

ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ МАЛОСВИНЦОВЫХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ БОРАТНЫХ СИСТЕМ

С.А.Хотько, Н.М.Бобкова
(БГТУ, г.Минск)

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 [1].

Легкоплавкие некристаллизующиеся стекла для применения в качестве флюсов в производстве силикатных красок для стеклоизделий синтезировались в основном в системах $PbO-B_2O_3-SiO_2$ и $Na_2O-PbO-B_2O_3-SiO_2$. Содержание PbO в них варьируется в пределах от 50 до 78 мас. %, а температура размягчения – от 380 до 470°C.

Наиболее активные исследования в области получения легкоплавких стекол проводились в 60–80-е годы прошлого столетия в связи с необходимостью разработки ситаллоцементов и стеклоцементов, широко применяемых для спаивания деталей электронных трубок цветного телевидения, производстве спаев стекла с металлом и т.д.. Основные исследования проводились в системах $PbO-ZnO-B_2O_3$ и $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$ [2].

Составы припоечных стекол с температурами размягчения 370–380°C также характеризуются высоким содержанием PbO – от 75 до 77,5 мас. %.

Высокое содержание токсичного оксида свинца в легкоплавких стеклах является нежелательным, т. к. создает экологические проблемы как при синтезе флюсов, так и при их применении.

Поэтому одной из задач настоящего исследования явилась разработка составов легкоплавких некристаллизующихся стекол с пониженным содержанием оксида свинца. За основу были взяты боратные системы, не содержащие SiO_2 или с очень низким содержанием SiO_2 .

В результате были исследованы стекла, синтезированные в следующих боратных системах: $ZnO-B_2O_3-PbO$ (система 1) и $ZnO-SrO-B_2O_3$ (система 2).

Данные по выбранным трехкомпонентным системам приводятся в работах Имаока [3]. В системе $ZnO-B_2O_3-PbO$ область стеклообразования по этим данным находится в пределах: ZnO – от 45 до 65; B_2O_3 – от 20 до 80; PbO – от 0 до 80 мол. %, а в системе $ZnO-SrO-B_2O_3$: ZnO – от 0 до 60; SrO – от 0 до 40 и B_2O_3 – от 35 до 70 мол. %. Для увеличения легкоплавкости и повышения устойчивости стеклообразного состояния дополнительно вводятся небольшие постоянные добавки в систему 1: BaO и SiO_2 ($R_{м.О.п} = 20$ мол. %), а в систему 2 – Li_2O , PbO , SiO_2 и Al_2O_3 ($R_{м.О.п} = 20$ мол. %).

Варку стекол осуществляли в фарфоровых тиглях в электрической силитовой печи при температурах 900–1100 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 20–30 мин. Все стекла достаточно хорошо проварились. Для установления независимости свойств стекол от состава были изучены такие свойства, как температурный коэффициент линейного расширения (вертикальный кварцевый dilatометр), температура начала размягчения (с помощью кривых ДТА и методом вдавливания металлического стержня), микротвердость (прибор ПМТ-3) и химическая устойчивость к воде (порошковый метод).

Установлено, что значения ТКЛР исследуемых стекол в системе 1 находятся в пределах $(63-73) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а $T_{н.р.}$ – 450–460 °С и в системе 2 соответственно: ТКЛР изменяется в интервале $(72-80) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, а $T_{н.р.}$ – 440–520 °С. Кривые равного выхода построены с помощью пакета прикладных программ «Statistika» для интегрированной среды Windows-98 на ЭВМ.

Стекла с минимальными значениями $T_{н.р.}$ – 440–450 °С располагаются в системе 1 в многоцинковой части, а в системе 2 в многосвинцовой области. Увеличение содержания B_2O_3 в исследуемой части значительно сказывается на изменении этих параметров в системе 1. В системе 2 наиболее активно повышает ТКЛР и $T_{н.р.}$ оксид стронция и соответственно снижает эти показатели ZnO . Увеличение содержания B_2O_3 приводит к снижению значений ТКЛР, но в значительно меньшей степени, чем повы-

шение концентрации оксида цинка. В соответствии с данными Ф.Д.Брзя, при содержании R_2O свыше 45 мол. % и B_2O_3 менее 55 мол. % в боратных стеклах идет интенсивное разрушение групп $[BO_4]$ и соответственно увеличение групп $[BO_3]$. Причем, оксиды крупных катионов ускоряют этот процесс. Следует ожидать, что и в опытных стеклах, содержащих 25–45 % B_2O_3 , доли групп $[BO_4]$ крайне незначительна, и основная структурная сетка складывается из групп $[BO_3]$.

Экспериментальные значения микротвердости опытных стекол системы 1 лежат в пределах 3000–6500 МПа и соответственно в системе 2 находятся в интервале 4400–7700 МПа. Минимальные значения микротвердости, характеризующей суммарную прочность связей в стеклах (как и $T_{нр}$), обладают также многосвинцовые и многоцинковые составы.

В результате исследования водостойчивости в обеих системах было установлено, что опытные стекла устойчивы к действию воды. Потери массы при одночасовом кипячении составляют 0,04–0,1 %, из этого следует, что химическая водостойчивость равна 99,0–99,96 %.

Из вышеизложенных результатов исследований видно, что оптимальные составы находятся во многосвинцовой и многоцинковой областях с минимальным содержанием B_2O_3 , т.к. эти легкоплавкие стекла обладают оптимальными температурами размягчения и соответствующими температурными коэффициентами линейного расширения, которые являются определяющими свойствами для флюсов. В результате оптимальные стекла можно рекомендовать для использования в качестве легкоплавких флюсов для красок, припоев и спаев.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Журавлев А.К., Павлушкин Н.М. Легкоплавкие стекла. М.: Стройиздат, 1970. – С.183.
- 2 Бережной А.И. Ситаллы и фотоситаллы. М.: Машиностроение, 1981. – С.348.
- 3 Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов: Справочник. Т. III. Л.: Наука, 1975. – С.112, 117.