

Г. Б. Рачковская, А. Б. Бутылин

КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ

Легкоплавкие стекла, содержащие оксиды свинца, цинка, висмута, представляют как научный, так и практический интерес. Анализируя разработки в области легкоплавких стекол [1, 2], можно сделать вывод, что, несмотря на ценные качества, известные стекла имеют ряд недостатков, ограничивающих их применение, в частности низкую химическую устойчивость (III–IV гидролитический класс), относительно высокую температуру начала размягчения, неудовлетворительные электрофизические свойства, низкую механическую и адгезионную прочность. Стеклоцементом же, созданным на основе легкоплавких стекол, присущи многие преимущества. Наличие определенных кристаллических фаз, формирующихся в процессе термической обработки стекол, способствует значительному улучшению физико-химических свойств материала и

позволяет расширить область технического применения последнего. В связи с этим изучение кристаллизационных свойств легкоплавких стекол важно как для исследования самого процесса кристаллизации стекол, так и для определения температурных режимов их термообработки при получении стеклоцементов.

Перспективность синтеза стеклоцементов на основе висмутсодержащих стекол показана нами ранее [3]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования процесса кристаллизации висмутсодержащих стекол методами дифференциально-термического и рентгенофазового анализов.

Для изучения были взяты две серии стекол с возрастающей молярной долей оксида висмута $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$: первая – с постоянной долей оксида цинка $x_{\text{ZnO}} = 10\%$ и вторая – с $x_{\text{ZnO}} = 20\%$.

Дериватограммы опытных стекол (рис. 1) характеризуются одним эндотермическим эффектом в области температур 340–360 °С, обусловленным процессами размягчения стекла, и двумя экзотермическими эффектами, которые вызваны выделением кристаллических фаз.

Анализ дериватограмм первой серии стекол (рис. 1, а) показал, что с ростом в их составах $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ характер кристаллизации стекол резко изменяется. Введение оксида висмута от 5 до 25 % хотя и повышает кристаллизационную способность стекол, но весьма незначительно. Процессу кристаллизации свойственны малая интенсивность и небольшое количество образовавшихся кристаллических фаз. На кривых ДТА фиксируются два экзотермических эффекта при 420–460 и 500 °С, соответствующих образованию кристаллических фаз. С увеличением $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ от 35 до 45 % резко повышается интенсивность процесса кристаллизации стекла, о чем свидетельствует четкий, узкий контур экзоэффекта. Однако при введении 45 % оксида висмута оба экзоэффекта сдвигаются в высокотемпературную область на 45–65°. На основании этого можно заключить, что при одинаковой интенсивности процесса кристаллизации для стекол с 35 и 45 % Bi_2O_3 энергия активации данного процесса минимальная для стекла с 45 % Bi_2O_3 .

При анализе кривых ДТА второй серии стекол (рис. 1, б) видно, что рост x_{ZnO} в составе висмутсодержащих стекол снижает их кристаллизационную способность, так как экзотермические эффекты сдвигаются в область более высоких температур. Интенсивность процесса кристаллизации этой серии стекол возрастает, что, вероятно, объясняется формированием при одних и тех же температурах экзоэффектов нескольких кристаллических фаз. Для дериватограмм данных стекол ха-

