

Е.М. Влияние гранулометрического состава стеклопорошка на процесс спекания, кристаллизации и свойства материала в системе $\text{TiO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--CaO--SrO--PbO}$. В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы, Минск, 1975, вып. 4, 25--31.

УДК 666.01

З.Ф. Манченко, канд.техн.наук

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ С ЦЕЛЬЮ СИНТЕЗА ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ*

Легкоплавкие стекла в последние годы стали пользоваться широким спросом в электронной технике. Их применяют в качестве герметичных спаев, защитных покрытий полупроводниковых приборов, стеклянных припоев, эмалей и т.д.

Однако существующие легкоплавкие стекла в полной мере не удовлетворяют требованиям по коэффициенту теплового расширения, диэлектрическим свойствам, химической устойчивости, адгезии и т.д. Составы их в большинстве своем многокомпонентны и относятся к свинцовым щелочесодержащим системам. Бесщелочные легкоплавкие стекла получены в основном в медесодержащих свинцово-боратных системах с добавками окислов редкоземельных металлов [2--12]. Многие из этих стекол синтезируются с применением фтористых соединений свинца PbF_2 , цинка ZnF_2 и др. [4--6, 11, 12].

В системе $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ получен легкоплавкий стеклоприпой состава $\text{SiO}_2\text{--}12,17$; $\text{B}_2\text{O}_3\text{--}12,0$; $\text{PbO--}72,3$ и $\text{BaO--}3,0\%$, имеющий температуру начала размягчения 400° . Однако систематических исследований по ней до настоящего времени не проводилось.

В данной работе изучались многосвинцовая часть системы $\text{BaO--PbO--B}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в следующих ее сечениях (рис. 1):
 $x \text{BaO} \cdot y \text{PbO} \cdot z \text{SiO}_2$; $x \text{BaO} \cdot y \text{PbO} \cdot 15 \text{B}_2\text{O}_3$
 $xz \text{SiO}_2$; $x \text{BaO} \cdot y \text{PbO} \cdot 20 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot z \text{SiO}_2$.

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

Исследовались условия стеклообразования, кристаллизационные свойства, коэффициент теплового расширения и температура начала размягчения стекол.

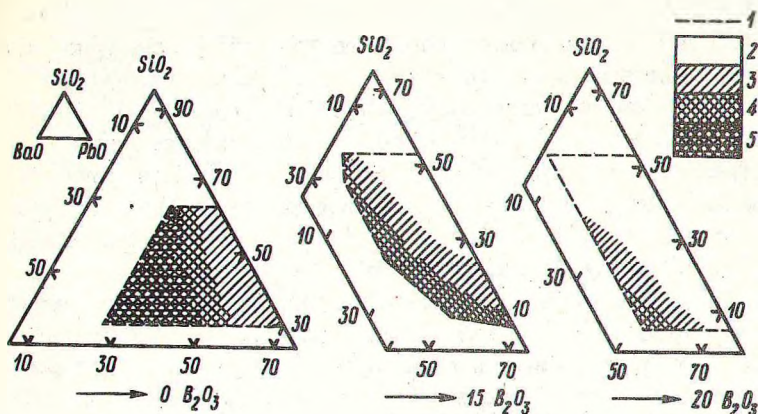


Рис. 1. Диаграмма кристаллизационных свойств стекол системы BaO—PbO — B_2O_3 — SiO_2 : граница изученных составов (1), некристаллизующиеся стекла (2), кристаллизующиеся в виде: поверхностной пленки (3), поверхностной корки (4), объемной кристаллизации с деформацией образцов (5).

Для синтеза стекол применялись кварцевый песок, свинцовый сурик и химически чистые борная кислота и углекислый барий. Варка стекол производилась в плотноспеченных фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л в газовой печи при температуре 1150—1200°С. Выработка образцов осуществлялась по достижении максимальной температуры.

Экспериментальные исследования условий стеклообразования сечения системы, не содержащего B_2O_3 , показали стеклообразующую способность всех исследуемых составов системы. Однако снижение температуры варки на 50—100°С приводило к недостаточной провариваемости поверхностного слоя опытных стекол.

