2Ru_2O_6$ , т.е. у которого К меньше, а  $\chi_M$  и ИП больше, чем у этой ТПФ, то наблюдается вытеснение  $RuO_2$ , а если стекло более сильное основание, чем оксид рутения(IV), т.е. у которого К больше, а  $\chi_M$  и ИП меньше, чем у  $RuO_2$ , то протекает взаимодействие с образованием рутенита свинца.

Так, например, для стекла состава, мол. %: 70.8PbO и 29.2SiO<sub>2</sub> (табл. 4, № 6.1) ИП = 39.8, а  $\chi_M = 6.45$  (табл. 5). При сопоставлении значений этих параметров с данными для

Таблица 5. Кислотно-основные свойства некоторых ПС

№ стекла*	Кислотно-основные свойства стекол			Марка или № стекла*	Кислотно-основные свойства стекол		
	К	ИП	$\chi_M$		К	ИП	$\chi_M$
1.1	1.88	67.8	6.40	16.3	9.10	98.6	6.44
1.2	1.58	71.8	5.76	16.4	110.10	103.9	6.51
2	2.03	90.7	6.23	16.5	1.72	77.0	6.30
3	1.50	51.1	6.38	16.6	1.18	61.3	6.33
4	1.86	69.7	6.37	16.7	0.53	45.1	6.19
5	1.73	66.5	6.39	16.8	1.14	68.1	6.24
6.1; 21.1	0.41	39.8	6.45	16.9	0.92	66.2	6.19
6.2	0.93	54.9	6.32	16.10	0.79	63.2	6.17
6.3	7.55	86.9	6.55	16.11	18.20	101.8	6.47
7; 21.2	2.47	72.3	6.46	16.12	0.61	55.7	6.16
8.1	1.83	68.1	6.41	16.13	0.43	50.9	6.07
8.2, 21.3	1.70	73.8	6.24	17.1	2.06	75.6	6.29
8.3	2.00	74.3	6.38	17.2	2.08	81.3	6.32
8.4	1.85	70.9	6.21	17.3	4.41	88.1	6.35
8.5	1.25	67.5	6.19	17.4	4.00	106.4	6.24
8.6	1.35	81.5	6.28	17.5	1.55	69.3	6.01
9	2.10	67.0	6.32	17.6	4.00	105.9	6.14
10.1	1.83	68.1	6.41	18	2.42	89.1	6.29
10.2	2.09	68.6	6.38	19	1.17	59.3	6.35
10.3	1.19	60.5	6.32	СМ-1	0.45	42.6	6.15
11	2.41	89.1	6.29	СМ-2	0.52	47.7	6.16
12.1	0.54	45.1	6.19	СМ-3	0.60	52.7	6.16
12.2	9.10	98.6	6.44	СМ-4	0.81	63.9	6.16
13.1	1.98	92.4	6.21	СМ-5	0.85	65.9	6.17
13.2	2.03	82.5	6.30	СМ-6	0.90	68.0	6.17
13.3	1.17	77.8	6.17	СМ-7	0.96	70.0	6.17
13.4	0.61	54.0	6.15	СМ-8	1.04	73.7	6.17
14	1.27	61.2	6.23	СМ-9	1.14	77.3	6.17
16.1	4.08	90.7	6.39	СМ-10	1.30	82.4	6.17
16.2	2.09	79.6	6.33	СМ-11	1.94	97.1	6.18

\* Указаны строки из табл. 4 (если в строке несколько стекол – нумеруются сверху вниз через точку, например, 1.1 и 1.2. Повторяющимся в строках составам новый индекс не присваивался).

$Pb_2Ru_2O_6$  К = 0.64; ИП = 30.0;  $\chi_M$  = 6.25 и  $RuO_2$  ИП = 52.6;  $\chi_M$  = 6.51 следует, что это стекло будет взаимодействовать с  $RuO_2$  с образованием  $Pb_2Ru_2O_6$ . Для стекла состава, мол. %: 11.7 PbO и 88.3 SiO<sub>2</sub> (табл. 4, № 6.3) ИП = 86.9, а  $\chi_M$  = 6.55 (табл. 5). При сопоставлении значений этих параметров с данными для  $Pb_2Ru_2O_6$  и  $RuO_2$  можно предположить, что это стекло будет взаимодействовать с  $Pb_2Ru_2O_6$  с образованием  $RuO_2$ . Экспериментальные данные РФА образцов 6.1 и 6.3 подтверждают протекание этих взаимодействий.

