

А.Г. АМБАРЦУМЯН, О.К. ГЕОКЧЯН, Б.В. ПЕТРОСЯН, Г.Г. АКОПЯН

СВОЙСТВА НОВЫХ СОСТАВОВ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМИСТЫХ СТЕКОЛ И ОДНОСТАДИЙНАЯ МЕТОДИКА ИХ ВАРКИ И ВЫРАБОТКИ

Показана возможность синтеза высококремнеземистых стекол (ВКС) в системе $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ с низкими значениями температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $(9...11)10^{-7}K^{-1}$ и высокой температурой начала деформации ($T_{нд}$) $(1050...1100)^{\circ}C$. Выявлены предел весового содержания SiO_2 в составе ВКС, а также суммарное количество Al_2O_3 , B_2O_3 и других добавок. Эти стекла могут быть синтезированы в электрической гарнисажной печи прямого нагрева и использованы в электронной, космической технике и других отраслях.

Ключевые слова: высококремнеземистое стекло, тугоплавкое стекло, низкий температурный коэффициент линейного расширения.

Развитие современной техники требует получения новых материалов, в том числе и стекол с заданными эксплуатационными свойствами. Особый интерес представляют тугоплавкие высококремнеземистые стекла, которые могут быть использованы в композициях или спаях стекло-стекло, стекло-керамика или стекло-металл, благодаря чему открываются возможности создания высокопрочных вакуумплотных согласованных спаев, используемых в производстве высокоинтенсивных источников света (ВИС), фотоумножителей, фотоэлементов, а также в лазерной технике, космонавтике и других отраслях.

Непосредственное спаивание тоководов с оболочкой ВИС не позволяет создать надежный спай из-за большой разности в значениях ТКЛР оболочки из кварцевого стекла с тоководами из вольфрама или молибдена.

Целью данной работы является разработка и синтез ВКС, обеспечивающих низкие значения ТКЛР (не более $11 \times 10^{-7}K^{-1}$) и высокие значения $T_{нд}$ $(1050...1100)^{\circ}C$.

Подробный анализ литературных данных показывает, что все ведущие фирмы использовали алюмоборосиликатные стекла системы $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ с небольшими добавками окислов щелочных и щелочноземельных металлов. Иногда в качестве добавок были применены TiO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 и др. [1-11].

Для оценки качественного содержания основных компонентов SiO_2 , Al_2O_3 , B_2O_3 в составе ВКС, обеспечивающих вышеуказанные свойства, нами построена и изучена графическая зависимость $T_{нд}$ от ТКЛР существующих переходных стекол (рис.1). Составы, значения $T_{нд}$ и ТКЛР приведены в работах [1-11, 17, 24, 25].

Выбранная нами эффективная зона значений ТКЛР и $T_{нд}$ на рисунке обозначена буквой А и соответствует высококремнеземистым алюмоборосиликатным стеклам с некоторыми добавками различных окислов.

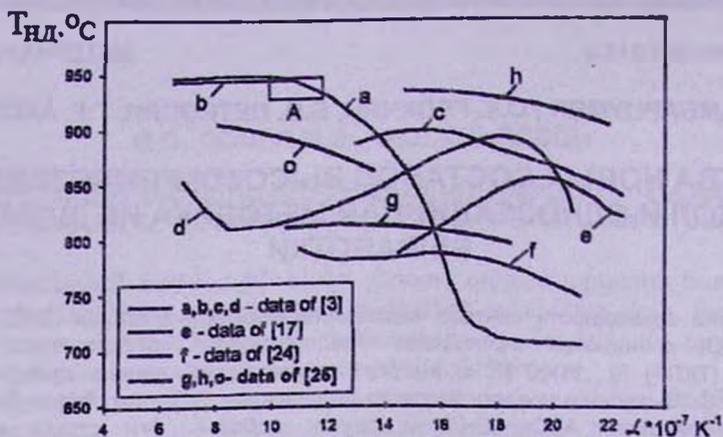


Рис.1

Для выявления зависимости значений ТКЛР ВКС от содержания (вес.%) на рис. 2 приведена кривая в виде $\alpha = f(\text{вес.}\% \text{ SiO}_2)$. На кривой буквой В обозначена зона, в которой соответствующее количество SiO_2 обеспечивает получение стекол со значениями ТКЛР, равными $(9 \dots 11) \cdot 10^{-7} K^{-1}$.