В сечениях системы с 15 и 20 мол. % B_2O_3 прозрачные осветленные стекла образуются при достижении температуры соответственно 1000 и 900°С.

Сильное флюсующее действие окисей бора и свинца, приводящее к образованию легкоплавких стекол, объясняется [13, 21] высокой поляризуемостью ионов, которая Вейлем рассматривается [21] как способность деформировать свою электронную оболочку таким образом, чтобы обеспечивалось оптимальное экранирование ядра. Состояние электронных оболочек иона свинца и его связь со стеклообразованием обсуждались

также М. Мидлером и Н. Крайдлом [14]. Ими подчеркивалось особое значение асимметрии кислородного окружения Pb^{2+} , существующей в PbO и сохраняющейся в стекле.

Электронная структура иона В, имеющего незаполненные 2р-орбиты и стремящегося заполнить их путем донорно-акцепторного механизма взаимодействия [15], также определяет образование асимметричных треугольников с ионами V^{3+} в центре [16], связанных между собой слабыми связями, которые распространяются не в трех (как у групп SiO_4), а в двух направлениях и не способны придавать структуре стекла высокую термоустойчивость [13, 21]. В расплавленном состоянии опытные стекла характеризуются пониженной вязкостью.

Анализ результатов кристаллизационных свойств опытных образцов стекол показывает (см. рис. 1), что в системе имеются стекла, устойчивые против кристаллизации, превращающиеся при термообработке в закристаллизованные по объему материалы, а также частично кристаллизующиеся в виде поверхностной пленки и корки. В сечении системы, не содержащем борного ангидрида, отсутствуют некристаллизующиеся стекла. Расположение на диаграмме областей стекол с остальными видами кристаллизации находится в строгой зависимости от содержания окиси бария, что объясняется структурной взаимосвязанностью иона бария в стекле. Ион Ba^{2+} участвует в создании структурного каркаса стекла в соответствии со своим зарядом, размерами, прочностью связи, выполняя в нем роль переходных элементов между полиэдрами [17—18], образованными с помощью кремния и, возможно, свинца. Несмотря на это, он составляет (ввиду незначительной доли ковалентной связанности) ослабленные места структуры, которые под действием термической обработки легко перестраиваются до положения, соответствующего кристаллическому. С насыщением структуры барийсодержащими комплексами (области с высоким его содержанием), склонность стекол к кристаллизации при термообработке соответственно повышается.

Введение в систему борного ангидрида в количестве 15 мол. % приводит к появлению обширной области некристаллизующихся стекол, которая ограничивается, с одной стороны, 15 мол. % BaO , с другой — 45 PbO . Увеличение содержания B_2O_3 до 20 мол. % способствует расширению области некристаллизующихся стекол в сторону повышенных концентраций свинца и бария.

Следует отметить, что в борсодержащих сечениях системы отсутствуют стекла, кристаллизующиеся объемно. По Роусону [1],

массовая устойчивость к кристаллизации борсодержащих стекол заключается в аномально большой величине отношения прочности связи в борном ангидриде к температуре плавления. В составных же некристаллизующихся стеклах содержатся высокие количества окиси свинца (до 65 мол.%). Это дает основание предполагать, что ион свинца является участником образования более разветвленного непрерывного каркаса стекла. Для многоосвинцовых стекол допустимо [13] образование тетраэдров PbO_4 , входящих в сетку стекла и соединенных группами SiO_4 и BO_3 . Кроме того, имеются мнения [18], что ионы свинца в стекле могут быть связаны только двумя атомами кислорода, образуя одномерный каркас с бесконечными цепочками [17].