При значениях  $K$ ,  $\chi_M$  и ИП стекол, близких к значениям  $K$ ,  $\chi_M$  и ИП  $\text{RuO}_2$  или  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ , взаимодействия с оксидными соединениями рутения (IV) не наблюдается. Например, для стекла состава, мол. %: 11.7PbO и 88.3SiO<sub>2</sub> (табл. 4, № 6.2) ИП = 54.9, а  $\chi_M = 6.32$  (табл. 5). При сопоставлении значений этих параметров с данными для  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  и  $\text{RuO}_2$  можно предположить, что это стекло не будет взаимодействовать как с  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$ , так и с  $\text{RuO}_2$ . Экспериментальные данные РФА этих образцов указывают на отсутствие взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на наличие приемлемых технологических характеристик — устойчивости к восстановлению и кристаллизации и др. — кадмий-свинцовоборосиликатные стекла ограничены в дальнейшем их применении в ТПР.

В то же время, практика использования этих стекол позволила установить необходимые закономерности для получения ТПР с воспроизводимыми свойствами: влияние химического и гранулометрического состава, отношение к материалам подложек, контактов и ТПФ. Установлено химическое взаимодействие свинцовоборосиликатных стекол с оксидными соединениями рутения(IV), а также их совместимость.

Процесс термообработки резистивных паст сопровождается комплексом кислотно-основных реакций, приводящих к формированию нового химического и фазового состава пленок и морфологии частиц в них, а также легированию свинцовоборосиликатного стекла.

Взаимодействие между реагирующими неорганическими компонентами пасты зависит от: величины и длительности термообработки, площади контакта реагентов (распределения частиц по размеру и удельной поверхности порошков), а также подвижности и активности ионов в стекле (его температуры размягчения, вязкости и поверхностного натяжения, т.е. от химического состава).

Характер взаимодействия определяется кислотно-основными свойствами компонентов, входящих в состав композиционных материалов. Информативными показателями, определяющими направление такого взаимодействия, могут быть, например, кислотность, ионный потенциал или орбитальная электроотрицательность.

Сопоставление параметров  $K$ ,  $\chi_M$  и ИП стекол и фазового состава ТПР на основе оксидных соединений рутения(IV) показывает, что если у стекла  $K < 0.61$  или  $\chi_M > 6.16$  или ИП  $> 50.9$ , то такое стекло разрушает рутенит свинца с образованием оксида рутения(IV) и не реагирует с  $\text{RuO}_2$ , и, наоборот, если у стекла  $K > 0.61$  или  $\chi_M < 6.16$  или ИП  $< 50.9$ , то такое стекло реагирует с  $\text{RuO}_2$  и совместимо, т.е. не реагирует с рутенидом свинца. При этом, чем ниже значение  $K$  и выше  $\chi_M$ , тем больше образуется  $\text{RuO}_2$  при разрушении  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  и, наоборот, чем выше значение  $K$  и ниже  $\chi_M$ , тем больше  $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_6$  образуется из  $\text{RuO}_2$ . Однако линейной зависимости степени трансформации ТПФ от  $K$  или  $\chi_M$  не наблюдается. Отметим что, между этими параметрами КОС стекла также нет линейной зависимости.

Установленные закономерности будут полезны для выбора состава стекол, не содержащих свинец и кадмий, при разработке новых рутениевых резисторов и рутенийсодержащих материалов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hormadaly J., Prudenziati M.* Materials science concepts for printed films // Printed films Materials science and applications in sensors, electronics and photonics. Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors Electronics and Photonics. Oxford: Woodhead Publishing Limited. 2012. P. 63–89.

