

УДК 666.29

Н. М. БОБКОВА

БОРАТНЫЕ СТЕКЛА КАК ОСНОВА ЛЕГКОПЛАВКИХ МАЛОСВИНЦОВЫХ ГЛАЗУРЕЙ, ФЛЮСОВ И ПРИПОЕВ

Легкоплавкие стекла нашли применение в качестве припоев в вакуумной технике и электронике, а также как составная часть легкоплавких глазурей, эмалей, флюсов, защитных покрытий для терморезисторов, транзисторов и миниатюрных контуров в микроэлектронике [1–5]. Легкоплавкие стекла позволяют получать вакуумплотные спаи при низкой температуре и флюсы для низкотемпературных красок при декорировании стеклоизделий.

Практически большинство составов легкоплавких стекол относятся к свинецсодержащим боросиликатным системам. Сильное флюсующее действие оксида свинца делает его незаметным при получении легкоплавких эмалей и глазурей, а в производстве флюсов и припоев содержание его нередко достигает 70–80% [1,4–7]. Однако экологические проблемы синтеза стекол с использованием высокотоксичного оксида свинца ставят задачу по получению легкоплавких стекол на основе бессвинцовых или малосвинцовых систем. Одним из путей решения этих задач может быть использование для этих целей несиликатных, в частности, боратных систем, не содержащих SiO_2 или содержащих его в очень малых количествах.

Боратные стекла обладают повышенной легкоплавкостью. Как известно, структура чисто борного стекла из B_2O_3 строится из бороксольных колец из трех треугольников $[\text{BO}_3]$, соединенных между собой общим атомом кислорода. Связывание одним атомом кислорода двух соседних бороксольных колец приводит к появлению существенно ослабленных межмолекулярных связей между ними. Кроме того, эти кольца формируют двухмерные слои (плоскостные сетки), связанные между собой слабыми ван-дер-ваальсовскими связями [8]. Благодаря наличию слабых связей между структурными комплексами и плоскостными сетками, оксид бора имеет гораздо более низкую температуру плавления — 450 °С, чем SiO_2 — 1728 °С, хотя прочности единичных связей В—О и Si—О сопоставимы друг с другом и равны соответственно 496 и 444 кДж/моль.

Однако чисто борное стекло не представляет практического интереса из-за его высокой гигроскопичности и малой химической устойчивости. Введение в борное стекло оксидов R_2O и RO приводит к существенной перестройке его структуры, в частности, к появлению групп $[\text{BO}_4]$, которые способствуют тотальному трехмерному сшиванию плоскостных сеток из $[\text{BO}_3]$. Такой процесс приводит к некоторому повышению температур плавления смесей, понижению значений термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и повышению химической устойчивости.

Так, согласно данным различных авторов [9], ТКЛР щелочно-боратных стекол при введении оксидов R_2O изменяется от $146 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для чистого B_2O_3 до $70 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при введении 20 мол.% Li_2O , до $90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при введении 20 мол.% Na_2O и до $110 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ при введении того же количества K_2O (рис. 1, а). Аналогичное изменение ТКЛР вызывают и оксиды щелочно-земельных металлов. При дальнейшем увеличении содержания R_2O и RO , т. е. свыше 20 мол.% ТКЛР стекол вновь увеличивается (кривые построены Н. М. Бобковой по цифровым данным [9]).

Особое внимание привлекает поведение кривых ликвидуса в щелочно-боратных системах. Только в боратных системах наблюдается рост температур ликвидуса при добавлении к чистому веществу (B_2O_3) второго компонента (рис. 1, б). При введении порядка 15 мас.% R_2O температуры плавления смесей повышаются от 450 °С для B_2O_3 до 700 °С для K_2O , 760 для Na_2O и 900 °С для Li_2O . Однако и в этом случае стекла остаются достаточно легкоплавкими. Эти данные подтверждают реальность получения на основе боратных систем легкоплавких стекол с различным диапазоном изменения термического коэффициента линейного

