

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ТЕЛЛУРА НА КРИСТАЛЛИЗАЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВИНЦОВО-ТЕЛЛУРИТНЫХ СТЕКОЛ

Легкоплавкие свинцово-теллуритные стекла системы $PbO-B_2O_3-TeO_2-SiO_2$ широко используются в качестве защитных покрытий и спаев с различного рода материалами [1]. Характерными особенностями этих стекол являются высокие диэлектрические показатели в сочетании с большим температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), низкой температурой спаивания, повышенными водостойкостью и адгезионной прочностью. Данные параметры разработанных стекол в первую очередь определяются содержанием оксидов теллура и свинца [2, 3].

В настоящей работе рассматривается влияние оксида теллура на кристаллизационные и физико-химические свойства стекол системы $PbO-B_2O_3-TeO_2-SiO_2$.

Чтобы исключить влияние остальных компонентов, проводились исследования стекол, в которых соотношение оксидов постоянно — $PbO : B_2O_3 : SiO_2 = 2 : 1 : 1$, а молярная доля TeO_2 x_{TeO_2} возрастает от 0 до 50 %.

Кристаллизационная способность стекол изучена с помощью методов массовой градиентной кристаллизации в интервале температур 300—600 °С и дифференциально-термического анализа, выполненного на дериватографе системы Паулик—Паулик—Эрдеи. Свойства стекол определялись в соответствии с существующими ГОСТами.

Анализ результатов градиентной кристаллизации стекол показал, что в этой серии составов существуют некристаллизующиеся стекла, содержащие до 20 % TeO_2 , и стекла, кристаллизующиеся с образованием поверхностной пленки, корки и объемной кристаллической структуры, в которых доля TeO_2 выше 25 %, т. е. с увеличением доли оксида теллура больше 25 % кристаллизационная способность стекол возрастает. Результаты градиентной кристаллизации согласуются с данными, полученными при изучении кристаллизационной способности стекол методом ДТА.

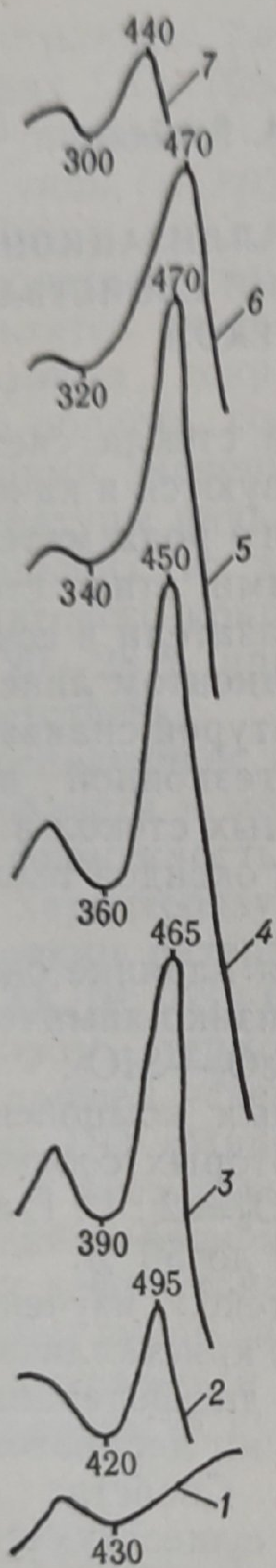


Рис. 1. Термограммы опытных стекол системы в зависимости от молярной доли TeO_2 :

1 — 20 %; 2 — 25 %; 3 — 30 %; 4 — 35 %; 5 — 40 %; 6 — 45 %; 7 — 50 %

Введение в составы стекол оксида теллура значительно повышает плотность исследуемых стекол — с 5740 до 6750 кг/м^3 . Это объясняется тем, что оксид теллура об-

На рис. 1 представлены термограммы стекол, содержащих TeO_2 от 20 до 50 %. Составы с 0—20 % TeO_2 проявляют устойчивость к кристаллизации. Термограмма стекла с 20 % TeO_2 характеризуется одним эндотермическим эффектом, обусловленным размягчением стекла. Введение более 20 % TeO_2 приводит к появлению на термограммах экзотермического эффекта, свидетельствующего о выделении кристаллической фазы. Изменение экзопиков по интенсивности и их смещение по температуре связано с изменением характера кристаллизации стекол по мере роста содержания оксида теллура. Максимальной кристаллизационной способностью характеризуется состав с 35 % TeO_2 . Фазовый состав продуктов кристаллизации стекол изменяется от теллурита свинца до твердых растворов боратов и силикатов свинца и, наконец, силикатов свинца.