2. Абдурахманов Г. Особенности структуры и транспортных свойств бесщелочных свинцово-силикатных стекол, легированных оксидами металлов. Дис. ... докт. физико-математических наук. Ташкент, 2014. 268 с.
3. Adachi K., Iida S., Hayashi K. Ruthenium clusters in lead-borosilicate glass in thick film resistors // J. Mater. Res. 1994. V. 9. № 7. P. 1866–1878.
4. Adachi K., Kuno H. Decomposition of ruthenium oxides in lead borosilicate // J. Am. Ceram. Soc. 1997. V. 80. № 5. P. 1055–1064.
5. Vionnet Menot S. Low firing temperature thick-film piezoresistive composites—properties and conduction mechanism. Thèse N 3290 de docteur ès sciences. Lausanne, 2005. 209 p.
6. Schreiber H.D., Settlejr F, Jamison, P.L., Eckenrode J.P., George H. Ruthenium in glass-forming borosilicate melt // J. Less Common Met. 1986. V. 115. № 1. P. 145–154.
7. Gabáni S., Flachbart K., Pavlík V. Microstructural analysis and transport properties of RuO<sub>2</sub>-based thick film resistors // Acta Phys. Pol. A. 2008. V. 113. № 1. P. 625–628.
8. Nakano T., Suzuki K., Yamaguchi T. Analysis of interaction between RuO<sub>2</sub> and glass by growth of RuO<sub>2</sub> particles in glasses // J. Adhes. 1994. V. 46. № 1–4. P. 131–144.
9. Palanisamy P., Sarma D.H.R., Vest R.W. Solubility of ruthenium dioxide in lead borosilicate glasses // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. № 9. P. 1755–1756.
10. Shuto H., Okabe T.H., Morita K. Ruthenium solubility and dissolution behavior in molten slag // Mater. Trans. 2011. V. 52. № 10. P. 1899–1904.
11. Totokawa M., Tani T. Microanalyses for piezoresistive effect on actual and modeled interfaces of RuO<sub>2</sub>-glass thick film resistors. // Advances in Electroceramic Materials II. Hoboken: John Wiley, 2010. V. 221. P. 151–162.
12. Шориков Ю.С., Варфоломеев М.Б., Бернер А.И., Заботина Е.Д. Взаимодействие в системе RuO<sub>2</sub>-PbO-SiO<sub>2</sub> // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 2. С. 273–277.
13. Лозинский Н.С., Чеховский В.Г. Взаимодействие в системе RuO<sub>2</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурах до 1473К // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 486–491.
14. Meneghini C., Mobilio S., Pivetti F., Selmi I., Prudenziati M., Morten B. Local arrangement of Pb and Ru atoms in TFRs // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. P. 3590–3593.
15. Crosbie G.M., Johnson F., Donlon W.T. Processing, X-ray, and TEM studies of QS87 series 56 kΩ/Square thick film resistors // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. V. 457. P. 381–386.
16. Лозинский Н.С., Груба А.И., Шевцова Н.А., Волков В.И. Химическое взаимодействие в резисторах на основе рутенита свинца // Изв. АН СССР: Неорганические материалы. 1990. Т. 26. № 6. С. 1307–1312.
17. Jacob K.T., Gupta P. Refining subsolidus phase relations in the systems CaO-RuO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> and CaO-RuO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> // Mat. Res. Bull. 2013. V. 48 № 9. P. 3082–3087.
18. Hrovat M., Hole J., Belavič D., Bernard J. Subsidius phase equilibria in the PbO-poor part of RuO<sub>2</sub>-PbO-SiO<sub>2</sub> system // Mat. Let. 2006. V. 60. P. 2501–2503.
19. Hrovat M., Belavič D., Hole J., Bernard J., Bencan A., Cilensek J. The interactions of conductive and glass phase in thick-film resistors during firing // Inform. MIDEM. 2004. V. 34. № 1. P. 7–10.
20. Hrovat M., Hole J., Belavič D., Bernard J. Subsidius phase equilibria in the CaO-poor part of the RuO<sub>2</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> system // Mat. Res. Bull. 2010. V. 45. № 12. P. 2040–2043.
21. Hrovat M., Maeder Th., Holc J., Belavič D., Cilensek J., Bernard J. Subsidius phase equilibria in the RuO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system // J. Europ. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 11. P. 2221–2224.
22. Hrovat M., Holc J., Glinšek S. Subsidius phase equilibria in the RuO<sub>2</sub>-ZnO-SiO<sub>2</sub> system // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 5883–5885.
23. Лозинский Н.С., Груба А.И., Левченко Е.А., Самборская Н.В. Рутениевые резисторы с компенсированным ТКС на связующем из двух стекол // Техника средств связи. 1998. Т. ТПО. № 3. С. 38–44.
24. Лозинский Н.С., Чеховский В.Г. Влияние некоторых факторов на свойства рутениевых свинцово-боратных пленок // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. №1. С. 79–85.
25. Киреев В.А. О кислотно-основных свойствах окислов // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 8. С. 1881–1894.
26. Park J.-A., Lee H.-L., Moon J.-W., Kim G.-D., Lee D.-A., Son Y.-B. The behaviour of Ru based thick film resistor as a component of LCR network // J. Korean Ceram. Soc. 1997. V. 34. № 3. P. 233–240.
27. Лозинский Н.С., Груба А.И., Левченко Л.И., Гарштя О.Н. Влияние компонентов рутениевых паст на параметры керметных резисторов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 1997. № 4. С. 39–46.
28. Shah J.S., Hahn W.C. Material characterization of thick film-resistor pastes // IEEE Trans. Compon., Hybrids, Manuf. Technol. 1978. V. CHMT-1. № 4. P. 383–392.
29. Meneghini C., Mobilio S., Pivetti F., Selmi I., Prudenziati M., Morten B. RuO<sub>2</sub>-based thick film resistors studied by extended X-ray absorption spectroscopy // J. Appl. Phys. 1999. V. 86. № 7. P. 3590–3593.
30. Weißmann R., Chong W. Glasses for high-resistivity thick-film resistors // Adv. Eng. Mater. 2000. V. 2. № 6. P. 359–362.

