

Е.М., Mc Daniel С. The System Bismuth Oxide - Boric Oxide. - J. Amer. Ceram. Soc., Bulletin, 1961, 40, N 4, p. 199.

УДК 666.01

Н.Н.Ермоленко, З.Ф.Манченко, В.И.Шамкалович,
Б.В.Чеблуква

ВОПРОСЫ СИНТЕЗА БЕСЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРИБОРОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Непрерывное развитие электронной техники выдвигает чрезвычайно жесткие требования к приборам в отношении механической прочности, надежности, долговечности и стабильности параметров в течение всего срока их службы. В свою очередь повышаются требования и к используемым в приборах материалам, в том числе металлам, стеклам, композициям на их основе.

С положительной стороны зарекомендовали себя такие материалы, как сплав 47НД, 38НКД и др. [1]. Незаменимым чистым конструкционным материалом в различных металлостекляных блоках электронной аппаратуры является титан, который имеет высокую прочность, малый удельный вес, хорошую штампуемость и исключительно высокую коррозионную устойчивость [1, 2]. Однако использование титана до настоящего времени ограничено вследствие практически полного отсутствия стекол, способных образовывать с ним вакуумплотные герметичные спаи.

Известные электровакуумные стекла в нейтральной среде почти не смачивают титан. Разработанные в последние годы специальные стекла [3], относящиеся к алумоборосиликатной системе, характеризуются неплохой смачиваемостью на титане. Однако из-за отсутствия взаимодействия их с титаном прочного вакуумплотного спая не образуется.

Широко распространенное в электронной технике стекло С65-1 [4] вступает с титаном во взаимодействие только при высоких температурах (1100-1200°С), при которых в самом титане идет процесс структурных перестроек с выделением большого количества пузырей, что приводит к потере герметичности и прочности спая [2].

В настоящей работе преследовалась цель синтеза стекол с пониженной температурой размягчения, способных служить в ка-

честве основы при получении специальных стекол для сплавов с титаном и сплавами 47НД и 38НКД.

Решение проблемы взаимодействия стекол с титаном намечалось осуществить путем повышения химического сродства стекла к титану и его сплавам за счет введения в составы стекол двуокиси титана и теллура.

В основу исследований положена шестикомпонентная система $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-TeO_2-TiO_2-SiO_2$.

Опытные стекла варились в корундовых тиглях емкостью 0,1 л в силитовой печи. Максимальная температура варки составляла $1400^{\circ}C$ с выдержкой в течение 1 ч.

Результаты варочных и кристаллизационных свойств стекол представлены на рис. 1, из которого следует, что в системе, не содержащей Al_2O_3 , в процессе варки при $1400^{\circ}C$ образуется обширная область прозрачных стекол. С введением в составы стекол 2,5 мол.% Al_2O_3 она значительно расширяется в сторону пониженных концентраций SiO_2 . Следует отметить, что характерным для стекол системы является их повышенная вязкость. Это отрицательным образом сказывается на качестве осветления стекломассы. Опытные образцы стекол были пронизаны мелкой, почти сплошной "мошкой".

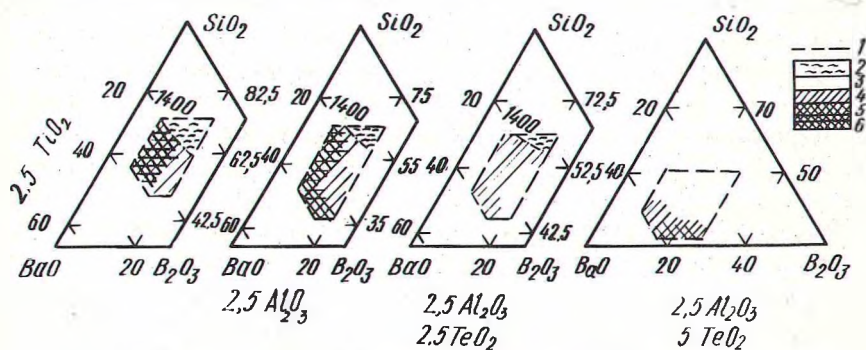


Рис. 1. Стеклообразование и кристаллизационная способность стекол системы $BaO-Al_2O_3-B_2O_3-TeO_2-TiO_2-SiO_2$: граница области изученных стекол (1); стекла: кристаллизующиеся во время варки и выработки (2), прозрачные после кристаллизации (3), кристаллизующиеся с образованием: поверхностной пленки (4), кристаллической корки (5), объемной стеклокристаллической структуры (6).