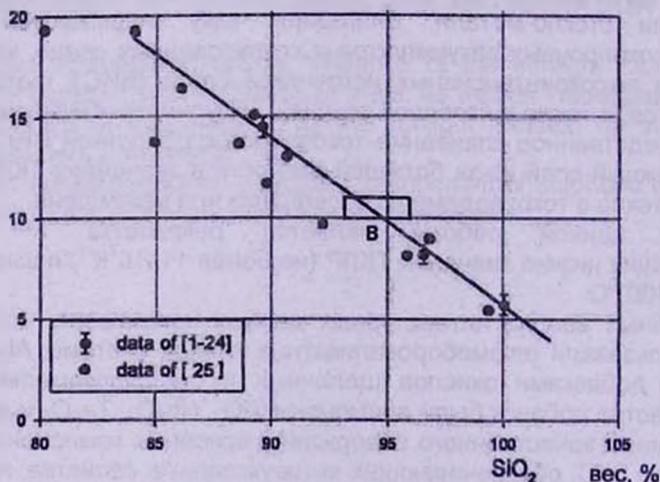


Рис.2

Таким образом, обобщая графические результаты, можно предположить, что содержание SiO_2 в составах ВКС, отвечающее вышеотмеченным требованиям, должно находиться в пределах 93...96 вес.%. Суммарное количество V_2O_3 , Al_2O_3 и других добавок должно быть не более 7 вес.%.

Лабораторные варки проводились в огнеупорных ячейках в шахтной печи с карборундовыми нагревателями с использованием вспомогательных молибденовых электродов, обеспечивающих температуру варки до 2000°C. Составы полученных стекол контролировались химическим анализом. Из сваренных стекол были получены образцы для изучения физико-химических свойств.

В табл. 1 приводятся составы, значения ТКПР и Т_{нд} синтезированных стекол.

Таблица 1

| Окислы в вес. % | | | | | | | | ТКПР x10 ⁻⁷ К ⁻¹ | Т _{нд} |
|------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------|------------------|-----|------------------|------|---|-----------------|
| SiO ₂ | B ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | Na ₂ O | PiO ₂ | BaO | ZrO ₂ | MoO | | |
| 95,0 | 4,0 | 0,3 | 0,2 | - | - | 0,3 | 0,02 | 11,2 | 990 |
| 94,8 | 4,0 | 0,3 | 0,2 | - | - | 0,7 | 0,02 | 11,0 | 1040 |
| 95,5 | 3,0 | 0,5 | 0,2 | 0,3 | 0,5 | - | 0,02 | 10,4 | 1055 |
| 96,0 | 3,0 | 0,4 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | - | 0,02 | 9,6 | 1105 |
| 95,5 | 4,0 | 0,3 | 0,2 | - | - | - | 0,02 | 10,2 | 1055 |
| 95,5 | 1,5 | 2,8 | 0,2 | - | - | - | 0,02 | 8,1 | 1120 |

Как видно из таблицы, почти все составы стекол по значениям ТКПР и Т_{нд} (кроме состава 1) соответствуют требованиям, предъявляемым к настоящей работе.

При электростекловании важное значение имеет вид концентрационно-температурной зависимости электропроводности и вязкости стекол, особенно в температурных интервалах, охватывающих высоковязкие и расплавленные состояния.

В табл. 2 приведены результаты измерения удельных сопротивлений в температурном интервале 1000...2200°C как для стекол, синтезированных нами (2, 4, 5), так и для кварцевого стекла и некоторых других стекол аналогичных составов. Из таблицы видно, что при одинаковой температуре самое высокое значение I_{гр} имеет кварцевое стекло, затем идут стекла 2, 4, 5, в которых содержание SiO₂ колеблется от 94 до 96%, а стекла WQ-31, СП-1, N50, в составах которых имеется значительное количество B₂O₃ и Al₂O₃, имеют низкие значения I_{гр}.