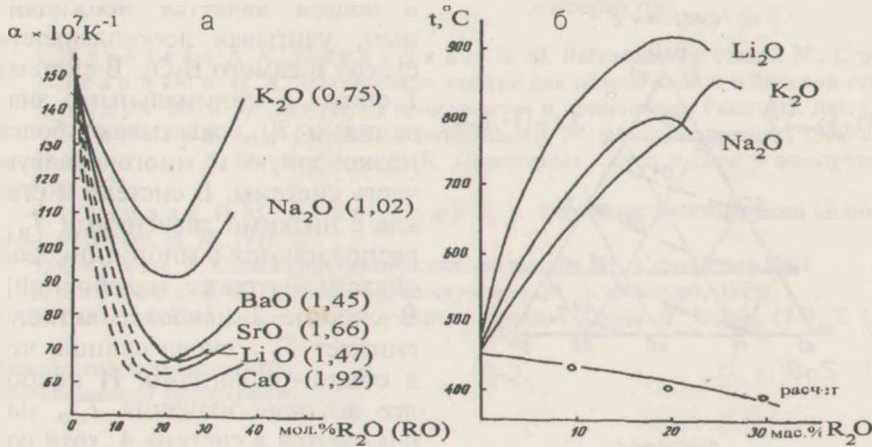


Рис. 1. Зависимость ТКЛР боратных стекол (а) от содержания щелочных и щелочно-земельных оксидов (в скобках приведен ионный потенциал катионов) и положение кривых ликвидуса (б) в щелочно-боратных системах (внизу приведена расчетная кривая ликвидуса по уравнению Шредера—Ле-Шателье)

расширения и достаточной химической устойчивостью без введения значительных количеств такого интенсивного плавня как оксид свинца.

В данной работе исследовали стекла на основе боратных систем, как базовых для синтеза легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев.

Исследования выполняли в системах:

- 1) $B_2O_3-Al_2O_3-K_2O$ при постоянных содержаниях Li_2O , PbO (5 мол. %), ZnO и CaO ;
- 2) $B_2O_3-ZnO-SrO$ при постоянном содержании Li_2O , PbO (5 мол. %), SiO_2 и Al_2O_3 ;
- 3) $B_2O_3-ZnO-PbO$ при постоянном содержании SiO_2 и BaO ;
- 4) $B_2O_3-Al_2O_3-CaO$ при постоянном содержании MgO , SrO и BaO .

Содержание основного стеклообразователя - B_2O_3 изменялось в пределах 20—60 мол. %.

Стекла варились в корундизовых тиглях в электрической печи (системы 1—3) и в шамотных тиглях в газовой печи (система 4). Наиболее легкоплавкими оказались стекла систем 2 и 3. Для их синтеза достаточно температуры 900 °С. Стекла систем 1 и 4 также легкоплавки и синтезируются при температурах 1000—1100 °С. То есть практически все стекла можно отнести к сверхлегкоплавким.

Характерно, что всем исследуемым стеклам присуща высокая устойчивость стеклообразного состояния. Почти все они не проявляют никаких признаков кристаллизации в интервале температур 600—900 °С и выдержке 1 ч. Отсутствуют экзопики кристаллизации и на кривых ДТА стекол. Лишь стекла системы 2 имеют очень слабо выраженные экзотермические эффекты на кривых ДТА в области температур 700—730 °С.

Для всех стекол были измерены температуры начала размягчения (по методу вдавливания в стекло металлического стержня под нагрузкой 100 г) и температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) (на вертикальном dilatометре ДКВ — 5А).

