

В.Н. Самуйлова, канд.техн.наук,
З.Ф. Манченко, канд.техн.наук

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ *

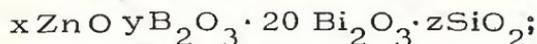
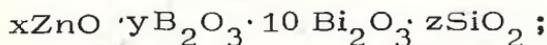
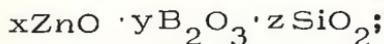
В последние годы особым спросом в электронной промышленности пользуются легкоплавкие стекла. Повышенный интерес к ним вызван возможностью получения вакуумплотных спаев при относительно низких температурах. Н.М. Павлушкиным и А.К. Журавлевым [1] предполагается, что компонентами, обуславливающими легкоплавкость стекол, могут быть ионы некоторых тяжелых металлов, ионы с внешней электронной оболочкой, содержащей 18 и более электронов, большие легко деформируемые ионы и ионы с малыми зарядами.

Висмутсодержащие стекла представляют интерес как защитные против действия γ и рентгеновского излучения [1], а также дозиметрические [8], изолирующие покрытия на элементах полупроводниковых схем, где они не вызывают коррозии электрических проводников [6] и т.д.

Известно [10], что чистая окись висмута не образует стекла. Температура ее плавления составляет 817° . Однако в сочетании с окислами бора, фосфора, кремния получены расплавы, застывающие в виде стекла.

Изучены двух- и трехкомпонентные висмутсодержащие системы [10--12], в которых получены легкоплавкие стекла с введением Bi_2O_3 до 90 вес.%. Однако, хотя и имеются отдельные работы по висмутсодержащим стеклам, все же они изучены крайне недостаточно.

Четырехкомпонентная система $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ранее вообще не изучалась. В настоящей работе исследованы стеклообразование, кристаллизационная способность, коэффициент теплового расширения и температура начала размягчения стекол данной системы в следующих ее сечениях:



* Работа выполнялась под руководством докт.техн.наук, профессора Н.Н. Ермоленко.

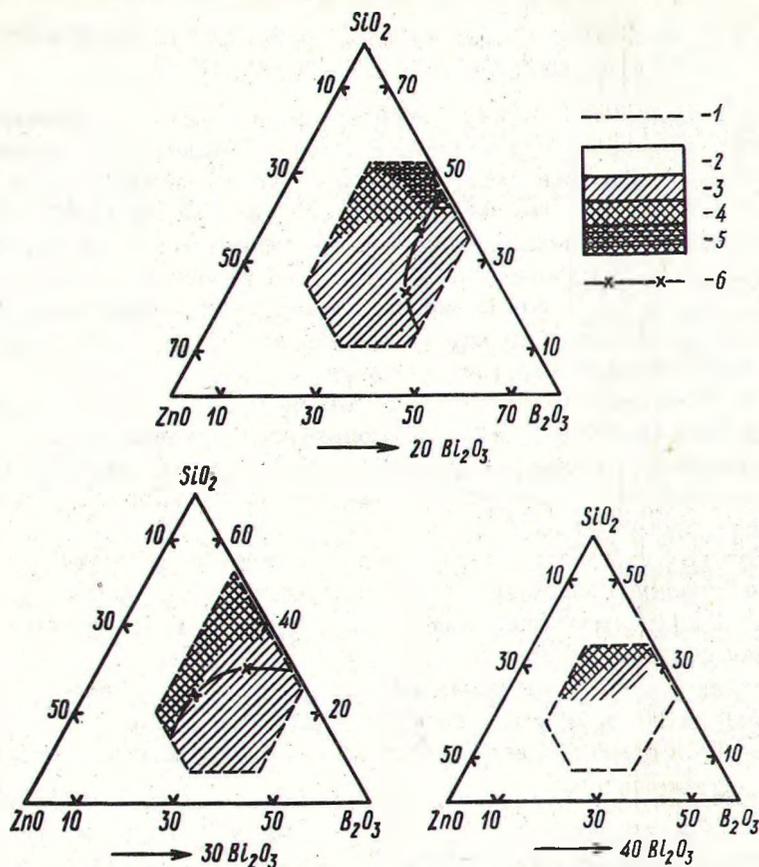
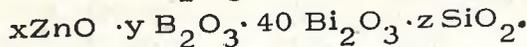
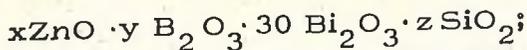


Рис. 1. Диаграмма стеклообразования и кристаллизационных свойств стекол системы $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: 1 — граница области изученных составов; 2 — некристаллизующиеся стекла; 3—5 — кристаллизующиеся в виде: 3 — поверхностной пленки, 4 — поверхностной корки, 5 — объемной кристаллизации с деформационной образцов; 6 — граница области прозрачных и кристаллизующихся при выработке стекол.

При исследовании был применен метод построения диаграмм многокомпонентных систем [2], основанный на изображении сечений многомерных пространственных фигур, который позволил выяснить влияние всех компонентов на свойства стекол.