Таблица 2

Значения I_{гр}

| Наименование стекла | Температура, °C | | | | | | |
|---------------------|-----------------|------|------|------|------|------|-------|
| | 1000 | 1200 | 1400 | 1600 | 1800 | 2000 | 2200* |
| Кварц [14] | 5,52 | 5,43 | 4,71 | 4,22 | 4,00 | 3,81 | 3,70 |
| N 5 | 5,45 | 4,94 | 4,53 | 4,15 | 3,93 | 3,62 | 3,50 |
| N4 | 5,15 | 4,75 | 4,22 | 4,10 | 3,85 | 3,32 | 3,20 |
| N2 | 4,83 | 4,21 | 3,92 | 3,81 | 3,72 | 3,15 | 2,90 |
| WQ-31 [14] | 4,11 | 3,81 | 3,53 | 3,23 | 3,15 | 2,82 | 2,80 |
| СП-1 [14] | 3,75 | 3,50 | 3,29 | 3,10 | 2,91 | 2,81 | 2,70 |
| N 50 [14] | 3,52 | 3,0 | 2,51 | 2,42 | 2,15 | 2,10 | 2,00 |

* -данные, полученные экстраполяцией кривой I_{гр}-f(t).

Известно [24], что при варке практических стекол в электрических гарнисажных печах прямого нагрева (ЭППН) при температурах 1900...2150°C потребляемые значения электрических мощностей меняются в зависимости от значения удельного сопротивления расплавленной стекломассы. Если мощность печи 63 кВт, что соответствует значениям $U=330$ В, $I=95$ А, $R=4,0$ Ом, то для различных стекол, имея значение $I_{гр}$ при 2150°C, можно рассчитать значения постоянной печи $C=R/p$ см⁻¹ и, исходя из формулы $C=L/S$, рассчитать межэлектродное расстояние L и поверхность электродов S .

На основе расчетных данных для стекол WQ-31, СП-1, N 50 и N 5 нами получены зависимости $C - I_{гр}$. Форма такой кривой приведена на рис. 3.

Так как значения постоянной печи C сильно зависят от величины удельного сопротивления, то для стекол системы $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ с добавками щелочных окислов (от 0,2 до 16 вес.% R_2O) исследовалось влияние суммарного содержания R_2O на величину удельного сопротивления.

Форма кривой $I_{гр}-f(R_2O)$ приведена на рис.4. Из кривой видно, что на участке кривой, соответствующей малощелочному участку, кривая имеет крутую характеристику, а у щелочных стекол ход кривой постоянно сглаживается. Отсюда следует, что ничтожное содержание щелочных окислов сильно влияет на величину $I_{гр}$.

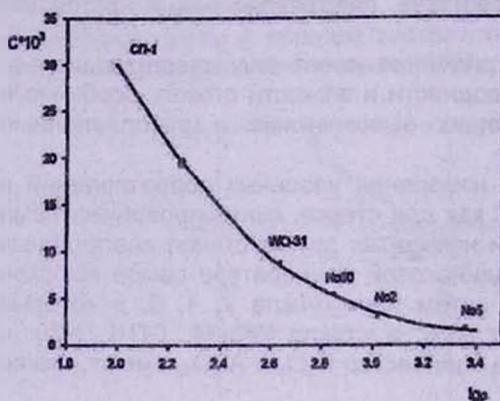


Рис.3

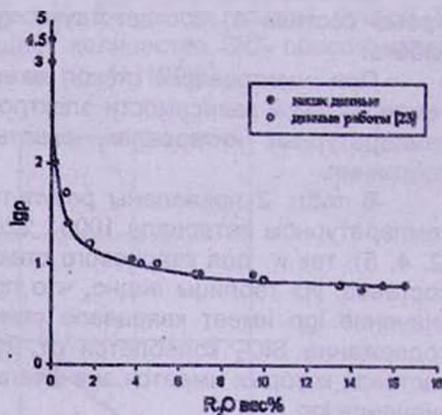


Рис. 4

Немаловажное значение имеет и вид температурно-концентрационной зависимости вязкости стекол, особенно в высоковязком и расплавленном состояниях.

Интересно, что для расплавленных стекол при тех же температурах имеет место четкая корреляция между значениями $I_{гр}$ и $I_{гн}$. Для некоторых исследованных стекол такая зависимость имеет линейный характер.