31. Ikegami A., Shinriki K. Chemical reaction and electrical properties of amorphous RuO<sub>2</sub>-Ag-glass ternary system // *Electrocomp. Sci. Technol.* 1978. V. 5. P. 27–32.
32. Kubovy A., Havlas I. The effect of firing temperature on the properties of model thick-film resistors I. Morphology and microstructure of the films // *Silikaty.* 1988. Č. 32. S. 109–123.
33. Prudenziati M., Morten B., Cilloni F., Ruffi G., Sacchi M. Interactions between alumina and high lead glasses for hybrid components // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 65. № 1. P. 146–153.
34. Kužel R., Broukal J., Kindl D. X-Ray and microscopic investigations of resistors containing CdO and RuO<sub>2</sub> // *IEEE Trans. Comp., Hybrids, Manuf. Technol.* 1981. V. CHMT-4. № 3. P. 245–249.
35. Rane S., Prudenziati M., Morten B., Golonka L., Dziedzic A. Structural and electrical properties of perovskite ruthenate-based lead-free thick film resistors on alumina and LTCC // *J. Mat. Sci. Mater. Electron.* 2005. V. 16. P. 687–69.
36. Prudenziati M., Sirotti F., Sacchi M., Morten B., Tombesi A., Akomolafe T. Size effects in ruthenium-based thick-film resistors: rutile vs. pyrochlore-based resistors // *Act. Passive Electron. Compon.* 1991. V. 14. P. 163–173.
37. Morten B., Prudenziati M., Sacchi M., Sirotti F. Phase transitions in Ru based thick-film (cermet) resistors // *J. Appl. Phys.* 1988. V. 63. № 7. P. 2267–2271.
38. Hrovat M., Belavič D., Benčan A., Holc J., Dražič G. A characterization of thick-film PTC resistors // *Sens. Actuator A Phys.* 2005. A 117. P. 256–266.
39. Тогобицкая Д.Н. Разработка методологии анализа и оптимизации процессов производства чугуна и стали на основе моделирования свойств и взаимодействия металлургических расплавов. Автореф. дис. ... докт. технических наук. Днепропетровск, 1999. 37 с.
40. Зинченко В.Ф., Менчук В.В., Антонович В.П., Тимухин Е.В. Кислотно-основные свойства неорганических соединений // Одесса: Одесский нац. ун-т им. И.И. Мечникова, 2016. 144 с.
41. Конаков В.Г. Кислотно-основные свойства стеклообразующих оксидных расплавов // *Вестник СПбГУ.* 2005. Сер. 4: Физика. Химия. № 2. С. 82–95.
42. Яковлев О.И., Шорников С.И. Эффект кислотно-основного взаимодействия компонентов расплава при образовании НАСП-стекло Луны // *Физико-химические и петрофизические исследования в науках о Земле. Мат. XVII Междунар. конф. М.: ИГЕМ РАН, 2016. С. 377–380.*
43. Мархасев Б.И. Об оценке кислотно-основных свойств окислов // *Докл. АН СССР.* 1965. Т. 162. № 3. С. 667–670.
44. Wang H.-J. Ion potential principle summary // *LJRS.* 2019. V. 19. № 2. P. 35–44.
45. Годовиков А.А. Орбитальные радиусы и свойства элементов. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1977. 156 с.