

Таким образом, в результате проведенного исследования разработаны легкоплавкие стекла с широким диапазоном коэффициента термического расширения ($65-115 \cdot 10^{-7} \text{гр}^{-1}$) и температуры начала размягчения ($300-440^\circ\text{C}$) для использования их в микроэлектронике в качестве припоев, легкоплавкой части диэлектрических паст, изолирующих покрытий полупроводниковых приборов.

Л и т е р а т у р а

1. Горяинов С.А. Диэлектрическая изоляция элементов интегральных схем. - М., 1975.
2. Афанасьев В.Я., Дорохова Л.Б., Петрова В.З. Исследование возможности применения легкоплавких стекол для межслойной изоляции пленочных микросхем. - В сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. хим.-технол. М., 1972, вып. УШ, с. 102-108.
3. Петрова В.З. Неорганические диэлектрики и покрытия в микроэлектронике. - Там же, с. 61-71.
4. Павлушкин Н.М., Журавлев А.К. Легкоплавкие стекла. - М., 1970.
5. Петрова В.З. Синтез и исследование стекловидных диэлектриков для целей микроэлектроники. - В сб. науч. тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. хим. М., 1972, вып. УШ, с. 7-17.
6. К вопросу синтеза и исследования свойств легкоплавких стекол для микроэлектроники/ В.З.Петрова, А.К.Журавлев, Н.Н.Ануфриева, А.И.Ермолаева - В сб. науч.тр. по проблемам микроэлектроники. Сер. техн. М., 1969, вып. 2, с. 333-340.
7. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. - М., 1975.
8. Тарасов В.В. Полимерное строение борного ангидрида и натриевооборотных стекол - В сб.: Стеклообразное состояние. М., 1964, 3, вып. 4, с. 112-119.
9. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. - М., 1970.
10. Аппен А.А. Химия стекла. - Л., 1970.
11. Weyer W.A. Atomistic interpretation of the Melting of Simple Compounds. - Y. Phys.Chem., 1950, 59, N2, p. 147-151.

УДК 666.01

Н.Н.Ермоленко, В.Г.Михалевич

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТЕКОЛ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{O} - \text{MgO} - \text{CaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Важнейшими свойствами стекла являются его малая газопроницаемость, высокое электрическое сопротивление, повышенная термостойкость и химическая устойчивость [1]. Благодаря сво-

им исключительным свойствам стекло как конструкционный материал широко используется в стекольной, электротехнической и электронной отраслях промышленности.

С целью получения легкоплавких стекол для спая со сталью, на основе анализа литературных и патентных данных была выбрана система $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Эта система исследовалась ранее [2] только частично - в области составов, содержащих B_2O_3 и Al_2O_3 2,5 и 5 мол.%. Известны также отдельные составы стекол в данной системе, которые нашли применение для получения изделий различного назначения [3-8].

Исследование указанной системы проводилось нами в области составов с содержанием Na_2O от 12,5 до 15; MgO - от 2,5 до 5; CaO - от 0 до 15; B_2O_3 - от 5 до 15; SiO_2 - от 55 до 70 мол.% в сечении с постоянным количеством Al_2O_3 , равным 5 мол.%.

Варка опытных стекол велась в тиглях емкостью 0,3 л при температуре 1400°C в течение 1 ч. Установлено, что опытные стекла хорошо провариваются и осветляются при этой температуре.

Кристаллизационная способность стекол определялась методом градиентной кристаллизации в интервале температур $700 - 1200^\circ\text{C}$. Результаты изучения кристаллизационной способности стекол показаны на рис. 1.

Большинство опытных стекол устойчивы против кристаллизации в исследованном интервале температур. Как видно из рис.1, кристаллизационная способность изученных стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ возрастает главным образом с увеличением в их составах количества CaO и уменьшением содержания SiO_2 , B_2O_3 и Na_2O , что хорошо согласуется с ранее проведенными исследованиями [2]. В сечении с 5 мол.% MgO и 15 мол.% Na_2O получена обширная область стекол, устойчивых против кристаллизации.