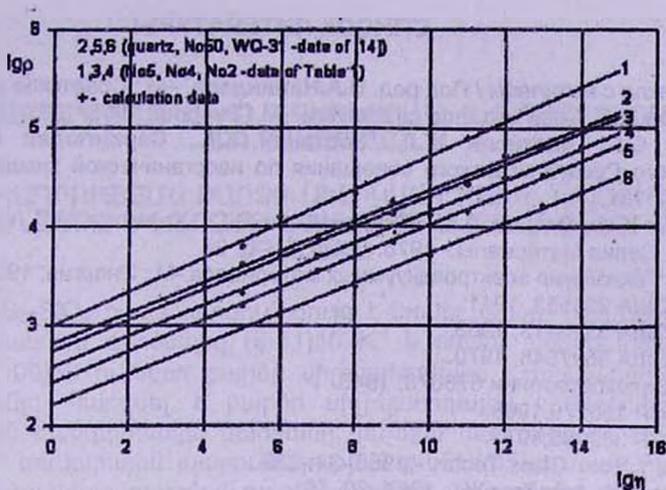


Рис.5

На рис.5 приведены прямые $\lg\rho$ и $\lg\eta$ для некоторых составов стекол.

Приведенный вид зависимости дает возможность определить значения $\lg\rho$ по $\lg\eta$ и наоборот.

В табл. 3 приведены составы, значения $T_{нд}$ и ТКЛР некоторых стекол, синтезированных в ЭППН. Из таблицы видно, что по основным характеристикам (значениям $T_{нд}$ и ТКЛР) приведенные составы стекол обеспечивают получение ТКЛР в интервале $(9,3...10)10^{-7}K^{-1}$ и $T_{нд} - 1000...1080^{\circ}C$.

Таблица 3

| Обозначение стекла | Содержание окислов в вес. % | | | | ТКЛР $10^{-7}K^{-1}$ | $T_{нд}$ |
|--------------------|-----------------------------|-----------|----------|---------|----------------------|----------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | B_2O_3 | Na_2O | | |
| БАГ-1 | 95,2 | 0,35 | 4,25 | 0,20 | 11,0 | 1000 |
| БАГ-2 | 96,0 | 0,30 | 3,50 | 0,20 | 10-11 | 1060 |
| БАГ-3 | 96,5 | 0,80 | 3,00 | 0,20 | 11,0 | 1070 |
| БАГ-4 | 96,5 | 0,30 | 3,00 | 0,20 | 9,3...10 | 1080 |
| БАГ-5 | 96,0 | 1,10 | 2,70 | 0,20 | 11,0 | 1078 |

