

и полученных на их основе толстопленочных покрытий показал, что стекла системы $\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ обладают свойствами, которые отвечают требованиям на материалы для межслойной изоляции, и могут служить основой для получения толстопленочных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глинка Н.Л. Общая химия. — Л., 1979, с. 720.
2. Манченко З.Ф. Исследование системы $\text{BaO}-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с целью синтеза легкоплавких стекол. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1978, вып. 7, с. 18—24.
3. Манченко З.Ф. Вопросы синтеза и исследования свойств легкоплавких свинецсодержащих стекол для микроэлектроники. — В сб.: Стекло, ситаллы и силикаты. Минск, 1980, вып. 9, с. 3—7.
4. Апен А.А. Химия стекла. — Л., 1974, с. 351.
5. Пат. США № 2889952, 1956.
6. Пат. ФРГ № 1085305, 1961.
7. Пат. Англии № 863500, 1961.
8. Пат. США № 3063198, кл. 189, 36, 5, 1962.
9. Пат. Англии № 968277, C1M, 1960.

УДК 660.01

Н.Н.ЕРМОЛЕНКО, докт.техн.наук,
З.Ф. МАНЧЕНКО, канд.техн.наук,
Е.Ф. КАРПОВИЧ, канд.техн.наук,
Н.Г. САЕВИЧ (БПИ),
В.И. КОРЕНЕВ (директор электролампового
завода г. Смоленск)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА НА БЕССВИНЦОВОЕ СТЕКЛО В ПРОИЗВОДСТВЕ ИСТОЧНИКОВ СВЕТА

В изготовлении источников света получение стеклянных деталей осуществляется обычно из разнородных стекол. В частности, штенгельная ножка формируется из свинецсодержащего стекла СЛ93-1, а тарелка — из более тугоплавкого бессвинцового стекла СЛ97-1. Использование разных стекол обусловлено спецификой технологического процесса спаивания тарелки с помещенным внутри штенгелем (спай разогревается со стороны тарелки, в результате чего наружное стекло неизбежно подвергается действию более высоких температур по сравнению с внутренним). Применение для внутреннего штенгеля более легкоплавкого стекла приводит к одновременному размягчению обоих стекол в момент их спаивания. Однако такие спай не лишены внутренних напряжений, вызванных неизбежным различием величин температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в температурном интервале спаивания 20—300 °С. Величины коэффициентов линейного расширения обычно служат критерием выбора стекол для спаев.

В настоящей работе проведено исследование дилатометрического размягчения и ТКЛР стекол СЛ93-1 и СЛ97-1 в интервале температуры 20 °С — температура стеклования T_g и изучена возможность перехода на один бессвинцовый состав стекла СЛ97-1 при производстве люминисцентных ламп с оптимальными режимами спаев.

Температура начала размягчения и ТКЛР стекол определялись на дилатометре системы "Шевенар" с записью кривой расширения на фотобумаге.

В качестве образцов служили штабики длиной 0,05 и диаметром 0,0023 м. Нагревание производилось со стандартной скоростью 3 °С/мин; интервал температур: от комнатной до температуры, на 20 °С превышающей температуру размягчения образцов.

На рис. 1 представлены dilatометрические кривые бесвинцового стекла СЛ97-1 и свинцового СЛ93-1.

Как видно из рис. 1, ход dilatометрических линий свинецсодержащего стекла СЛ93-1 (нижняя кривая) и бесвинцового слоя СЛ97-1 (верхняя кривая) в низкотемпературной области до 250 °С является одинаковым и прямолинейным, что подтверждает одинаковую степень удлинения обоих стекол в этом интервале температур. В области температуры 300 °С, для которой обычно проводятся данные по ТКЛР стекол, прямые начинают расходиться. Абсолютные величины ТКЛР бесвинцового и свинцового стекол соответственно составляют 96,6 и $93,6 \cdot 10^{-7}$ гр. °С⁻¹

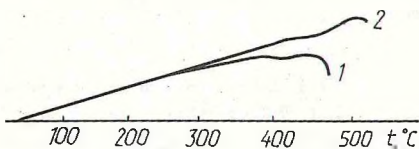


Рис. 1. Dilatометрические кривые расширения:

1 — свинцового (СЛ-93-1) и 2 — бесвинцового (СЛ 97-1) стекол.

