

ЛЕГКОПЛАВКИЕ СТЕКЛА НА ОСНОВЕ БОРАТНОЙ СИСТЕМЫ

Н. М. Бобкова, С. А. Хотько

Белорусский государственный технологический университет

Легкоплавкие стекла применяются в качестве припоев в вакуумной технике и электронике, в производстве интегральных схем, в качестве защитных покрытий элементов в электронной технике, для нанесения различного рода рисунков и надписей на стеклянные изделия, а также для спаев стекла со стеклом и стекла с металлом. Спаи с помощью легкоплавких стекол однородны и при соответствующем подборе ТКЛР свободны от напряжений.

Легкоплавкие некристаллизующиеся стекла для использования в качестве флюсов в производстве силикатных красок для стеклоизделий синтезировали в основном в системах $PbO - B_2O_3 - SiO_2$ и $Na_2O - PbO - B_2O_3 - SiO_2$ [1]. Массовое содержание PbO в них изменяется от 50 до 78 %, а температура размягчения — от 380 до 470 °С.

Наиболее активные исследования в области получения легкоплавких стекол проводились в 60–80-е годы прошлого столетия в связи с необходимостью разработки ситалло- и стеклоцементов, широко применяемых для спаивания деталей электронных трубок цветного телевидения, для спаев стекла с металлом, изготовления многослойных интегральных схем, герметизации стеклопакетов. Основные исследования были выполнены в системах $PbO - ZnO - B_2O_3$ и $PbO - ZnO - B_2O_3 - SiO_2$ [2]. Согласно данным работы [3], в первой системе установлено образование ряда очень легкоплавких соединений: $2PbO \cdot ZnO \cdot B_2O_3$ с температурой инконгруэнтного плавления 575 °С, $2PbO \cdot 2ZnO \cdot B_2O_3$ с инконгруэнтным плавлением при температуре 730 °С и $4PbO \cdot 2ZnO \cdot 5B_2O_3$, плавящегося при температуре 680 °С. Естественно, эвтектики в этой системе, являющиеся основой стеклообразующих составов, еще более легкоплавки. Однако содержание PbO в указанных составах находится на уровне 71,5–79,0 % [2].

Составы припоечных стекол с температурами размягчения 370–380 °С также характеризуются высоким содержанием PbO — от 75,0 до 77,5 % [4].

Высокое содержание токсичного оксида свинца в легкоплавких стеклах нежелательно, так как это создает экологические проблемы как при варке флюсов, так и при их применении.

Поэтому одна из задач настоящего исследования — разработка составов легкоплавких некристаллизующихся стекол с пониженным содержанием PbO . За основу были взяты боратные системы, не содержащие SiO_2 , или с очень низким содержанием SiO_2 .

Ранее выполненные исследования подтверждают положительное влияние ZnO на свойства боратных стекол. В двойной системе $ZnO - B_2O_3$ наиболее легко-

плавкая эвтектика с температурой плавления 961 °С содержит 65,5 % ZnO и 34,5 % B_2O_3 [3] (или с молярным содержанием 62 и 38 % соответственно), т. е. практически молярное соотношение $ZnO : B_2O_3$ в эвтектике примерно равно 1,6. Именно вблизи этой эвтектики располагаются стеклообразующие расплавы с молярным содержанием 45–63 % ZnO и 37–55 % B_2O_3 . ТКЛР стекла, близкого к эвтектике и содержащего 59,9 % ZnO , равен $41,1 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ [5]. Несмотря на высокую легкоплавкость такого стекла, оно не может быть использовано в качестве флюса, прежде всего из-за очень низкого ТКЛР. Требовалась корректировка с введением оксида с более крупным катионом, например SrO .

В системе $SrO - B_2O_3$ стеклообразование отмечено в пределах молярного содержания 23–42 % SrO и 58–77 % B_2O_3 , т. е. при значительно меньших количествах SrO по сравнению с ZnO .

Данные по трехкомпонентной системе $ZnO - SrO - B_2O_3$ приводятся лишь в работе [6] — область стеклообразования находится в пределах 0–60 % ZnO , 0–40 % SrO и 35–70 % B_2O_3 (рис. 1). Эта система и была положена в основу выбора составов для исследования с учетом превышения содержания ZnO над SrO . Для увеличения легкоплавкости и повышения устойчивости стеклообразного состояния дополнительно вводили небольшие постоянные добавки Li_2O , PbO , SiO_2 и Al_2O_3 ($\sum R_m O_n = 20$ %).