Следует отметить, что разработанные нами составы стекол с успехом прошли испытания в композициях для создания стеклосилицидных высокотемпературных защитных покрытий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Спай стекла с металлом / Под ред. П.А.Нелиндера. – М.: Советское радио, 1951.
2. Любимов М.Л. Спаи металла со стеклом. – М.: Энергия, 1968.
3. Лорьян С.Г., Аветисян Ж.Д., Костянян К.А., Саринголян Р.С. Материалы Четвертого Республиканского совещания по неорганической химии / ЕГУ.- Ереван, 1976. - С. 131.
4. Лифанов И.И., Петров А.А., Виноградова В.С., Храмова М.П. и др. Электронная техника. Серия Материалы.- 1978. - Вып. 5. - С. 94.
5. Эслер В. Технология электровакуумных материалов.-М.: Энергия. 1969. - Т.2.
6. Патент США 225558, 1941.
7. Патент США 3310413, 1963.
8. Патент США 3527648, 1970.
9. Патент Великобритании 578073, 1946.
10. А. с. СССР 156279, 1968.
11. А. с. СССР 389993, 1971.
12. Borel E., Y.Soc. Glass Techn. - 1950.-34.-238.
13. Костянян К.А. Арм.Хим.Ж. - 1967.-20. 10.
14. Лорян С.Г. Кандидатская диссертация. - Ереван, 1978.
15. Славянский В.Г., Крестникова Е.Н., Борейко В.М. // Стекло и Керамика.- 1962.- N11.
16. Немиллов С.В., Петровский Г.Г. // ЖПХ.- 1963.- 36.- С.222.
17. Амбарцумян А.Г. Кандидатская диссертация. - Ереван, 1980.
18. Броуз. Стекло в электронике. - М.: Советское радио, 1969.
19. Лапин В.А., Лапин С.А., Полонский Ю.А. Тезисы Всесоюзного совещания "Применение огнеупорных материалов в технике". - Л., 1972.- С. 97.
20. Kim K.H., Hummel F.A., Levin E.M., Robbins C.R. Mcmucdie Phasediagrams for Ceramists USA Collumbos.- 1964. - P. 565.
21. Куколов Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов. - М.: Высшая школа, 1966.
22. Галахов Ф.Я., Аверьянов В.И., Арешев М.П. и др. // Физика и химия стекла. -1977.- Т.4, N 4.
23. Гюкчян О.К. Кандидатская диссертация. – Ереван, 1970.
24. Аветисян Ж.Д. Кандидатская диссертация. – Минск, 1986.
25. Юрков Л.Ф., Лео В.К. Переходные стекла и спаи в электровакуумной промышленности. - М.: Энергия, 1975.
26. Howard E. Goldstein, Leiser D.B. and Katvala V. Borate Glasse structure, properties, applications, materials screce X resarch // Prenum Press. NY and London. -1979.- Vol. 12.
27. Костянян К.А., Мелик-Ахназаров А.Ф., Саринголян Р.С. и др. Электрические гарнисажные печи для стекловарения. – Ереван: Айастан, 1979.
28. Костянян К.А., Амбарцумян А.Г. Высококремнеземистые стекла (Составы, свойства, технология). – Ереван: Изд-во «Гитутюн» 2004. - 144 с.

НИИ Материаловедения. Материал поступил в редакцию 16.09.2006.

Ա.Գ.ՀԱՄԲԱՐԶՈՒՄՅԱՆ, Օ.Դ.ԳԵՈԿՉՅԱՆ, Բ.Վ.ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ,
Գ.Գ.ՀԱԿՈԲՅԱՆ

ՆՈՐ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ԲԱՐՁՐ ՍԻԼԻԿԱՇՈՂԱՅԻՆ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ
ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԵՓՄԱՆ ՈՒ ՀԱՅԹԱՅԹՄԱՆ ՄԻԱՓՈՒԼ
ԵՂԱՆԱԿԸ

$Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ համակարգում ցույց է տրվել ցածր ջերմաստիճանային գծային ընդարձակման գործակից $(9-11)10^{-7}K^{-1}$ և բարձր սկզբնական ջերմաստիճան $(1050-1100)^\circ C$ ունեցող բարձր սիլիկահողային ապակիների սինթեզման հնարավորությունը: Պարզվել է բարձր սիլիկահողային ապակիներում SiO_2 -ի պարունակության զանգվածային սահմանը, ինչպես նաև Al_2O_3 -ի, B_2O_3 -ի և այլ հավելանյութերի գունարային պարունակության քանակը: Այդ ապակիները կարող են սինթեզվել ուղղակի տաքացման գարնիսաժային վառարանում և օգտագործվել էլեկտրոնային, տիեզերական տեխնիկայում և տնտեսության այլ բնագավառներում:

Առանցքային բառեր. բարձր սիլիկահողային ապակի, դժվարահալ ապակի, ցածր ՋԳԸԳ:

A.G. HAMBARDZUMYAN, O.K. GEOKCHYAN, B.V. PETROSYAN,
G.G. HAKOBYAN

PROPERTIES OF HIGH-SILICEOUS GLASSES WITH A NEW COMPOUND AND
THEIR MAKING BY SINGLE-STAGE METHOD

The possibility of the high-siliceous glasses (HSG) synthesis in the system $Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ with low coefficient of thermal expansion $(9-11)10^{-7}K^{-1}$ and high temperature of deformation start $(1050...1100)^\circ C$ is shown. The limit of weight for SiO_2 consisting of HSG and the total amount of Al_2O_3 , B_2O_3 and other admixtures are found. These glasses are synthesized in the direct heating electric skull furnace. They are used in electronics, space equipment and other fields of national economy.

Keywords: high-siliceous glass, refractory glass, low coefficient of thermal expansion.