Дальнейшее повышение температуры в печи приводит к переходу прямолинейного характера удлинения к криволинейному с образованием слабовыраженного минимума, захватывающего широкий интервал температур (360–440 °С), и одного максимума. Для стекла СЛ97-1 аналогичные характеристические области расположены в зоне не более высоких температур. Согласно Вольфу [1], Мазуруну и другим исследователям [2], зона искривленной dilatометрической линии характеризует трансформационный интервал стекла. Основной температурой этого интервала считается [2] температура стеклования (T_g), вблизи которой изменяются почти все свойства стекла. Она представляет собой границу между твердым и начальным пластичным состоянием стекла. Для стекла СЛ93-1 температура стеклования составляет 410 °С, а СЛ97-1 — 465 °С. В соответствии с данными Вольфа [1] и Рейниса [3], этому интервалу температур соответствует вязкость стекла в пределах $10^{11,9} - 10^{12,3}$ Па·с. Отклонения в экспериментальных значениях ТКЛР для обоих стекол СЛ97-1 составляют 20 ед., $93,9 \cdot 10^{-7}$ гр⁻¹ — (СЛ97-1) и $73,9 \cdot 10^{-7}$ гр⁻¹ — (СЛ93-1).

Dilatометрическая температура начала размягчения, соответствующая температуре максимума на кривой расширения, для опытных стекол СЛ93-1 и СЛ97-1 составляет соответственно 460 и 510 °С.

Расхождение в величинах ТКЛР обоих стекол в области температуры размягчения увеличивается до 21,2 ед. При этом абсолютные значения ТКЛР для стекла СЛ93-1 составляют 73,6, а для СЛ97-1 — $94,8 \cdot 10^{-7}$ гр. °С⁻¹. В соответствии с работами [2], расширение в этом интервале температур определяется увеличением среднего расстояния между атомами (ионами), составляющими стекло, и зависит от силы связей в нем. При этом чем прочнее связь, тем меньший ее вклад в увеличение ТКЛР стекла. Кроме того, имеет значение

также величина радиусов ионов, составляющих стекло. Крупные катионы со слабыми связями (Na^+ , Pb^{2+} и др.) должны способствовать увеличению ТКЛР стекол. Однако опытное СЛ93-1 в области температур стеклования и выше обнаруживает некоторое снижение величины ТКЛР по сравнению с его численным значением, характерным для твердого состояния (температурный интервал 20–300 °С). Можно предположить, что такие отклонения от общих закономерностей связаны с особым строением электронной оболочки свинца, способной к высокой степени поляризации, что может привести к уменьшению силовой постоянной связи $\text{Pb}-\text{O}$. В результате характер хода дилатометрических кривых в интервале стеклования для свинцового и бессвинцового стекол является разным, выраженным в изменении их углов наклона к оси абсцисс.

Проведенное исследование показывает, что на практике спаиваются стекла не с близким ТКЛР (как это считалось по результатам низкотемпературных его значений), а с сильно различающимся — в 20 ед. ТКЛР и более.

Переход на бессвинцовый состав открывает путь к получению ненапряженных согласованных спаев. При этом отпадает необходимость в постоянном контроле ТКЛР спаев методом двойной нити.

Однако при переходе на один состав появляется необходимость повышения температуры спаивания примерно на столько градусов Цельсия, на сколько различаются температуры размягчения свинцового и бессвинцового стекол. По нашим данным, эта разность составляет от 50 до 60 °С, следовательно, на столько же градусов Цельсия должна повыситься и температура спаивания в случае применения одного бессвинцового стекла. Кроме того, следует отметить, что спай из бессвинцового стекла является более жестким по сравнению со спаем, полученным из двух стекол разного химсостава. Поэтому появляется необходимость увеличения интервала отжига до 400 °С.

В результате проведенных экспериментальных исследований, а также принимая во внимание перспективность получения ненапряженных спаев при использовании одного состава стекла, дефицитность сурика и более низкую стоимость бессвинцового стекла, можно заключить, что переход на одно стекло является возможным и целесообразным.

ЛИТЕРАТУРА

1. V o l f M.B. Technical Glasses. — Pitman and sons. London, SNTL, Pubeishers of Technical Literature, Prague, 1961.
2. Тепловое расширение стекла/О.В. М а з у р и н, А.С. Т о т е ш М.В. С т р е л ь ц и н а, Т.П. Ш в а й к о-Ш в а й к о в с к а я. — Л., 1969. — 216 с.
3. R e i n i s S. Новые возможности исследования температурной зависимости вязкости стекол. — Statni vurbumny nstav cklarshy. Hrades Králove: Jnformativni přehled, 1960, N 4.