Введение в систему двуокиси теллура в количестве 2,5 и 5 мол.% привело к значительному улучшению технологических свойств стекол. Последние хорошо проваривались и осветлялись при температуре $1400^{\circ}C$.

Выработка образцов из теллурсодержащих стекол может осуществляться не только методом прессования, но и вытягивания. Таким образом, двуокись теллура способствует интенсификации процессов стеклообразования. В чистом виде она стекло не образует, поскольку, по мнению ряда авторов, пространственная структура TeO_2 является асимметрично упорядоченной вследствие односторонней направленности связей $\text{Te}-\text{O}$ [5, 6]. Однако известно [5, 7], что при введении Na_2O , BaO , PbO образуются технологичные стекла. Последнее объясняется [5] ионизацией мостиковых кислородных связей с образованием ионизированных структурных комплексов $\text{TeO}_{3/2}\text{O}^-$, которые приобретают большую возможность взаимного смещения. Подобным способом удовлетворяются требования образования бесконечной пространственной неупорядоченной сетки стекла.

Основываясь на положении [8] о том, что все ионы в стекле находятся в постоянной взаимосвязи, определяемой их зарядом, размерами и прочностью связей, и что все они принимают участие в образовании структурного каркаса стекла, а также учитывая величины рассчитанного фактора связанности (разветвленности) каркаса, равного 3, можно допустить существование в структуре опытных стекол теллурсодержащих фрагментов типа $[\text{TeO}_{4/2}]^{4-}$, в которых теллур участвует в построении полиэдров, необходимых для стеклообразования. Кроме того, поскольку прочность связи $\text{Te}-\text{O}$ составляет 88 ккал/г·моль по сравнению со связью $\text{Si}-\text{O}$ (106 ккал/г·моль) [7], процессы образования стекла в теллурсодержащих составах протекают эффективнее и при более низких температурах, чем в силикатных.

В результате изучения кристаллизационной способности опытных стекол установлено (см. рис. 1), что в сечении системы с 2,5 % TiO_2 , не содержащем Al_2O_3 и TeO_2 , отсутствуют некристаллизующиеся стекла. Их поверхность в результате 2-часовой термообработки в интервале температур 300–1100°C покрывается кристаллической коркой (малоборные составы) или незначительной пленкой (при содержании V_2O_3 сверх 15 мол.%).

В сечении с 2,5 Al_2O_3 область стекол, кристаллизующихся с образованием пленки, расширяется в сторону уменьшения содержания борного ангидрида. Кроме того, на диаграмме имеется небольшой участок некристаллизующихся стекол. Введение в систему 2,5 мол.% TeO_2 приводит к увеличению размеров области устойчивых к кристаллизации стекол и к исчезновению стекол, кристаллизующихся в виде корки. Даже стекла, содер-

жашие небольшие количества борного ангидрида (10 мол. %), покрываются при термообработке только незначительной пленкой.

Увеличение содержания TeO_2 до 5 мол.% сопровождается еще более значительным расширением области некристаллизующихся стекол в сторону снижения содержания B_2O_3 . Остаются закристаллизованными только те стекла, у которых концентрация кремнезема составляет менее 40 мол.%. Повышение устойчивости стекловидного состояния с увеличением содержания в составах стекол TeO_2 также подтверждает приведенные выше предположения об участии иона теллура в построении структурного каркаса стекла в качестве сеткообразователя.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента термического расширения и температуры начала размягчения стекол от их химического состава. Как показывают экспериментальные исследования, здесь имеются определенные закономерности. В частности, изолинии одинаковых значений коэффициента термического расширения располагаются вдоль концентрационных значений окиси бария, увеличение содержания которой в составах приводит к значительному росту величины данного коэффициента. Наоборот, с увеличением концентрации SiO_2 и B_2O_3 коэффициент термического расширения понижается.

