

количеств Zr^{4+} в структурную сетку стекла в шестерной координации. Исследованные стекла прозрачны, в их спектрах отсутствует полоса поглощения, связанная с наличием кристаллической двуокиси циркония ($\sim 580 \text{ см}^{-1}$). Увеличение в составах стекол содержания ZrO_2 от 5 до 10 мол. % практически не влияет на смещение основной полосы поглощения. Очевидно, что в исследуемых стеклах цирконий является стеклообразователем, не снижающим степени полимеризации тетраэдров (SiO_4). Все ионы циркония Zr^{4+} входят в структурную сетку стекла в виде октаэдров (ZrO_6), образуя единый смешанный анионный каркас.

Таким образом, исследование стекол системы $Na_2O-ZnO-B_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ показало, что опытные стекла имеют ликвационную структуру, усиливающуюся по мере роста концентрации ZnO в стеклах.

Л и т е р а т у р а

1. Павлушкин Н.Н. Основы технологии силикатов. — М., 1970.
2. Ушаков Д.Ф., Крупкин Ю.С. О влиянии замены кремнезема различными стеклообразующими окислами на склонность к ликвации в системе $R_2O-B_2O_3-SiO_2$. — В сб.: Ликвационные явления в стеклах. — Л., 1968, с. 85—88.
3. Диаграмма состояния силикатных систем: Справочник / Н.А.Торопов, В.П.Барзакowskiй, В.В.Лопини и др. — Л., 1972. — 448 с.
4. Явления ликвации в стеклах / Н.С.Андреев, О.В.Мазурин, Е.А.Порай-Кошиц и др. — Л., 1974.
5. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения малощелочных и бесщелочных алюмосиликатных стекол. — Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, т. I, вып. 3, 1965, с. 442—445.
6. Алпен А.А. Химия стекла. — М., 1974.
7. Колесова В.А. Исследование инфракрасных спектров поглощения цинково-силикатных стекол. — Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, т. 3, вып. 9, 1967, с. 1644—1648.

УДК 660.01

З.Ф.МАНЧЕНКО, Б.В.ЧЕБЛУКОВА*

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИХ СТЕКОЛ И ПЕРЕХОДНОЙ ЗОНЫ ИХ СПАЕВ С МЕТАЛЛАМИ

Использование титана для изготовления корпусов интегральных схем и других конструкционных деталей радиоэлектронной аппаратуры привело к необходимости разработки стекол, образующих с ним вакуумплотные спаи. В этих металлостеклянных узлах в качестве вводов используются, как правило, железоникелевые и железоникелькобальтовые сплавы. Поэтому к стеклам, герметизирующим такие соединения, предъявляются дополнительные требования по их спаиваемости с указанными сплавами. При этом надежность и качество металлостеклянного спаивания в значительной мере определяются составом и структурой применяемых стекол.

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

В настоящей работе проведено исследование структуры теллурсодержащих стекол, разработанных в системе $\text{SiO}_2\text{—TiO}_2\text{—TeO}_2\text{—B}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—BaO}$ [1], и переходной зоны их сплавов с титаном и сплавом 38НКД.

Проведенные ранее [1] исследования зависимости кристаллизационных и физико-химических свойств теллурсодержащих стекол названной системы от их химического состава позволили разработать в ней стекла с высокими показателями свойств и соответствующим коэффициентом линейного расширения ($70\text{—}78 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$), занимающим промежуточное положение между таковым для титана ($80\text{—}105 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$) и сплава 38 НКД ($72 \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$) [2—3].

Структура опытных стекол исследовалась с помощью ИК-спектроскопического метода.

В качестве эталона сняты спектры порошкообразной двуокиси теллура и спеченной по режиму варки опытных стекол. Как видно из рис. 1, в спектре поглощения опытного стекла, не содержащего TeO_2 , имеются достаточно интенсивные полосы поглощения с максимумами при $1010\text{—}1040$, $1390\text{—}1430$; $465\text{—}470 \text{ см}^{-1}$ и слабой интенсивности — при $1630\text{—}1650$ и $710\text{—}730 \text{ см}^{-1}$.

