

Глестон Г., Лейдер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., 1948. 4. Мюллер Р.Л. Природа энергии активации и данные текучести стеклообразующих веществ. — ЖПХ, 28, 1955, 367. 5. Немилов С.В. О взаимосвязи энтропии активации вязкого течения, теплоемкости и валентной структуры стекол. — ЖПХ, 37, 1964. 6. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения малощелочных и бесщелочных алюмосиликатных стекол. — "Неорганические материалы", 3, 1965, 442—445. 7. Варшал Б.Г. Ликвационные явления и структура стекол в трехкомпонентных алюмосиликатных системах. — "Физика и химия стекла", 1, 1, 1975, 47. 8. Кинд Н.Е., Милюков Е.М. О влиянии двуокиси титана на ликвацию литиевоалюмосиликатных стекол. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1970, 119. 9. Мазурин О.В. Исследование физических и химических свойств ликвирующих стекол как метод изучения их структуры. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1970, 30. 10. Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И. К вопросу о факторах, определяющих характер структуры ликвирующих стекол. — "Физика и химия стекла", 1, 2, 1975, 110. 11. Стрельцина М.В., Мазурин О.В., Тотеш А.С. Влияние состава на вязкость и температуру стеклования ликвирующих боросиликатных стекол. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. Л., 1970, 70.

УДК 666.01

Н.Н. Ермоленко, докт.техн.наук,
В.И. Шамкалович, канд.техн.наук,
Е.М. Дятлова, канд.техн.наук

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ В СВИНЦОВО-БОРАТНЫХ СИСТЕМАХ

Легкоплавкие стекла с повышенной диэлектрической проницаемостью и низкими диэлектрическими потерями могут быть синтезированы на основе систем, содержащих окислы, которые имеют высокую поляризуемость и вследствие этого могли бы значительно увеличивать диэлектрическое смещение. Для расчета диэлектрической проницаемости стекол А.А. Аппеном [1] были выведены парциальные числа для различных окислов, входящих в состав стекла. Наибольшие парциальные числа имеют TiO_2 , TeO_2 , PbO , BaO , SrO , CaO . Однако при расчете невозможно точ-

но определить величину ϵ , так как она зависит от степени связанности структурного каркаса стекла, поляризации ионов, компактности их упаковки, наличия кристаллической фазы, замещающей стекло, и других факторов.

До настоящего времени еще не разработаны методы расчета диэлектрических потерь стекол и других материалов, поскольку это свойство нередко зависит не только от структуры материала, но и от внешних факторов. Тем не менее рядом исследователей установлены некоторые общие закономерности зависимости электрических потерь стекол от их химического состава. В частности, ими указывается [2—4], что для получения стабильных значений тангенса угла диэлектрических потерь в состав стекол необходимо вводить окислы, которые достаточно прочно связаны в структуре стекла.

Исходя из вышеизложенного, с целью синтеза новых стекол-диэлектриков для исследования были выбраны трехкомпонентные системы: $\text{CaO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$, $\text{SrO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$ с дополнительным введением TiO_2 и TeO_2 при эквимолекулярной замене ими двухвалентных катионов в каждой из систем в соотношении 1:1.

Для синтеза стекол в выбранных системах шихты составлялись из химически чистых реактивов с учетом улетучивания некоторых окислов. Варка стекол велась в электрической печи в корундизовых тиглях емкостью 50 мл при температуре 1200°C с последующей выдержкой при этой же температуре 0,5 ч.

В процессе варки было установлено, что расплавы агрессивны по отношению к применяемому огнеупору. Причем агрессивность их возрастает с увеличением содержания в составе окиси свинца. Результаты изучения варочных свойств составов исследованных систем представлены на рис. 1—3. На диаграмму нанесены изотермы стеклообразования при 1200°C , которые разделяют изученные системы на область прозрачных стекол и расплавов, кристаллизующихся при выработке. Установлено, что ионный радиус вводимого в системы двухвалентного катиона практически не оказывает заметного влияния на границу области стеклообразования. Причем варочные свойства стекол значительно улучшаются с увеличением содержания окиси бора.

