ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ГОРДЄЄВ ЮРІЙ СЕРГІЙОВИЧ

УДК 666.112.4

ДИСЕРТАЦІЯ
ЛЕГКОПЛАВКІ СТЕКЛА ТА МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СВИНЦЕВОБОРАТНОЇ ТА СВИНЦЕВОГЕРМАНАТНОЇ СИСТЕМ

161 Хімічні технології та інженерія
16 Хімічна та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії
Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
_____ Ю. С. Гордєєв

Науковий керівник
Голеус Віктор Іванович, доктор технічних наук, професор

Дніпро – 2020

АНОТАЦІЯ

Гордєєв Ю.С. Легкоплавкі стекла та матеріали на основі свинцевоборатної та свинцевогерманатної систем. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія (галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпро, 2020.

Дисертацію присвячено розробці фізико-хімічних основ технології легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв в оксидних системах $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$, які володіють комплексом спеціальних властивостей і застосовуються в приладобудуванні, електронній та електротехнічній промисловостях.

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету, задачі, об’єкт, предмет і методи дослідження, визначено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, охарактеризовано особистий внесок здобувача та апробацію роботи.

Перший розділ присвячено аналізу науково-технічної та патентної літератури, що стосується питань одержання легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв з комплексом спеціальних властивостей, які дозволяють використовувати їх в мікроелектроніці для покриття, спаювання та герметизації деталей зі скла, кераміки, металів або сплавів, а також для виготовлення оптичних деталей оптико-електронних приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

За даними аналізу науково-технічної та патентної літератури встановлено, що більшість легкоплавких безлужних склоприпоїв, що володіють низькою температурою розм'якшення (<450ºС), високою хімічною стійкістю та високими електроізоляційними характеристиками розроблено на основі систем $PbO–ZnO–B_2O_3$, $PbO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$. Зазначено, що недоліком

існуючих складів легкоплавких стекол є високі значення температурного коефіцієнта лінійного розширення (ТКЛР) в межах (90–150)·10^{-7} K^{-1}, що майже вдвічі більші за значення ТКЛР матеріалів, що підлягають спаюванню (кераміка ВК–94, ВК–95, сплав 29НК, 42Н, ASTM F30 тощо). Як наслідок, спай, утворений за допомогою таких склоприпоїв, має значні термічні напруги, які сприяють його руйнації. Показано, що перспективним напрямком подолання цих недоліків, є використання склокомпозитів, розроблених на основі скла зазначених систем. При порівняних температурах спаювання, склокомпозит, що являє собою механічну суміш порошків легкоплавкого скла та кристалічного наповнювача з низьким тепловим розширенням, має значно менші значення ТКЛР в межах (45–70)·10^{-7} K^{-1}, що дозволяє забезпечити високу механічну міцність спаю.

Крім того показано, що свинцевосилікатні та свинцевогерманатні легкоплавкі стекла володіють унікальними оптичними характеристиками, зокрема, високим показником заломлення та пропусканням електромагнітного випромінювання в широкому спектральному діапазоні (від ближнього ультрафіолетового до середнього інфрачервоного). Дослідження стекол, які прозорі в ближній і середній інфрачервоній областях електромагнітного спектра та характеризуються високим показником заломлення, обумовлено необхідністю розвитку та вдосконалення оптичних і оптико-електронних приладів космічного, авіаційного та медичного призначення.

На підставі аналізу даних науково-технічної та патентної літератури обґрунтовано основні напрямки та задачі досліджень.

У **другому розділі** наведено відомості щодо сировинних матеріалів, параметрів варіння скла, методів виготовлення експериментальних зразків, а також надана характеристика розрахункових та експериментальних методів і засобів досліджень, використаних в роботі.

У **третьому розділі** викладено результати досліджень умов склоутворення та закономірностей зміни фізико-хімічних властивостей стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ в залежності від їх хімічного складу.

Експериментальними дослідженнями **вперше** встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів і фізико-хімічні властивості стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$, як основи для одержання металокерамічних спаїв з наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 30–56, ZnO 5–20, B_2O_3 15–40, SiO_2 5–25. Узагальнення залежностей основних фізико-хімічних властивостей дослідних стекол від їх хімічного складу виконано за допомогою адитивних формул. Встановлено, що найменшою в’язкістю розплавів дослідних стекол, яка оцінювалась їх текучістю при температурі 450ºС по поверхні алюмооксидної кераміки, характеризуються стекла з дилатометричною температурою розм’якшення не більше 340°С та з низькою кристалізаційною здатністю.

Досліджено вплив температурно-часових умов варіння скла в платиновому, корундовому та кварцовому тиглях, на фізико-хімічні властивості стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO. Показано, що скло, яке синтезоване в платиновому тиглі в різних температурно-часових умовах, має стабільні фізико-хімічні характеристики та низьку температуру розм'якшення (~380°С) без слідів кристалізації після термічної обробки. Встановлено, що варіння скла в корундовому та кварцовому тиглях в однакових температурно-часових умовах призводить до зниження ТКЛР та щільності скла та збільшення його температури розм'якшення до 450–480°С внаслідок зміни хімічного складу та кристалізації скла при термічній обробці.

У **четвертому розділі** представлено результати досліджень з розробки легкоплавких композиційних склоприпоїв для з'єднання при температурі ≤450ºС конструкційних матеріалів з низькими значеннями температурного коефіцієнта лінійного розширення ($(50–65)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}).