На рис. 2 приведены данные по зависимости температуры начала размягчения от состава во всех четырех системах. Практически во всех системах наиболее активное влияние на $T_{нр}$ оказывает B_2O_3 , но в сторону увеличения этого параметра, что

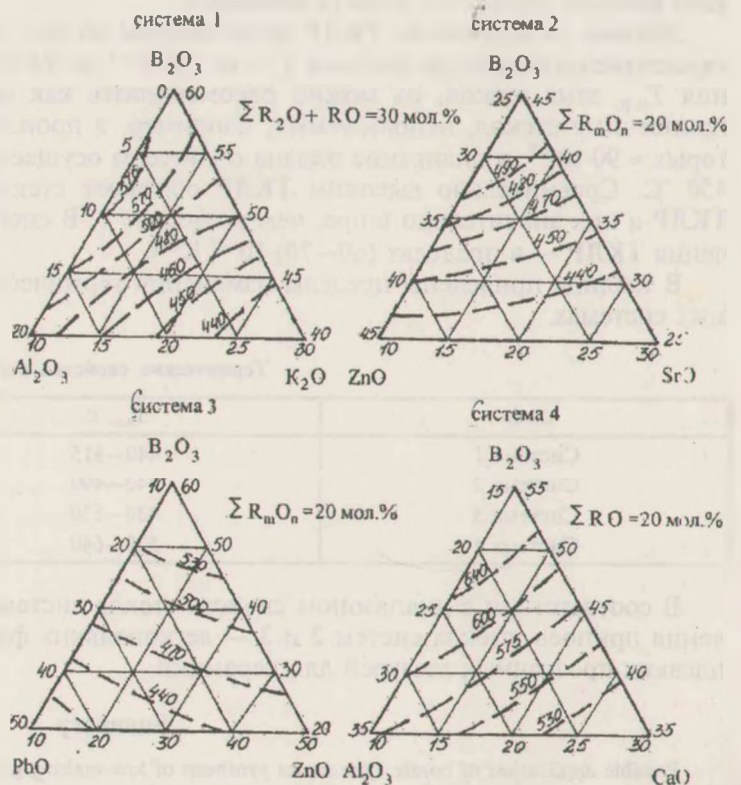


Рис. 2. Зависимость $T_{нр}$ от состава в системах 1—4

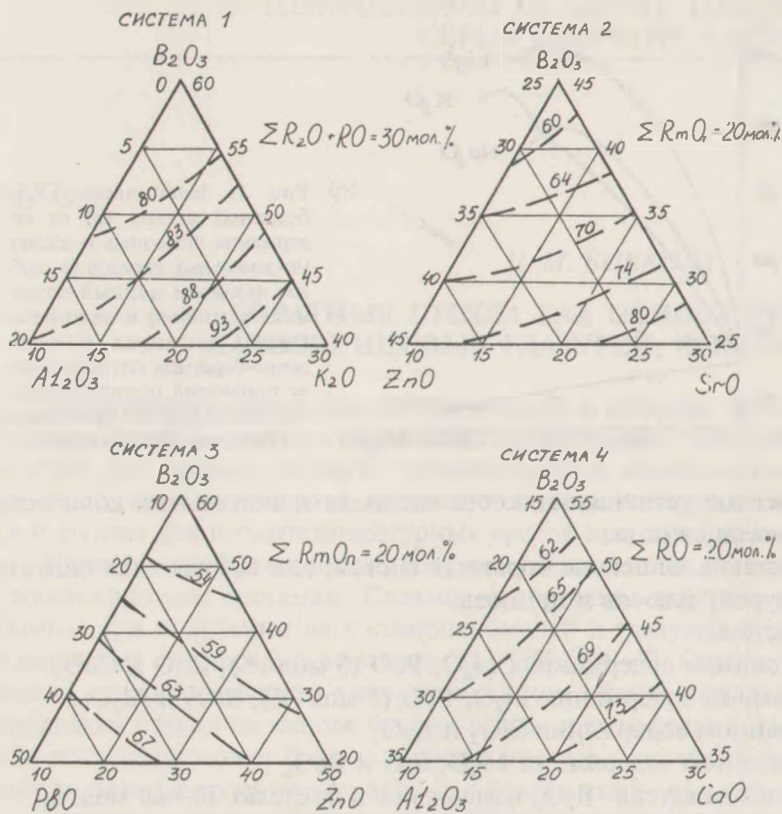


Рис. 3. Зависимость ТКЛР от состава в системах 1—4

отметить тот факт, что, как было установлено при определении температур размягчения, многоцинковые составы не подвержены явлениям ликвации, хотя известно, что в системе $B_2O_3 - ZnO$ имеется обширная область ликвации.