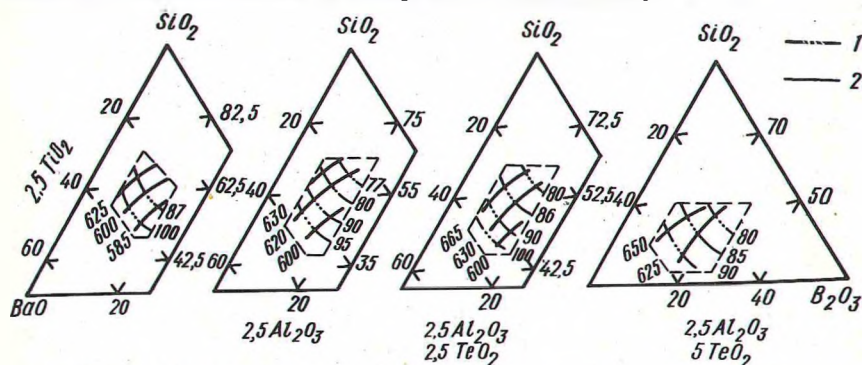


Рис. 2. Зависимость свойств стекол системы $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ от их химического состава: 1 — изолинии коэффициента термического расширения; 2 — изотермы начала размягчения.

На направление изотерм температуры начала размягчения стекол наиболее эффективное влияние оказывает борный ангидрид. Температура размягчения значительно понижается по мере увеличения содержания B_2O_3 и снижения концентрации SiO_2 .

Расчет средней силы связанности структурного каркаса стекла по известным формулам [8] и графическое изображение за-

зависимости от него свойств (рис. 3) показывает, что с увеличением величины средней силы связанности сетки закономерно повышается температура начала размягчения стекол и понижается их коэффициент термического расширения. Зависимость эта носит прямолинейный характер и подтверждает возможность изменения величины свойств стекол в заданном направлении путем введения в систему окислов, определенным образом влияющих на среднюю силу связанности структурного каркаса стекла.

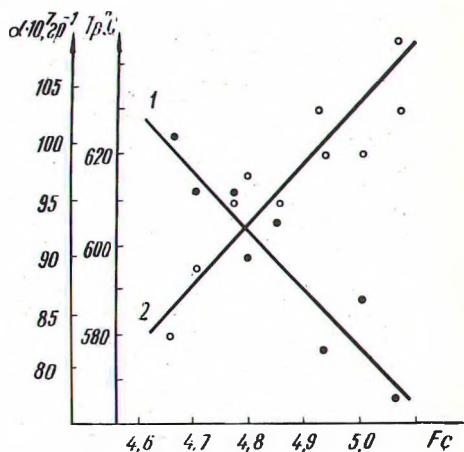


Рис. 3. Зависимость коэффициента термического расширения (1) и температуры начала размягчения (2) от средней силы связанности структурного каркаса стекла.

Л и т е р а т у р а

1. Danzin A. *Silicates Industr.*, 1953, **18**, № 8, р.321-324.
2. Кузнецова И.Н., Кузнецов А.И. Исследование в области новых составов стекол и композиционных материалов для приборов электронной техники. — В сб.: Свойства и разработка новых оптических стекол. Л., 1977, с. 90-100.
3. Авторское свидетельство СССР № 476237, 1975.
4. Авторское свидетельство СССР № 415241, 1973.
5. Яхкинд А.К. Физико-химические свойства и структура щелочотеллуридных стекол. — В сб.: Стеклообразное состояние. Труды 1У Всесоюзн.совещ. Л., 1971, с. 100-103.
6. Яхкинд А.К. и Харьюзов В.А. Электронные и атомные поляризуемости и структура теллуридных стекол. — В сб.: Свойства и разработка новых оптических стекол. Л., 1977, с. 143-147.
7. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970.
8. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, вып.2, Минск, 1974, с. 5-12.