Шихты опытных стекол приготавливались из химически чистых компонентов ZnO , H_3BO_3 , Bi_2O_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и обо-

пещенного кварцевого песка. Варка производилась в газовой печи в тиглях емкостью 0,3 л при максимальной температуре 900—950°C в течение 1 ч.

В результате изучения варочных свойств опытных стекол установлены и нанесены на диаграмму (рис. 1) области прозрачных и кристаллизующихся при выработке в данных тепловых условиях стекол.

Как показывают экспериментальные данные, в сечении $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$, не содержащем Bi_2O_3 , при указанных условиях варки образуются стекла с поверхностной коркой, которая представляет собой камнеобразную, в отдельных случаях спекшуюся массу серого цвета. Стекла этого сечения кристаллизуются во время выработки.

В сечении $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ также были получены стекла с большой коркой, кристаллизующиеся во время выработки. С увеличением содержания Bi_2O_3 от 10 до 20 мол.% в сечении $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ получен ряд стекол с низким содержанием SiO_2 и повышенным содержанием B_2O_3 , не кристаллизующихся во время выработки. При дальнейшем увеличении содержания Bi_2O_3 до 30 мол. % в сечении $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ значительно уменьшается толщина корки на поверхности стекломассы и одновременно расширяется на диаграмме область не кристаллизующихся при выработке стекол.

В сечении системы $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ область прозрачных стекол имеет наибольшие размеры. На их поверхности полностью отсутствует корка непровара. В сечении также нет стекол, кристаллизующихся при выработке.

Таким образом, окись висмута способствует процессам стеклообразования в системе $\text{ZnO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, т. е. висмут является непосредственным участником в образовании разветвленной непрерывной сети, необходимой для стеклообразования. Согласно Рао [9], висмут в системах с окисью бора и кремния может образовывать деформированные октаэдры BiO_6 , которые в расплаве создают большие анионные группы-ровки, способные окружать ионы Si^{4+} и B^{3+} . По Хейнсу и Роусону [10], в стеклах с высоким содержанием Bi_2O_3 груп-

пы SiO_4 и VO_3 изолированы, и поэтому висмут участвует в построении сетки в качестве стеклообразователя. Более вероятно, что ионы Bi участвуют в разветвлении непрерывного структурного каркаса в соответствии со своими размерами, зарядом, степенью ковалентности связей.

В результате изучения кристаллизационной способности установлены и нанесены на диаграмму (см. рис. 1) области устойчивых к кристаллизации стекол и стекол, образующих при термообработке кристаллическую структуру.

Устойчивые против кристаллизации стекла расположены в сечении системы с 20 мол.% Bi_2O_3 на участке с высоким содержанием борного ангидрида (> 20 мол.% B_2O_3). В результате двухчасовой обработки поверхность этих стекол покрывается незначительной пленкой. С повышением содержания SiO_2 (более 40 мол.%) кристаллизационная способность опытных стекол усиливается. На поверхности при термообработке образуется кристаллическая корка толщиной более 2 мм, которая при дальнейшем увеличении содержания SiO_2 более 45 мол. % переходит в крупнозернистую объемную кристаллизацию.

При увеличении содержания Bi_2O_3 до 30 мол.% в сечении $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ происходит некоторое снижение кристаллизационной способности опытных стекол. Отсутствуют стекла, кристаллизующиеся объемно. Имеются стекла, которые кристаллизуются в виде незначительной пленки в области высокоборных составов (> 25 мол.% B_2O_3). При уменьшении содержания B_2O_3 менее 25 мол.% стекла кристаллизуются в виде поверхностной корки.

Дальнейшее увеличение содержания Bi_2O_3 до 40 мол.% (сечение $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$) приводит к снижению кристаллизационной способности стекол. Появляется область некристаллизующихся стекол, примыкающая к углу треугольника с повышенным содержанием B_2O_3 , которому присуща высокая стабильная устойчивость против кристаллизации из-за большого отношения прочности связи к температуре плавления [7].

Опытные данные по определению коэффициента теплового расширения стекол сечений $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 40\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ и $x\text{ZnO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2$ показаны на рис. 2.

На основе проведенного исследования можно сделать вывод, что коэффициент теплового расширения в системе $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot zSiO_2$ зависит от химического состава стекла и уменьшается главным образом по мере увеличения содержания ZnO .

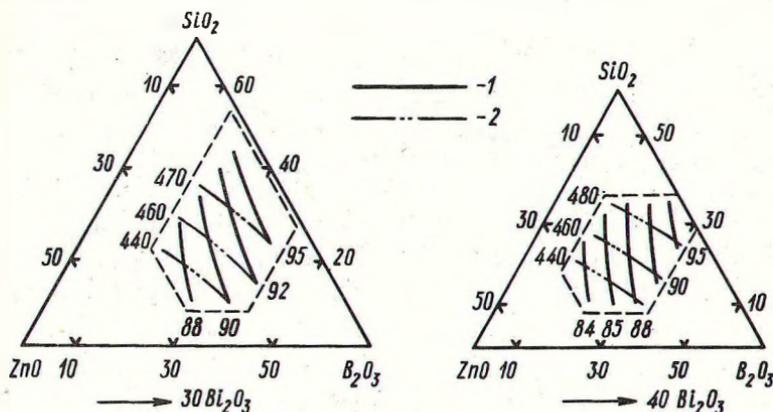


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплового расширения (1) и температуры начала размягчения (2) стекол системы $ZnO-B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2$ от их химического состава.