Согласно И.Н.Плюсниной, полоса поглощения в области $1020\text{—}1040 \text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к валентным связям Si—O—Si в различных кремнекислородных радикалах [4].

Полоса поглощения высокой интенсивности с максимумом в области $1390\text{—}1430 \text{ см}^{-1}$ обусловлена присутствием в стекле борокислородных группировок [4]. Слабовыраженная полоса в диапазоне $710\text{—}730 \text{ см}^{-1}$, согласно В.А.Колесовой [5], характеризует наличие валентных колебаний AlO_4 -тетраэдров. Однако отсутствие их в составе исходного стекла позволяет отнести эту полосу ко второму тону полосы 1400 см^{-1} , принадлежащей к группировкам боратного типа [6].

Интенсивная полоса в длинноволновой части спектра при 470 см^{-1} может быть обусловлена деформационными колебаниями тетраэдров кремнекислородного каркаса, а также наличием в стеклах асимметричных группировок со связями Si—O—Me^{2+} [4]. В качестве Me^{2+} могут выступать ионы бария, содержание которых в составах опытных стекол — $20\text{—}30$ мол. %. В этой же области находится и достаточно интенсивная полоса в спектрах порошкообразной и спеченной двуокиси теллура.

Коротковолновая полоса в области 1650 см^{-1} может быть отнесена к деформационной частоте H—O—H [4]. Она имеется во всех спектрах, включая и спектры окисей теллура.

Изменение состава опытных стекол путем введения $2,5$ мол. % Al_2O_3 (кривые II—III) на спектре стекол отразилось незначительно. Несколько снизилась интенсивность основной полосы в алюминийсодержащих стеклах при замене части кремнезема на B_2O_3 (кривая III). Введение $2,5$ мол. % TeO_2 и изменение состава основных компонентов в пределах 5 мол. % (кривые IV—VI) также не внесли заметных изменений в спектр опытных стекол. Только

при введении 5 мол. % TeO_2 (кривая VII) заметно углубилась полоса при $710\text{--}730\text{ см}^{-1}$. В спектрах порошкообразной и спеченной TeO_2 при $710\text{--}730\text{ см}^{-1}$ имеется также небольшой максимум, что позволяет объяснить усиление полосы при $710\text{--}730\text{ см}^{-1}$ влиянием TeO_2 .