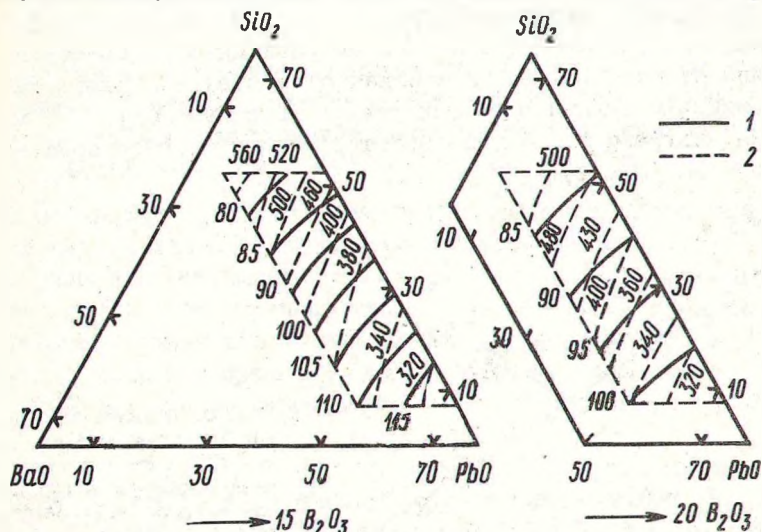


Рис. 2. Зависимость коэффициента теплового расширения (1) и температуры начала размягчения (2) стекол системы BaO—PbO—B₂O₃—SiO₂ от их химического состава.

В результате изучения температуры начала размягчения и коэффициента теплового расширения (КТР) борсодержащих стекол установлена зависимость величин свойств от химического состава стекла. Как показывает рис. 2, на абсолютные величины свойств оказывает решающее влияние окись свинца, несколько более слабое — окислы бария, бора и кремния. Изолинии температуры размягчения располагаются идентично в обоих сечениях и направлены почти параллельно концентрационному содержанию в системе окиси свинца. При этом абсолют-

ные значения температуры размягчения с повышением содержания PbO значительно снижаются. Направление изолиний КТР несколько иное. На них хорошо заметно влияние окислов кремния и бария. Увеличению коэффициента теплового расширения способствует окись свинца и в некоторой степени — окись бария. Двоокись кремния приводит к значительному повышению температуры начала размягчения и снижению величин КТР. V_2O_5 существенного влияния на температуру начала размягчения не оказывает. Коэффициент теплового расширения низкокремнеземистых стекол системы ($SiO_2 < 45$ мол.%) незначительно снижается. В области составов стекол с относительно высоким содержанием кремнезема (40—45 мол.%) влияние V_2O_5 незаметно. Оно, очевидно, заглушается более сильным воздействием со стороны окиси кремния.

Следует отметить, что на концентрационных зависимостях коэффициента теплового расширения отсутствует характерный для свинцовых боросиликатных стекол минимум [19]. Изолинии КТР на диаграмме "состав—свойство" имеют строго пологий характер (см. рис. 2).

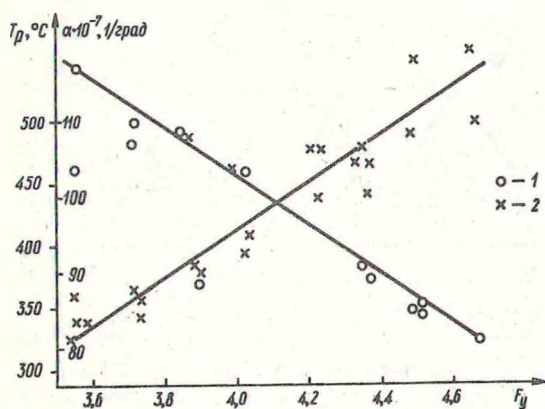


Рис. 3. Зависимость коэффициента теплового расширения (1) и температуры начала размягчения (2) стекло системы $BaO-PbO-V_2O_5-SiO_2$ от средней силы связанности структурного каркаса.