С введением в тройные системы двуокиси титана взамен окислов двухвалентных металлов граница области стеклообразования смещается в сторону составов с большим содержанием

B_2O_3 . При этом значительно расширяется область стекол, кристаллизующихся при выработке. Титан благодаря определенному строению электронной оболочки способствует усилению дефектности структуры стекла, вызывающей диспропорцию в силах связи системы и создающей центры асимметрии, которые снижают энергетический барьер образования центров кристаллизации и способствуют высокой скорости их образования [5]. Необходимо отметить, что более заметно такое действие TiO_2

проявляется в стронцийсодержащей системе, что, вероятно, можно объяснить различием диаграмм состояния данных систем.

С целью уменьшения кристаллизационной способности стекол в тройные системы была введена окись теллура (при эквиволекулярной замене CaO , SrO и BaO). Установлено, что TeO_2

во всех системах значительно расширяет области прозрачных стекол за счет уменьшения количества кристаллизующихся при выработке расплавов (см. рис. 1—3). Теллур относится к элементам, у которых величина электроотрицательности выше 2, и поэтому он, согласно шкале Полинга, должен обладать хорошими стеклообразующими свойствами [6].

Кристаллизационная способность стекол имеет определенное значение в производстве диэлектрических материалов, поскольку может влиять на важные физико-технические свойства. Изучение кристаллизационной способности опытных стекол градиентным методом показало, что в исследованных системах имеются стекла, устойчивые против кристаллизации, составы которых характеризуются содержанием B_2O_3 не менее 25—35 мол.% в тройных, 20—30 — теллурсодержащих и 30—40% — титансодержащих системах. На рис. 1—3 показана граница, разделяющая области не кристаллизующихся и кристаллизующихся в интервале 300—700°C стекол.

Установлено, что кальций- и стронцийсодержащие стекла обладают меньшей кристаллизационной способностью, чем барийсодержащие. При этом у кальциевых стекол выше температура верхнего предела начала кристаллизации.

При введении в состав опытных стекол TiO_2 их кристаллизационная способность значительно повышается. Граница устойчивых против кристаллизации стекол сдвигается в сторону составов с более высоким содержанием B_2O_3 и особенно заметно — в стронциевой системе. Это согласуется с данными по исследованию стеклообразования в указанных системах.

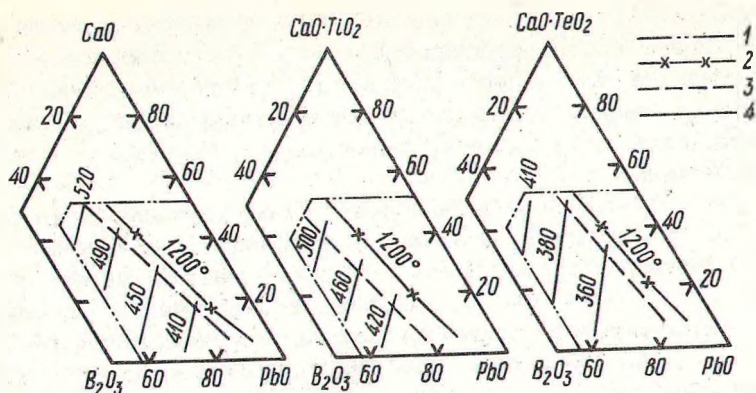


Рис. 1. Стеклообразование и свойства стекол системы $\text{CaO}(\text{TiO}_2, \text{TeO}_2) - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$: 1 — граница области изученных составов; 2 — изотерма стеклообразования при 1200°C ; 3 — граница области некристаллизующихся стекол; 4 — изолинии температуры начала размягчения опытных стекол, $^\circ\text{C}$.

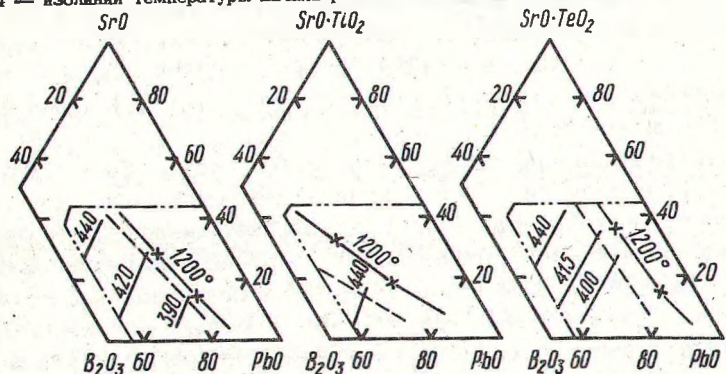


Рис. 2. Стеклообразование и свойства стекол системы $\text{SrO}(\text{TiO}_2, \text{TeO}_2) - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$. (Усл. обознач. см. на рис. 1).