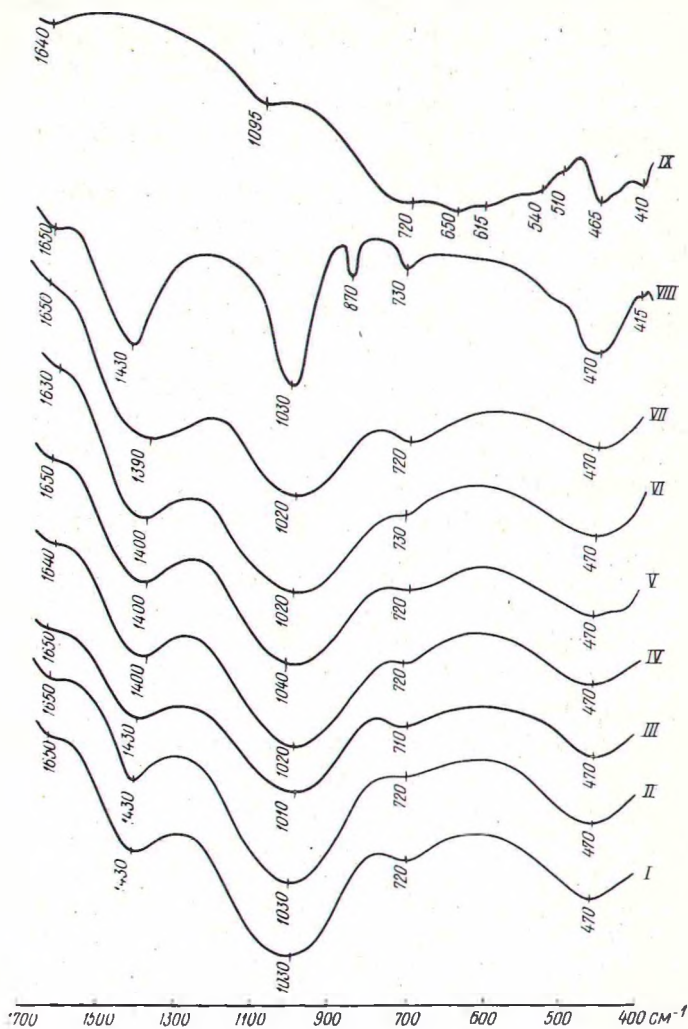


Рис. 1. ИК-спектры поглощения стекол системы $\text{SiO}_2\text{--TiO}_2\text{--TeO}_2\text{--B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ при содержании в них TeO_2 и Al_2O_3 : I – 0,0 и 0,0; II и III – 0,0 и 2,5; IV–VI – 2,5 и 2,5; VII – 5,0 и 2,5 мол.%; VIII – порошкообразный и IX – спеченной двуокиси теллура.

Сопоставление основных полос спектров поглощения опытных стекол, характеризующих присутствие связей Si—O и B—O, с полосами эталонной TeO_2 дает возможность предположить наличие в стекле групп со связью Te—O, которые принимают участие в образовании структурной сетки стекла.

Исследование структуры переходной зоны спаев теллурсодержащих стекол с титаном с помощью микроанализатора "Камека" показало (рис. 2), что в зоне контакта имеет место взаимная диффузия компонентов на глубину до 20—30 мкм. Как видно из рисунка, из стекла в металл проникают ионы кремния, бария, алюминия, бора. Диффузии ионов теллура в металл прибор не зарегистрировал. Однако только теллурсодержащие стекла образуют с титаном вакуумплотное соединение. На микрофотографии таких образцов хорошо фиксируется переходная зона между опытным стеклом и титаном. При этом вокруг зоны спая на подложке из титана образуется темный ореол, который удаляется при повышении температуры спаивания выше 1130—1150°C. Цвет стекла меняется от желтоватого до дымчатого, что позволяет предположить протекание в зоне контакта процессов окисления металлического титана и восстановления окисей теллура и титана, находящихся в стекле.

Роль двуокиси теллура, очевидно, сводится к усилению процессов окисления, а также к повышению химического сродства стекла к титану, поскольку TeO_2 имеет структуру рутила [7].

На образование вакуумплотных спаев опытных стекол с титаном может оказать влияние находящийся в составах стекол бор, способный отдавать электроны атомам с незавершенными электронными оболочками [7]. Титан, ввиду незаполненности d-подуровней электронных оболочек, может обладать

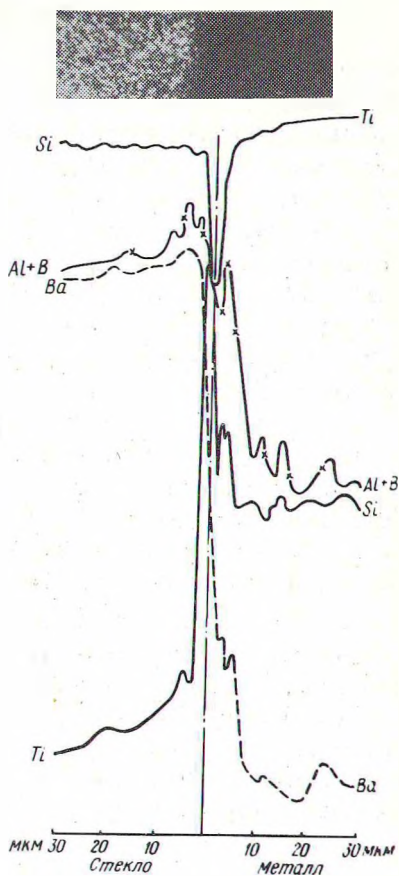


Рис. 2. Кривые распределения элементов в переходной зоне спая теллурсодержащее стекло — титан с микрофотографией зоны спая.