Анализ и некоторое обобщение результатов изучения этих свойств, а также сопоставление с известными ранее работами [17—18] позволяет сделать заключение, что такая зависимость свойств определяется характеристиками катионов, входящих в состав стекла. Повышению температуры размягчения стекол способствуют окислы, обладающие высокими валентностью и степенью ковалентности связей, обуславливающих более прочную их связь в структуре стекла. Математический расчет фактора и средней силы связанности структурного каркаса, проведенный по формулам [17,18], показал закономерную зависимость от них величин свойств. На рис. 3 видно, что чем

больше средняя сила связанности сетки, тем выше температура начала размягчения стекла и ниже их коэффициент теплового расширения. При этом зависимости изученных свойств имеют линейный характер.

Сравнение результатов зависимости свойств от средней силы связанности структурного каркаса стекол системы $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с приведенными ранее для других бесщелочных систем [18, 20] показывает возможность распространения указанных закономерностей на большинство бесщелочных систем, включая силикатные высоко-, малокремнеземистые и даже не содержащие SiO_2 . Это подтверждает возможность использования расчета фактора и средней силы связанности структурного каркаса при синтезе новых стекол с заданными свойствами.

Выводы. В работе изучены стеклообразование, кристаллизационные свойства, коэффициент теплового расширения и температура начала размягчения многосвинцовых стекол системы $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

В результате изучения температуры начала размягчения стекол и коэффициента теплового расширения на диаграмму системы нанесены: изолинии равных их значений и установлена зависимость свойств опытных стекол от расчетной средней силы и фактора связанности структурного каркаса стекла. Подтверждена возможность применения этих расчетов при синтезе новых стекол с заданными свойствами в бесщелочных системах.

Л и т е р а т у р а

1. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М., 1970.
2. Пат. США № 2866298, 30.12.58.
3. Пат. США № 3127278, 31.03.64.
4. Японск. пат., № 49--31282, 20.08.74.
5. Японск. пат. № 49--32292, 29.08.74.
6. Английск. пат. № 1306727, 14.02.73.
7. Японск. пат. № 12514, 7.05.70.
8. Пат. США № 3420683, 7.01.69.
9. Пат. США № 3535133, 20.10.70.
10. Пат. США № 3904426, 9.09.75.
11. Погожев Ю.Н., Клыкова Г.П. Авт.свид. СССР № 450782, 17.04.75.
12. Пат. США № 3888686, 10.06.75.
13. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. М., 1970.
14. Мидлер М., Крайдл Н. Свинцовосиликатные стекла. - В сб.: Стеклообразное состояние, М., 1971, 139--144.
15. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. М., 1975.
16. Тарасов В.В. Полимерное строение борного ангидрида и натриевооборотных стекол. - В сб.: Стеклообразное состояние.

- М., 1964, 3, вып. 4, 112--119. 17. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, 5--12. 18. 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. 19. Кузнецов А.И. Некоторые физико-химические свойства бесщелочных алюмоборосиликатных стекол. — В сб.: Стекло. Труды ин-та стекла, 1968, № 3, 78--81. 20. Ермоленко Н.Н., Манченко З.Ф., Дятлова Е.М. Некоторые общие зависимости свойств стекол системы SiO_2 -- TiO_2 -- V_2O_5 -- Al_2O_3 -- CaO и SiO_2 -- TiO_2 -- Al_2O_3 -- CaO -- MgO от их состава. Тез. докл. к Всесоюз. совещ. "Исследование стеклообразных систем и синтез новых стекол на их основе". М., 1971, 135--137. 21. Weyl W.A. Atomistic interpretation of the Melting of Simple Compounds.—*J. Phys. Chem.*, 1950, 59, N2, 147-151.

УДК 666.117.9.038.046

С.Е. Баранцева, канд.техн.наук,
Н.М. Журавков

О ВЗАИМОСВЯЗИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА СТЕКЛА И ЕГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ*

Как известно, в толще стекломассы можно создавать определенный окислительно-восстановительный потенциал путем введения в составы шихт специальных окислителей или восстановителей, барботажем стекломассы воздухом или газовым потоком определенного состава, перемешиванием и др. [1--5]. Особенно важно соблюдение определенных окислительно-восстановительных условий варки стекла при наличии в его составе окислов элементов переменной валентности.

*

Работа выполнена под руководством докт.техн.наук, профессора Л.А. Жуниной.