Температура начала размягчения опытных стекол, определенная по методу погружения в них остря металлического стержня без нагрузки, находится в пределах $640 - 730^\circ\text{C}$. На диаграмму системы нанесены изолинии одинаковых значений температуры начала размягчения (рис.2). Расположение изолиний показывает, что температура размягчения стекол исследуемой части системы находится в определенной зависимости от их химического состава и возрастает по мере увеличения в составах содержа-

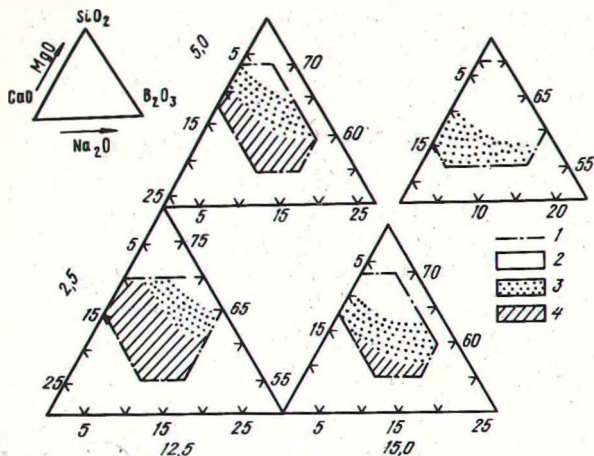


Рис. 1. Кристаллизационная способность стекол системы $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, мол. %: 1 — граница области изученных составов; 2 — область стекол, устойчивых к кристаллизации; 3 — область стекол со следами кристаллизации на поверхности образцов; 4 — область стекол, кристаллизующихся в виде поверхностной пленки.

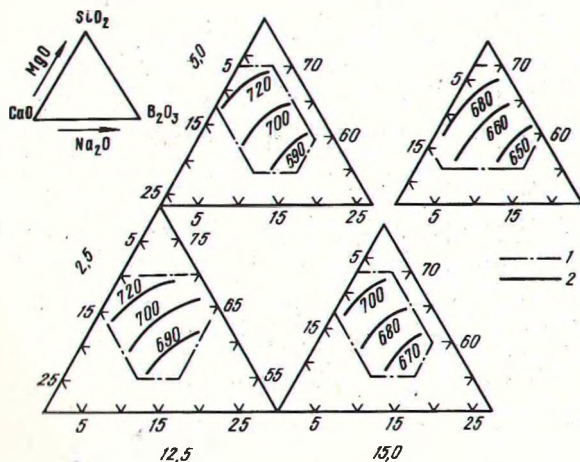


Рис. 2. Температура начала размягчения стекол системы $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, °C: 1 — граница области изученных составов; 2 — изолинии температуры начала размягчения.

ния двуокиси кремния и уменьшения количества окислов бора и натрия. Это вполне объяснимо, так как окислы кремния, обладающие по сравнению с другими более высокими валентностью и степенью ковалентности связей, способны участвовать в образовании более разветвленного и прочного структурного каркаса стекла.

Снижение температуры начала размягчения при увеличении содержания окиси натрия от 12,5 до 15 мол.% в исследуемых стеклах, по-видимому, обусловлено тем, что катионы одновалентных металлов (Na^{1+}) при введении в стекло участвуют в образовании структурной сетки только одной валентной связью (и не могут давать ее продолжения [9-11]), что приводит к снижению фактора связанности (Y) и средней силы пространственно-непрерывного каркаса мостиковых связей (F_Y).

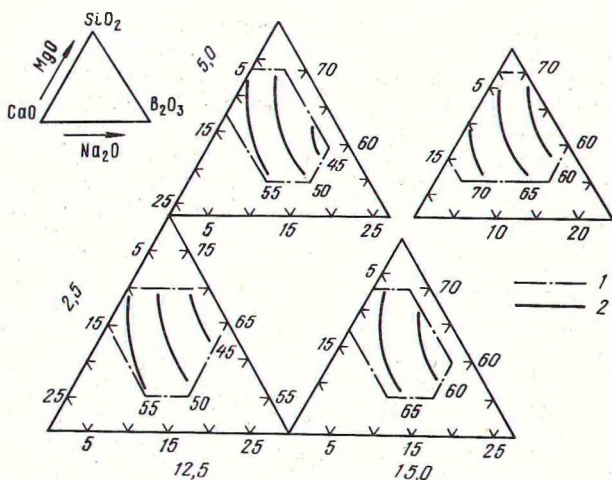


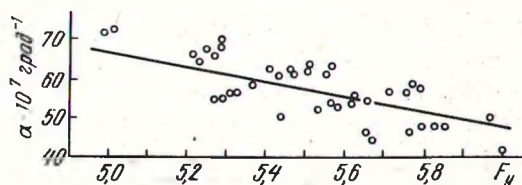
Рис. 3. Коэффициент теплового расширения стекол системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, $\alpha \cdot 10^7$ град.⁻¹:

1 — граница области изученных составов; 2 — изолинии коэффициента теплового расширения стекол.