Данные по величинам ТКЛР представлены на рис. 3. Максимальными значениями ТКЛР характеризуются стекла системы 1 — от $80 \cdot 10^{-7}$ до $93 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Учитывая пониженные значения $T_{н.р.}$ этих стекол, их можно рекомендовать как основу для получения малосвинцовых припоечных стекол, используемых, например, в производстве кинескопов, ТКЛР стекла которых $\approx 90 \cdot 10^{-7}$, а спаивание экрана с конусом осуществляют при температуре порядка $440-450^\circ C$. Сравнительно высоким ТКЛР обладают стекла системы 2. Но интервал значений ТКЛР в них значительно шире, чем в системе 1. В системах 3 и 4 наблюдаются близкие значения ТКЛР — в пределах $(60-70) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

В таблице приведены пределы изменения термических свойств опытных стекол в изучаемых системах.

Термические свойства стекол

Стекла	$T_{н.р.}, ^\circ C$	ТКЛР, $\times 10^{-7} K^{-1}$
Система 1	440—515	80,6—93,3
Система 2	440—490	60,3—80,3
Система 3	430—530	53,7—67,0
Система 4	530—640	62,7—73,7

В соответствии с диапазоном свойств стекла системы 1 могут служить основой для получения припоев, стекла систем 2 и 3 — легкоплавких флюсов, и стекла систем 3 и 4 — легкоплавких прозрачных глазурей для керамики.

Summary

Possible application of borate systems for synthesis of low-melting glasses has been studied/ The data on the phase diagrams of the systems with alkaline and alkaline earth metals and on thermal expansion of the glasses as well as the res *s of low-lead glass synthesis on the basis of the borate systems are presented.

в общем является неожиданным, учитывая легкоплавкость стекол и самого B_2O_3 . В системе 1 стекла с минимальными значениями $T_{н.р.}$ охватывают более низкорборную и многокалиевую часть системы. В системе 2 стекла с низкими значениями $T_{н.р.}$ располагаются в многоцинковой области (и также малоборной). В системе 3 наиболее активно снижает $T_{н.р.}$ оксид свинца, что в общем-то логично. И наиболее высокие значения $T_{н.р.}$ наблюдаются в системе 4, хотя содержание B_2O_3 в этих стеклах высокое.

Учитывая очень низкие температуры варки всех этих стекол — $900-1100^\circ C$, следует вывод, что все стекла очень короткие и температурные интервалы между температурой плавления и температурой размягчения у борных стекол (от $900-1000$ до $440-600^\circ C$) существенно меньше, чем у обычных силикатных (у последних от 1500 до $560-600^\circ C$). Особо следует

Литература

1. Журавлев А. К., Павлушкин Н. М. Легкоплавкие стекла. М.: Стройиздат, 1970.
2. Левицкий И. А. Легкоплавкие глазури для облицовочной и бытовой керамики. Мн.: БГТУ, 1999.
3. Эйдук Ю. Я. // Глазури, их производство и применение. Рига: АН. Лат. ССР, 1964. С. 29—36.
4. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1966. С. 190—195.
5. Юрков Л. Ф., Лекко В. К. Переходные стекла и спаи в электровакуумной промышленности. М.: Энергия, 1979.
6. Иванова В. М., Кочеткова Г. В. Обработка стеклоизделий силикатными красками // Обзор информ. ВНИИЭСМ. М., 1978.
7. Страд З. Стеклокристаллические материалы. М.: Стройиздат, 1988.
8. Тарасов В. В. Проблемы физики стекла. М.: Стройиздат, 1979.
9. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справ. Л.: Наука, 1973 (Т. 1); 1975 (Т. 2).

*Белорусский государственный
технологический университет*

*Поступила в редакцию
23.04.2002*