Рис. 3. Зависимость температуры начала размягчения стекол системы $ZnO-B_2O_3-Bi_2O_3-SiO_2$ от средней силы связанности сетки.

Результаты изучения температуры начала размягчения опытных стекол сечений $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot 30Bi_2O_3 \cdot zSiO_2$ и $xZnO \cdot yB_2O_3 \cdot 40Bi_2O_3 \cdot zSiO_2$ приведены на рис. 2. Из рисунка видно, что температура начала размягчения опытных стекол возрастает по мере увеличения содержания SiO_2 и уменьшения ZnO . Увеличение содержания B_2O_3 также способствует повышению температуры начала размягчения опытных стекол.

Было высказано предположение [3], что повышению температуры размягчения способствуют окислы металлов кремния, бора, обладающих по сравнению с другими более высокими валент-

ностью и степенью ковалентности связей и способных участвовать в образовании более разветвленного прочного структурного каркаса стекла.

Исследование [3] свойств ряда бесщелочных и некоторых щелочных систем показало, что существует определенная связь между значениями свойств и средней силой связанности пространственно-непрерывного каркаса мостиковых связей.

Анализ результатов изучения зависимости температуры размягчения стекол системы $ZnO - B_2O_3 - Bi_2O_3 - SiO_2$ от фактора и силы связанности их структурного каркаса, рассчитанной по формуле [4—5], подтвердил и для них справедливость установленных выше закономерностей.

Зависимость температуры начала размягчения от средней силы связанности сетки носит прямолинейный характер (рис.3). При этом значения температуры начала размягчения пропорционально увеличиваются с повышением средней силы связанности сетки.

Вывод. Таким образом, температура размягчения стекол находится в прямолинейной зависимости от фактора и средней силы связанности структурного каркаса стекла и повышается при увеличении содержания SiO_2 и B_2O_3 .

В системе определены области некристаллизующихся легкоплавких стекол с температурой размягчения $440-470^\circ C$ и коэффициентом теплового расширения $84-95 \cdot 10^{-7}$ град⁻¹, которые могут представлять интерес для электронной техники.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970. 2. Ермоленко Н.Н. Термические свойства стекла. Минск, 1962. 3. Ермоленко Н.Н. О зависимости некоторых физических свойств стекол от их химического состава и структуры. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск 1976, вып. 5, 3--9. 4. Ермоленко Н.Н. Некоторые вопросы исследования стеклообразных систем и синтеза новых стекол. — Тез. докл. к Всесоюз. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 3--5. 5. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, 5--12. 6. Пат. США, № 325352, кл. 117--215. 7. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М.,

1970. 8. Adli M. Bishay. A bismuth lead borate glass dosimeter for highlevel gamma measurements. Physics and chem Glass, 1961, Y2, N2, 33--38. 9. B. Janakirama Rao. Dielectric Properties of Glasses in the systems Bi_2O_3 -- CdO -- SiO_2 ; Bi_2O_3 -- CdO -- B_2O_3 and Bi_2O_3 -- CdO -- GeO_2 and Their Relation to the structure of Glasses.-- J. Amer. Ceram. Soc., 1962, Y. 45, 555--563. 10. Keynes M. S. R. Rawson H. Bismuth trioxide glasses. -- J. Soc. Glass Technol, 1957, Y. 41, 347--349. 11. Brechovskich S. M. Synthese and Eigenschaften einiger neuer Wismut-Cadmium-Barium- und bleioxydnaltiger Gläser.-- Glastechn. Ber., 1959, 32, N 11, 437. 12. Levin E. M., Mc Daniel C. The System Bismuth Oxide-Boric Oxide.-- J. Amer. Ceram. Soc. Bulletin, 1961, Y. 40, N 4, 199.

УДК 666.295

О.Г. Городецкая, канд. техн. наук,
М.Г. Козорог

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ Na_2O -- B_2O_3 -- ZrO_2 -- SiO_2 *

Изучению структуры и механизма глушения цирконийсодержащих стекол посвящен ряд работ [1--4]. Известны исследования [6, 8--11] в области фазового состава продуктов кристаллизации стекол системы Na_2O -- B_2O_3 -- ZrO_2 -- SiO_2 . Однако в литературе приводятся противоречивые сведения о поведении Zr^{4+} в стекле, отсутствуют данные по структуре стекол исследуемой системы в пределах изученных нами составов: Na_2O 10, B_2O_3 15--40, ZrO_2 0,5--15, SiO_2 45--70 мол. %.

В литературе неоднократно отмечалось, что в силикатных стеклах ZrO_2 растворяется в относительно небольших коли-

*

Работа выполнена под руководством докт. техн. наук, профессора Н.М. Бобковой.