Коэффициент теплового расширения опытных стекол измерялся при помощи кварцевого dilatометра ДКВ-4 в интервале температур 20-300°С. Его значения находятся в пределах от 45 до 70 · 10⁻⁷ гр⁻¹. Характер расположения изолиний (рис.3) коэффициента теплового расширения стекол в изученной части системы $\text{Na}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ показывает, что его значения уменьшаются с повышением содержания в стеклах

B_2O_3 и SiO_2 . Увеличение содержания окиси кальция приводит к росту коэффициента теплового расширения, что характерно для элементов с большим ионным радиусом и сравнительно небольшим зарядом ядра. Увеличение количества окиси натрия от 12,5 до 15 мол.% вызывает значительное (на 10 – 15 единиц) повышение коэффициента теплового расширения стекол. Ранее было установлено, что снижению коэффициента теплового расширения способствуют окислы кремния, бора и алюминия, обладающие по сравнению с другими более высокими валентностью и степенью ковалентности связей. Эти окислы способны участвовать в образовании более разветвленного и прочного структурного каркаса стекла. Обратное влияние на свойства стекол оказывают окислы щелочноземельных и щелочных металлов [11]. По мнению отдельных авторов [12], Na_2O относится к окислам, ослабляющим физико-химические свойства стекол.

Рис. 4. Зависимость коэффициента теплового расширения стекла системы $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ от средней силы связанности структурного каркаса стекла.



Нами предпринята попытка установить качественную зависимость изменения коэффициента теплового расширения стекол исследуемой системы от средней силы связанности пространственно-непрерывного каркаса мостиковых связей (рис. 4). Установлено, что эта зависимость описывается следующим уравнением:

$$\alpha = a_{\alpha} - b_{\alpha} \cdot F_y,$$

где α – коэффициент теплового расширения; a_{α} и b_{α} – постоянные величины. Чем больше средняя сила связанности, тем ниже коэффициент теплового расширения.

Таким образом, на основании проведенного исследования получено несколько составов легкоплавких стекол в системе $Na_2O-MgO-CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$, пригодных для использования в качестве спая со сталью. Коэффициенты теплового расширения разработанных стекол и стали хорошо согласуются, за счет чего получены герметичные спайы стекло-металл.

Л и т е р а т у р а

1. Роус Б. Стекло в электронике. - М., 1969.
2. Бобкова Н.М., Самуйлова В.Н., Качан И.С. Исследование процессов кристаллизации некоторых ликвирующих стекол на основе системы $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1977, вып. 6, с. 54-59.
3. Ермоленко Н.Н. Термические свойства стекла. - Минск, 1962, с. 117 - 118.
4. Зак А.Ф. Физико-химические свойства стеклянного волокна. М., 1962, с. 10.
5. Справочник по технологии стекла. Под ред. И.И.Китайгородского и С.И.Сильвестровича. - М., 1963, 149, 226, с. 882-834.
6. Дуброво С.К. Стекло для лабораторных изделий и химической аппаратуры. - М.-Л., 1965, с. 75.
7. Шилл Ф. Пеностекло. - М., 1965. с. 16.
8. Санкова Л.И. Данбуритовый концентрат для варки борных стекол. - Стекло и керамика, 1966, № 7, с. 32-33.
9. Ермоленко Н.Н. К вопросу о стеклообразовании. - В сб.: Стеклообразное состояние. - М.-Л., 1960, с. 128-129.
10. Ермоленко Н.Н. Зависимость стеклообразования от состава и строения неорганических стекол. - В сб.: Стекло, ситаллы и силикатные материалы. Минск, 1974, вып. 2, с. 5-12.
11. 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, с. 3-9.
12. Seearstone K., Tsard I.O., The chemical durability of $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass. Glass Technology, 1965, 6, N 6, p. 184-189.

УДК 666.112.3(0.88.8)

Л.А. Жунина, Т.И. Ротман, Л.Г. Дашинский,
О.С. Бабушкин, В.Н. Пашкевич

СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ШЛАКА КОМБИНАТА "ЮЖУРАЛНИКЕЛЬ"

Шлаки от плавки окисленных никелевых руд не представляют интереса с точки зрения извлечения железа, так как его содержание колеблется в пределах 13-22 [1]. Поэтому большая часть их сливается в отвалы. Целесообразным является применение этих шлаков для получения строительных материалов, хи-