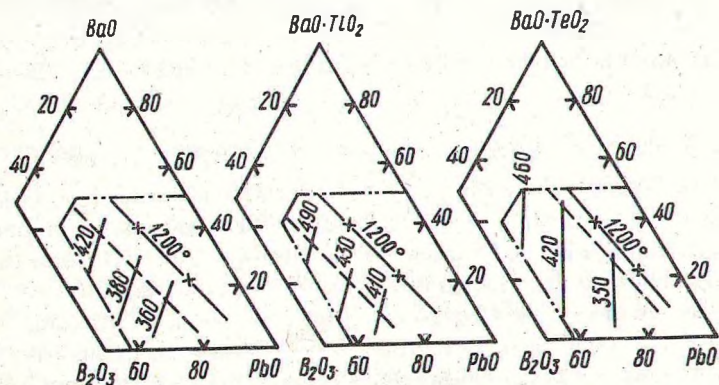


Рис. 3. Стеклообразование и свойства стекол системы $\text{BaO}(\text{TiO}_2, \text{TeO}_2) - \text{PbO} - \text{B}_2\text{O}_3$. (Усл. обознач. см. на рис. 1).

Окись теллура на кристаллизационные свойства опытных стекол оказывает противоположное действие. Их способность к кристаллизации при замене двухвалентных катионов ионом Te^{4+} значительно снижается. И почти все опытные стекла, лежащие в области стеклообразования, являются устойчивыми против кристаллизации.

На рис. 1--3 представлены результаты изучения температуры начала размягчения, значения которой довольно низки для всех исследуемых стекол ($360\text{--}520^\circ$). Она повышается с переходом от бариевой к стронциевой и кальциевой системам. Следует отметить, что этот показатель для кальцийсодержащих стекол на $60\text{--}70^\circ\text{C}$ выше, чем для аналогичных Ba- и Sr-стекол.

Введение в состав стекол тройных систем сильного катиона Ti^{4+} способствует повышению температуры начала размягчения стекол во всех исследуемых системах в среднем на $20\text{--}30^\circ\text{C}$, что объясняется упрочнением структурного каркаса стекол. Окись теллура, введенная в опытные стекла, значительно снижает эту температуру (до $460\text{--}340^\circ\text{C}$) благодаря своей легкоплавкости [6].

Диэлектрические свойства (ϵ и $\text{tg}\delta$) стекол были изучены на образцах в виде дисков диаметром 18 мм и толщиной 1,5 -- 2 мм. Диски изготавливались методом прессования из порошка стекла на парафиновой связке (3%) с последующим спеканием в электрической печи. Температура спекания подбиралась опытным путем и, как правило, на $40\text{--}50^\circ$ превышала температуру начала размягчения стекол. В качестве электрода использовалось серебро, нанесенное методом вжигания серебряносодержащей пасты.

Измерение диэлектрических свойств проводилось на частоте 1 мГц при комнатной температуре. Установлено, что диэлектрическая проницаемость стекол находится в пределах 12--16 в системе $\text{CaO--PbO--B}_2\text{O}_3$, 13--17 в $\text{SrO--PbO--B}_2\text{O}_3$ и 15--19 в $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3$, т.е. повышается с увеличением ионного радиуса вводимого двухвалентного катиона, величина которого обуславливает в определенной степени его поляризующую способность. С введением в состав стекол TiO_2 диэлектрическая проницаемость увеличивается в среднем на 2--3 единицы, а в частично закристаллизованных стеклах и выше, поскольку вид и качество кристаллической фазы оказывают значительное влияние на диэлектрическое смещение. Согласно рентгенофазовому анализу, такими фазами являются титанаты свин-