повышенной акцепторной способностью, что, очевидно, приводит к возникновению в зоне контакта интенсивного взаимодействия бора и титана. В результате спаи опытных стекол с титаном оказываются механически прочными и вакуумплотными (натекание гелия $< 1 \cdot 10^{-7}$ л·ммк/с).

С железоникелевым сплавом 38 НКД вакуумплотные спаи образуются только при введении в составы стекол окислов металлов переменной валентности: V_2O_5 ; Co_2O_3 ; MnO_2 и других, которые способствуют понижению краевого угла смачивания и усилению окислительно-восстановительных процессов на границе спая путем окисления поверхности металла за счет вносимого ими кислорода [8]. Однако концентрация их в стекле ограничивается 1,5–2 мол. %.

При повышении содержания окислов металлов переменной валентности (сверх 2 мол. %) на границе контакта в спаях с титаном формируются "рыхлые" кристаллические соединения силикатов бария (максимумы 3,6; 2,91; 2,06 рентгеновского спектра) и другие соединения с максимумами 3,24; 2,48; 1,69. Кристаллизация стекла в пограничной зоне приводит к потере герметичности и вакуумной плотности спаев.

В зоне спая опытных стекол со сплавом 38 НКД также образуются кристаллические соединения силикатного типа, однако их количество, судя по интенсивности рентгеновских максимумов (3,32; 2,88; 2,56; 1,66 и т.д.), является невысоким. Повышение концентрации добавок приводит к усложнению рентгеновского спектра переходной зоны за счет появления новых максимумов (3,20; 1,94; 1,60; 1,25) при общем снижении интенсивности пиков. Механическая прочность спаев и герметичность значительно повышаются.

В результате проведенного исследования были синтезированы оптимальные стекла с добавками 1,5–2 мол. % окислов металлов переменной валентности, которые образуют вакуумплотные (натекание гелия $< 1 \cdot 10^{-7}$ л·ммк/с) и механически прочные спаи с титаном и сплавом 38 НКД. Разработанные стекла рекомендуется использовать в качестве изоляторов при герметизации вводов из сплава 38 НКД в титановые корпуса электронных приборов.

Л и т е р а т у р а

1. Вопросы синтеза бесщелочных силикатных стекол для приборов электронной техники / Н.Н. Ероленко, З.Ф. Манченко, В.И. Шамкалович, Б.В. Чеблукочва. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1979.
2. Любимов М.Л. Спаи металла со стеклом. Сер. Электронное материаловедение. — М., 1968.
3. Вульф Б.К., Бощевский С.М. Титан в электронной технике. Сер. Электронное материаловедение. — М., 1975.
4. Плюснина И.Н. Инфракрасные спектры силикатов. — М., 1967; Инфракрасные спектры минералов. — М., 1977.
5. Колесова В.А. Инфракрасные спектры поглощения бариево- и стронциевосиликатных стекол. — Изв. АН СССР. Неорган. мат-лы, 1968, т. 4, № 9.
6. Колебательные спектры и строение стеклообразующих окислов в кристаллическом и стеклообразном состоянии: Тр. III Всесоюз. совещ. / Е.П. Маркин, В.В. Обухов-Денисов, Т.А. Сидоров и др. — М-Л., 1960, с. 207–213.
7. Ахметов Н.С. Неорганическая химия. — М., 1975.
8. Аппен А.А. Температуроустойчивые неорганические покрытия. — Л., 1967.