Стекла варили в фарфоровых тиглях в электрической силитовой печи при температурах 1000–1100 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 20–30 мин. Все стекла достаточно хорошо проварились. Наиболее легкоплавкими оказались стекла с повышенным содержанием ZnO . Для установления зави-

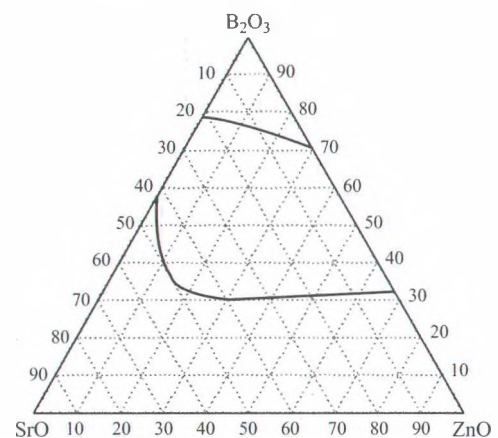


Рис. 1. Область стеклообразования в системе $ZnO - SrO - B_2O_3$ [6]

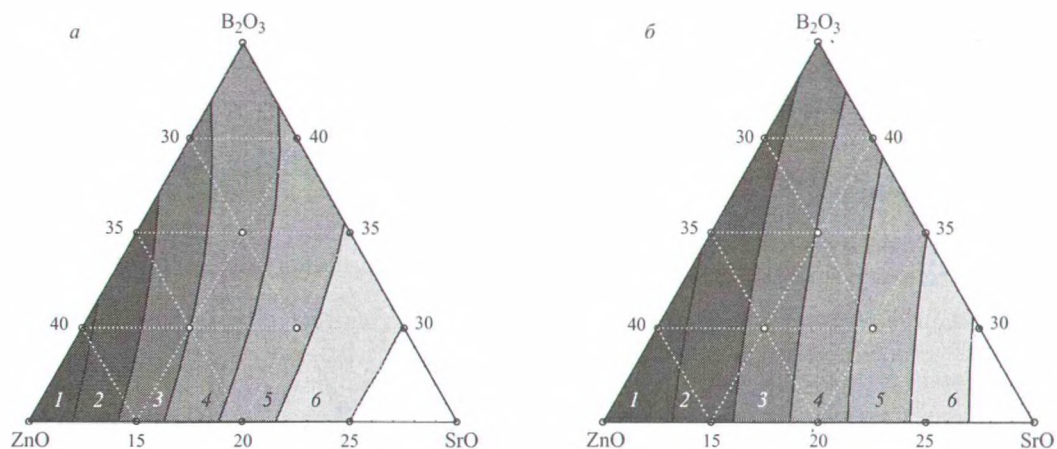


Рис. 2. Зависимость температуры начала размягчения (а) и ТКЛР (б) от состава стекол ($\Sigma R_m O_n = 20\%$) а: 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — 451, 463, 474, 486, 479 и 509 °С соответственно; б: 1, 2, 3, 4, 5 и 6 — $73,5 \cdot 10^{-7}$, $74,7 \cdot 10^{-7}$, $75,8 \cdot 10^{-7}$, $76,9 \cdot 10^{-7}$, $78,1 \cdot 10^{-7}$ и $79,2 \cdot 10^{-7}$ соответственно

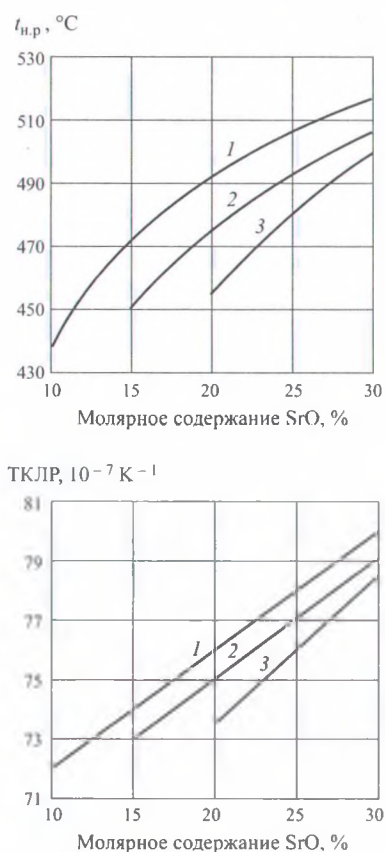


Рис. 3. Влияние SrO на температуру начала размягчения $t_{н.р.}$ и ТКЛР стекол
1, 2 и 3 — 25, 30 и 5 % B_2O_3

симости свойств стекол от состава были изучены такие свойства, как ТКЛР (вертикальный кварцевый dilatометр), температура начала размягчения $t_{н.р.}$ (с помощью кривых ДТА и методом вдавливания металлического стержня), микротвердость (прибор ПМТ-3) и химическая стойкость к воде (порошковый метод).

На рис. 2 приведены обобщенные данные по изменению ТКЛР и $t_{н.р.}$ стекол в исследуемой системе. Установлено, что ТКЛР стекол находятся в пределах $(72 \dots 80) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а $t_{н.р.}$ составляет 440 – 520 °С.

Кривые равного выхода построены с помощью пакета прикладных программ “Statistika” для интегрированной среды Windows-98 на ЭВМ.

Как видно, стекла с минимальной $t_{н.р.}$ (440 – 450 °С) располагаются в многоцинковой части системы. Увеличение содержания B_2O_3 в исследуемой части системы незначительно сказывается на изменении этих параметров. Более наглядно влияние отдельных компонентов прослеживается на рис. 3.