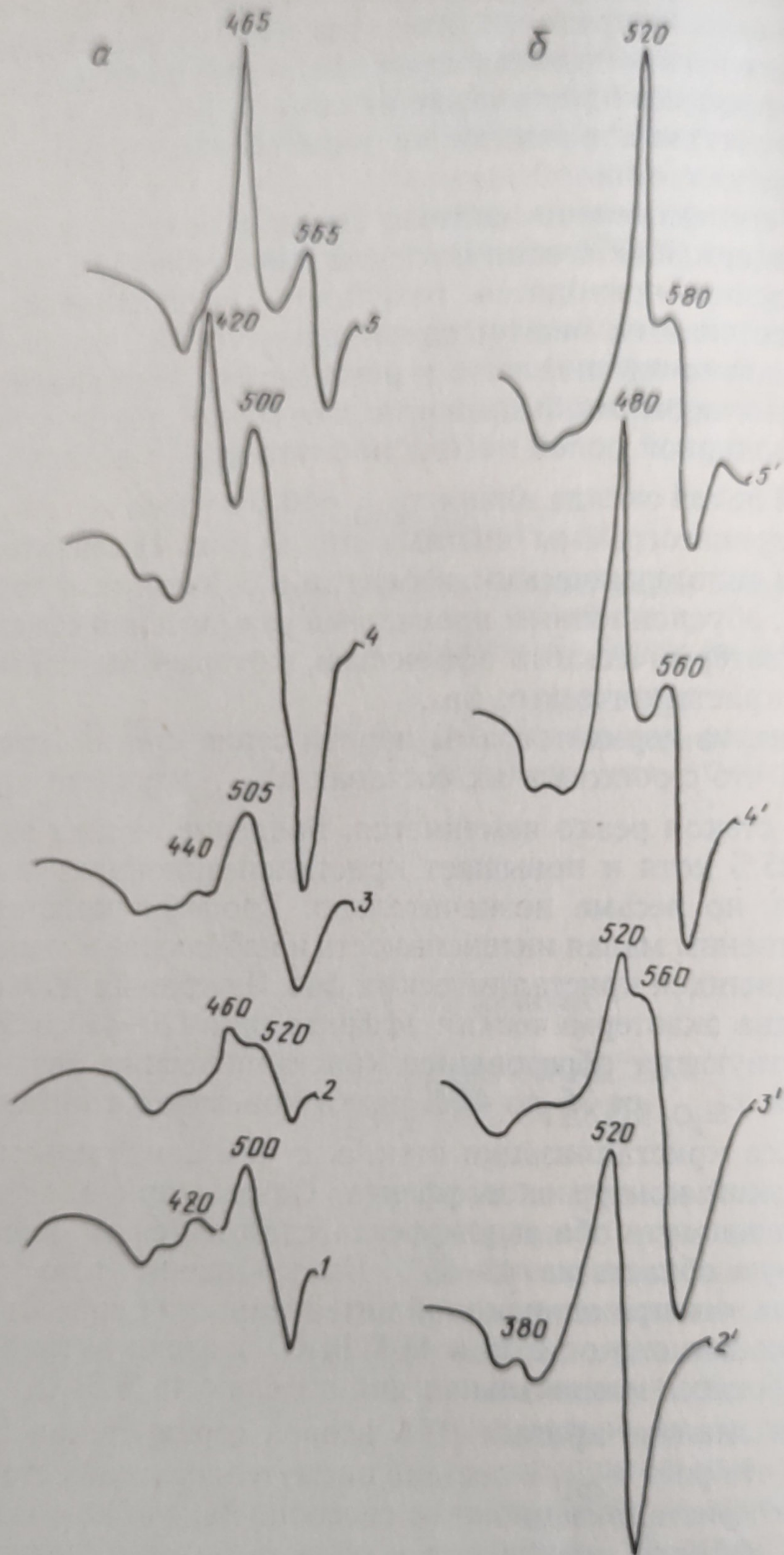


Рис. 1. Дериwатограммы висмутсодержащих стекол первой (а) и второй (б) серий:
 $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$, %: 1 - 5; 2, 2' - 15; 3, 3' - 25; 4, 4' - 35; 5, 5' - 45