В результате исследования физико-химических свойств стекол установлено, что введение TeO_2 приводит к возрастанию плотности d и ТКЛР, снижению микротвердости H и температуры начала размягчения $t_{н.р}$ (рис. 2).

Температура начала размягчения опытных стекол изменяется в зависимости от содержания TeO_2 от 470 до 300 °С. Зависимость ТКЛР от доли TeO_2 антибатна таковой для $t_{н.р}$. С увеличением доли оксида теллура ТКЛР опытных стекол возрастает с $85 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$ до $185 \cdot 10^{-7}$ град $^{-1}$.

ладает большой атомной массой. Микротвердость стекла, не содержащего оксида теллура, составляет 3702 МПа. При введении до 15 % TeO_2 микротвердость резко снижается (2244 МПа). Дальнейшее введение оксида теллура до 50 % приводит к более плавному уменьшению

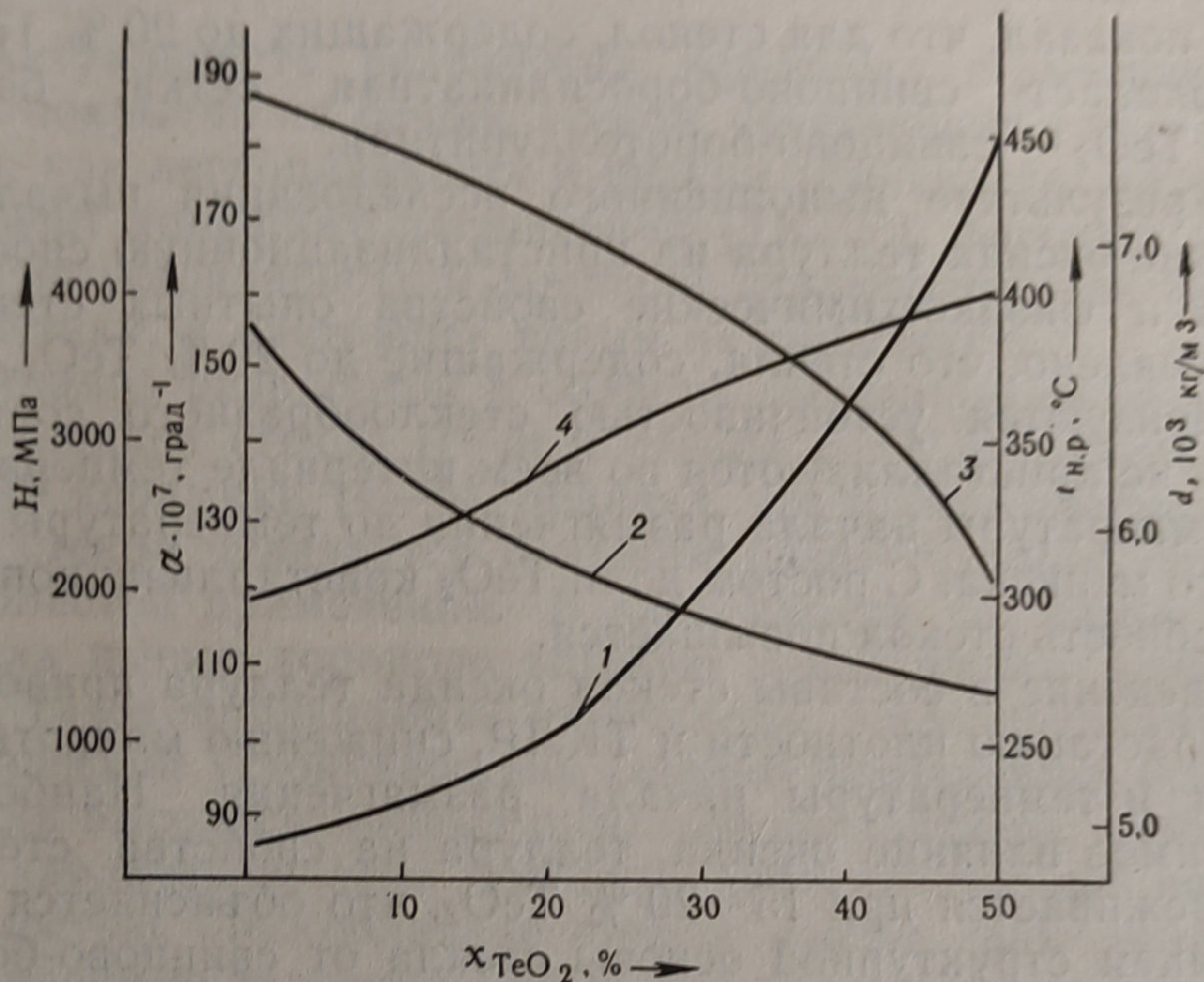


Рис. 2. Влияние TeO_2 на физико-химические свойства свинцово-теллуридных стекол:

1 — ТКЛР; 2 — микротвердость; 3 — температура начала размягчения; 4 — плотность

микротвердости до 1355 МПа. Снижение микротвердости с увеличением содержания TeO_2 свидетельствует о том, что введение оксида теллура вызывает ослабление химических связей в стекле.

Следует отметить, что наиболее заметное влияние TeO_2 на физико-химические свойства стекол наблюдается при его доле 15—20 %. Зависимость свойств от содержания TeO_2 не носит прямолинейного характера. На кривых зависимости «состав—свойство» (см. рис. 2) наблюдается перегиб в области 15—20 % TeO_2 , который может быть вызван либо координационными перестройками в структуре, либо изменением структурной основы самого стекла. По данным ИК спектроскопического исследования, координационное состояние иона теллура в