ца и щелочноземельных металлов. Тангенс угла диэлектрических потерь колеблется в широких пределах: $25--80 \cdot 10^{-4}$ в системе $\text{CaO--PbO--B}_2\text{O}_3$, $26--90 \cdot 10^{-4}$ в $\text{SrO--PbO--B}_2\text{O}_3$ и $21--72 \cdot 10^{-4}$ в $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3$. Такой разброс данных можно объяснить неоднородностью структуры образцов. Стекла, устойчивые против кристаллизации, создают при спекании образцы с относительно однородной структурой, которые имеют $\text{tg } \delta$ в пределах $20--28 \cdot 10^{-4}$. Стекла, кристаллизующиеся в интервале температуры спекания, образуют частично закристаллизованные материалы. Причем с увеличением дисперсности порошка кристаллизационная способность их значительно возрастает [7]. Выделившиеся кристаллические фазы оказывают весьма существенное влияние на диэлектрические потери материала.

С введением в системы TiO_2 заметна тенденция к снижению $\text{tg } \delta$ как некристаллизующихся, так и кристаллизующихся стекол. Здесь очевидно благоприятное влияние TiO_2 в составе стекловидной и титансодержащей кристаллической фаз. При введении TeO_2 в состав стекол изученных систем значения $\text{tg } \delta$ колеблются незначительно — в пределах погрешности опыта.

Вывод. Проведенное исследование трех- и четырехкомпонентных свинцовоборатных с различными окислами двух- и четырехвалентных металлов показало возможность синтеза в них диэлектрических материалов с хорошими технологическими свойствами, устойчивых против кристаллизации, с низкой температурой начала размягчения и сравнительно высокими значениями диэлектрической проницаемости. При осуществлении дополнительной работы по стабилизации диэлектрических потерь в опытных оптимальных составах эти материалы могут быть использованы в качестве диэлектриков в высокочастотных конденсаторах.

Л и т е р а т у р а

1. Аппен А.А. Расчет свойств силикатных стекол. Вильнюс, 1963.
2. Мазурин О.В. Электрические свойства стекла. Л., 1962.
3. Роус Б. Стекло в электронике. М., 1969. 265 — 274.
4. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В. Материалы радиоэлектронной техники. М., 1969, 219.
5. Вейль В.А. Образование центров кристаллизации, кристаллизация и стеклообразование. — В сб.: Стекло. М., 1963, 17—45.
6. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970, 41.
7. Ермоленко Н.Н., Шамкалович В.И., Дятлова

Е.М. Влияние гранулометрического состава стеклопорошка на процесс спекания, кристаллизации и свойства материала в системе $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--SrO--PbO}$. В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, 1975, вып. 4, 25--31.

УДК 666.01

З.Ф. Манченко, канд.техн.наук

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ С ЦЕЛЮ СИНТЕЗА ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ*

Легкоплавкие стекла в последние годы стали пользоваться широким спросом в электронной технике. Их применяют в качестве герметичных спаев, защитных покрытий полупроводниковых приборов, стеклянных припоев, эмалей и т.д.

Однако существующие легкоплавкие стекла в полной мере не удовлетворяют требованиям по коэффициенту теплового расширения, диэлектрическим свойствам, химической устойчивости, адгезии и т.д. Составы их в большинстве своем многокомпонентны и относятся к свинцовым щелочесодержащим системам. Бесщелочные легкоплавкие стекла получены в основном в медесодержащих свинцово-боратных системах с добавками окислов редкоземельных металлов [2--12]. Многие из этих стекол синтезируются с применением фтористых соединений свинца PbF_2 , цинка ZnF_2 и др. [4--6, 11, 12].

В системе $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ получен легкоплавкий стеклоприпой состава $\text{SiO}_2\text{--}12,17; \text{B}_2\text{O}_3\text{--}12,0; \text{PbO--}72,3$ и $\text{BaO--}3,0\%$, имеющий температуру начала размягчения 400° . Однако систематических исследований по ней до настоящего времени не проводилось.

В данной работе изучались многосвинцовая часть системы $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в следующих ее сечениях (рис. 1):
 $x \text{BaO} \cdot y \text{PbO} \cdot z \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z \text{SiO}_2$; $x \text{BaO} \cdot y \text{PbO} \cdot 15 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot xz \text{SiO}_2$;
 $x \text{BaO} \cdot y \text{PbO} \cdot 20 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z \text{SiO}_2$.

* Работа выполнялась под руководством докт.техн.наук, профессора Н.Н. Ермоленко.