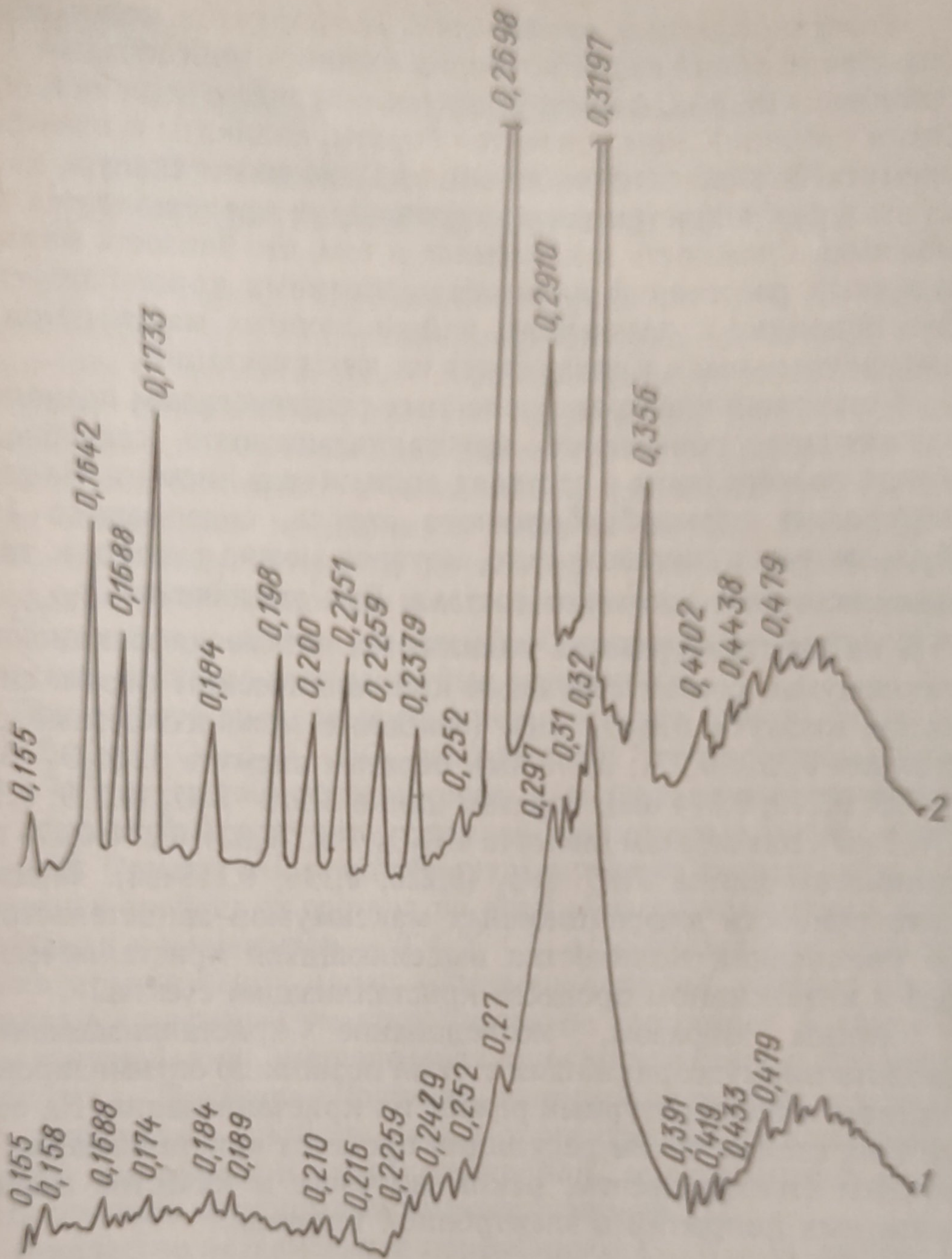


Рис. 2. Дифрактограммы термообработанных висмутсодержащих стекол:
 1 — 15% Bi_2O_3 ; 2 — 35% Bi_2O_3 .
 Межплоскостные расстояния даны в нанометрах

рактен четко выраженный узкий контур экзотермического эффекта, нисходящая ветвь которого имеет слабовыраженное плечо в области $560\text{--}580^\circ\text{C}$. Его можно отнести ко второму экзоэффекту, обусловленному выделением новых кристаллообразований, разрушение которых происходит при $600\text{--}620^\circ\text{C}$. Заметное влияние оксида висмута на повышение кристаллизационной способности стекол проявляется при введении 35% Bi_2O_3 .

Рентгенофазовый анализ (рис. 2) продуктов кристаллизации стекол обеих серий позволил выявить многообразие кристаллических фаз, формирующихся в процессе тепловой обработки стекол. К ним относятся бораты, силикаты и плюмбаты висмута, бораты и силикаты цинка. Однозначно сказать, какая из этих фаз является доминирующей, не представляется возможным. Сложность заключается в том, что близость межплоскостных расстояний идентифицированных кристаллических фаз приводит к наложению дифракционных максимумов на дифрактограммах и затрудняет их интерпретацию.

Сопоставление представленных рентгенограмм позволяет подтвердить повышение кристаллизационной способности стекол по мере роста в составах доли оксида висмута. На рентгенограмме термообработанного стекла, содержащего 15% Bi_2O_3 , имеется широкое гало, которое можно отнести к твердым растворам сложного состава. При увеличении $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ до 35% на рентгенограммах появляются четкие дифракционные максимумы, соответствующие кристаллическим фазам: силикатам висмута $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ (основные межплоскостные расстояния 0,320; 0,271; 0,173 нм), боратам висмута $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (0,320; 0,270; 0,174 нм), боратам цинка $3\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ (0,319; 0,335; 0,413 нм), плюмбатам висмута $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ (0,324; 0,274; 0,176 нм), силикатам цинка $\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$ (0,226; 0,196; 0,118 нм). Высокая интенсивность дифракционных максимумов свидетельствует об увеличении количества выделяющихся кристаллических фаз и интенсивном процессе кристаллизации стекла.

Таким образом, исследование кристаллизационных свойств висмутсодержащих стекол позволило оптимизировать составы и температурный режим их кристаллизации. На основе этих стекол путем регуляции процесса кристаллизации получены стеклоцементы, рекомендуемые в качестве спаев и защитных покрытий в электронной технике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. Легкоплавкие стекла. — М., 1970. — 144 с.
2. Журавлев Г. И. Стекла для электронной промышленности // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1982. — Т. 27, № 5. — С. 518—525.
3. Бобкова Н. М., Рачковская Г. Е., Смолонская А. Г., Бутылин А. Б. Применение легкоплавких стекол для повышения надежности изделий электронной техники // Проблемы качества и надежности изделий электронной техники, радиоэлектронной аппаратуры и средств управления. — Мн., 1988. — С. 71—72.