исследуемых стеклах не изменяется и равно трем, что подтверждается стабильностью полосы поглощения в области $630\text{--}645\text{ см}^{-1}$, характерной для теллуркислородных группировок. Следовательно, перегиб на кривых зависимости «состав—свойство» вызван изменением структурной основы самого стекла, что находится в соответствии с данными ЭПР опытных стекол. Анализ спектров ЭПР показал, что для стекол, содержащих до 20 % TeO_2 , преобладает свинцово-боросиликатная сетка, более 20 % TeO_2 — свинцово-боротеллуридная.

В результате выполненного исследования выявлено влияние оксида теллура на кристаллизационную способность и физико-химические свойства опытных стекол. Установлено, что стекла, содержащие до 20 % TeO_2 , характеризуются устойчивостью стеклообразного состояния и не кристаллизуются во всем интервале температур от температуры начала размягчения до температуры нулевого мениска. С ростом доли TeO_2 кристаллизационная способность стекол повышается.

Введение в составы стекол оксида теллура приводит к возрастанию плотности и ТКЛР, снижению микротвердости и температуры начала размягчения. Наиболее ощутимое влияние оксида теллура на свойства стекол прослеживается при 15—20 % TeO_2 , что объясняется изменением структурной основы стекла от свинцово-боросиликатной до свинцово-боротеллуридной.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова Н. М., Рачковская Г. Е., Смолонская А. Г. Легкоплавкие стекла для фольговых резисторов // Стекло, ситаллы и силикаты.— Минск, 1985.— Вып. 14.— С. 11—13.
2. Смолонская А. Г., Рачковская Г. Е. Структурные особенности свинцово-теллуридных стекол // Тез. докл. науч.-техн. конф. мол. специалистов, посвящ. XX съезду ВЛКСМ.— Гусь-Хрустальный, 1986.— С. 75—76.
3. Смолонская А. Г., Рачковская Г. Е. Исследование физико-химических свойств стекол в системе $\text{PbO—B}_2\text{O}_3\text{—TeO}_2\text{—SiO}_2$ // Тез. докл. 2-й конф. мол. ученых хим. фак. РПИ и ЛГУ.— Рига, 1987.— С. 90.