Наиболее активно повышает ТКЛР и $t_{н.р.}$ SrO и соответственно снижает эти показатели ZnO. Увеличение содержания B_2O_3 приводит к снижению ТКЛР, но в значительно меньшей степени, чем повышение концентрации ZnO. При этом все кривые носят плавный характер, что свидетельствует о стабильности структурных групп и отсутствии ощутимых координационных перестроек. Стекла с минимальными значениями $t_{н.р.}$ располагаются в многоцинковой части системы, близкой к эвтектическому соотношению ZnO : B_2O_3 в соответствующей двойной системе.

Данных по структуре и свойствам боратных стекол с молярным содержанием 30 – 45 % B_2O_3 , включающих два оксида RO, немного. В частности, приведены значения ТКЛР стекол системы CaO – ZnO – B_2O_3 [6]. При содержании 20 % CaO и 40 % ZnO ТКЛР стекол составляет $62,3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а при содержании 40 % CaO и 20 % ZnO — $67,5 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. В изучаемой системе фиксируются несколько более высокие значения — ближе к $75,0 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что обусловлено не только введением SrO с более крупным катионом, чем CaO, но и влиянием добавок.

В соответствии с данными работы [7] при молярном содержании R_2O свыше 45 % и B_2O_3 менее 55 % в боратных стеклах идет интенсивное разрушение групп $[BO_4]$ и соответственно увеличение содержания групп $[BO_3]$, причем оксиды крупных катионов ускоряют этот процесс. Следует ожидать, что и в опытных стеклах, содержащих 25 – 45 % B_2O_3 , доля групп $[BO_4]$ незначительна и основная структурная сетка складывается из групп $[BO_3]$. Неизменность структурного состояния бора подтверждается отсутствием ощутимых отклонений на кривых зависимости свойств от состава.

Экспериментальные значения микротвердости опытных стекол находятся в пределах 4400 – 7000 МПа. Минимальными значениями микротвердости, характеризующей суммарную прочность связей в стеклах (как и $t_{нр}$), также обладают многоцинковые составы.

Установлено, что опытные стекла устойчивы к действию воды. Потери массы при кипячении (зерновой метод) в течение 1 ч составляют 0,04 – 0,10 %, т. е. химическая водостойкость равна 99,00 – 99,96 %.

Пределы изменения физико-химических свойств стекол системы $ZnO - SrO - B_2O_3 (+ R_mO_n)$ отражены ниже.

Физико-химические свойства стекол

Температура начала размягчения, °С	440 – 520
ТКЛР, $10^{-7} K^{-1}$	72,4 – 80,3
Микротвердость, МПа	4400 – 7000
Химическая стойкость к воде, %	99,00 – 99,96

Таким образом, оптимальные составы находятся в многоцинковой области с минимальным содержанием B_2O_3 , поскольку эти легкоплавкие стекла обладают минимальной температурой размягчения и соответ-

ствующим ТКЛР, что определяет свойства флюсов. Оптимальные составы стекол можно рекомендовать для использования в качестве легкоплавких флюсов для красок, припоев и спаев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова В. М., Кочеткова Г. В. Обработка стеклоизделий силикатными красками: Обзор. информ. / ВНИИЭСМ. — М., 1978.
2. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. — М.: Машиностроение, 1981.
3. Диаграмма состояния силикатных систем: Справочник / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, Н. Н. Курцева. — М.-Л.: Наука, 1965. — Вып. 1. — С. 144 – 145.
4. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы. — М.: Машиностроение, 1960.
5. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Т. II. — Л.: Наука, 1975.
6. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Т. III. — Л.: Наука, 1975.
7. Брэй Ф. Д. Исследование структуры стекла методом ядерного магнитного резонанса // Стеклообразное состояние. — М.-Л.: Наука, 1965.



ЭКСПОЦЕНТР
МЕЖДУНАРОДНЫЕ ВЫСТАВКИ И ЯРМАРКИ

ПРИГЛАШАЕТ НА ВЫСТАВКИ

6 – 11 сентября

СТРОЙИНДУСТРИЯ И АРХИТЕКТУРА

ЭКСПОГОРОД

20 – 25 сентября

ИНФОКОМ
ИНФОКОММУНИКАЦИИ РОССИИ –
XXI ВЕК

ЭЛЕКТРОННАЯ
РОССИЯ

2-я международная
выставка

4-я международная выставка-форум
по телекоммуникационным новым
и информационным технологиям и их приложениям

Адрес: **123100, Москва, Краснопресненская набережная, 14**
Телефон: **(095) 255-37-99**



ОАО “РОССТРОЙЭКСПО”
приглашает **7 – 11 сентября**

СТРОЙМАРКЕТ

13-я международная выставка-ярмарка

119146, Москва, Фрунзенская наб., 30
Телефоны: (095) 242-89-64, 242-74-25
Факс: (095) 246-74-24