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень **вперше** встановлено, що зразки титан(III) оксиду, які отримані випалом суміші титан(IV) оксиду та порошку металевого титану в атмосфері високого вакууму при температурі 1450ºС, характеризуються від’ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–425ºС. Показано, що в температурному інтервалі 125–

225°С матеріал характеризується найбільшим від'ємним значенням коефіцієнта теплового розширення ($-340\cdot10^{-7}$ K^{-1}). Методом диференційно-термічного аналізу встановлено, що порошок титан(III) оксиду досить стійкий до окислення при нагріванні до 620ºС, при більш високій температурі спостерігається інтенсивне окислення Ti_2O_3 до TiO_2.

У розділі досліджено можливість отримання при температурі ≤450ºС металокерамічних спаїв між конструкційними матеріалами з низькими значеннями ТКЛР ($(50\text{-}65)\cdot10^{-7}$ K^{-1}) з порошкових композицій на основі легкоплавкого скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю. Встановлено, що ведення до складу порошкової композиції на основі легкоплавкого скла в якості наповнювача Ti_2O_3 дозволяє знизити ТКЛР склоприпою від $105\cdot10^{-7}$ K^{-1} до $1\cdot10^{-7}$ K^{-1}, а при введенні в якості наповнювача $PbTiO_3$ – до $53\cdot10^{-7}$ K^{-1} при однакових температурах спаювання. Зазначено, що найбільш перспективним компонентом порошкової композиції на основі легкоплавкого скла є титан(III) оксид, невелика добавка якого (5–8 мас.%) забезпечує найбільшу текучість склоприпою та отримання погодженого за ТКЛР металокерамічного спаю алюмооксидної кераміки ВК–94 зі сплавом "ковар" при температурі 420ºС.

П'ятий розділ присвячено дослідженням з розробки безбарвних оптичних стекол з підвищеним пропусканням в області спектра від 2,7 до 5,5 мкм.

Для багатокомпонентних стекол в базовій оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ експериментально-статистичним методом розроблено нові математичні моделі, які адекватно описують експериментальні дані та дозволяють при розробці нових складів оптичних стекол розраховувати з досить високою точністю їх оптичні сталі, зокрема, показник заломлення n_d, середню дисперсію (n_F - n_C) та коефіцієнт дисперсії ν_d.

Обґрунтовано вибір складів і розроблено фізико-хімічні основи технології безбарвного оптичного скла з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм з відповідним до вимог стандарту фізико-хімічними властивостями та показниками якості.

У **шостому розділі** наведено результати виробничих випробувань розроблених складів легкоплавких композиційних склоприпоїв з низьким тепловим розширенням і безбарвних оптичних стекол з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм.

У **додатках** наведено програму для розрахунку оптимального складу скла з заданим комплексом властивостей, акти виробничих випробувань легкоплавкого композиційного склоприпою та безбарвного оптичного скла, акт впровадження матеріалів дисертаційної роботи в навчальний процес та список публікацій за темою дисертації.

Внаслідок проведення дослідження за темою дисертаційної роботи одержано такі наукові результати:

– вперше встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей багатосвинцевих стекол (вміст PbO 32–56 мол.%) в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ в залежності від їх хімічного складу;

– теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі легкоплавкого скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю для з'єднання при температурі ≤450ºС конструкційних матеріалів зі значеннями ТКЛР ($(50–65)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}) та встановлено закономірності зміни їх властивостей в залежності від речовинного складу;

– вперше виявлено, що титан(III) оксид, отриманий випалом в атмосфері високого вакууму при температурі 1450ºС, характеризується від’ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–425ºС і є стійким до окислення при нагріванні до температури 620ºС;

– встановлено умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей оптичних стекол в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ від їх хімічного складу. Виявлено, що в залежності від вмісту основних склоутворюючих оксидів B_2O_3, SiO_2 та GeO_2 межа пропускання дослідних стекол в інфрачервоній області спектра змінюється від 2,7 мкм до 5,5 мкм;

– встановлено ефективність використання добавок фторидів у складі дослідних стекол отриманих в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ з метою зниження вмісту гідроксильних груп та розширення межі пропускання свинцевогерманатних стекол в інфрачервоній області спектра до 5,5 мкм.

Практичне значення одержаних результатів полягає в розробці нових хімічних і речовинних складів, а також встановленні основних технологічних параметрів отримання легкоплавких композиційних склоприпоїв з низьким тепловим розширенням та безбарвних оптичних стекол з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм.

Розроблені легкоплавкі композиційні склоприпої пройшли успішні виробничі випробування в умовах НВП ТзОВ «Стеліт» в якості припою для герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК–94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах. Технічна новизна розробок захищена 2 патентами України на винахід.

В умовах ДП «Ізюмський приладобудівний завод» проведено дослідно-виробничі випробування розробленого безбарвного оптичного скла. Встановлено, що розроблене безбарвне оптичне скло, за основними фізико-хімічними характеристиками відповідає вимогам до оптичних деталей приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 наукових публікаціях, у тому числі 8 статтях у журналах і збірниках наукових праць, що входять до переліку фахових видань України за спеціальністю дисертації або у періодичних виданнях іноземних держав (6 – в журналах, що індексуються науково-метричною базою Scopus; 2 статті – у періодичних виданнях країн-членів Європейського Союзу), 2 патентах України на винахід, 9 тезах доповідей.

Ключові слова: свинцеве скло, легкоплавке скло, оптичне скло, склоприпой, теплове розширення, температура розм'якшення, показник заломлення, коефіцієнт пропускання, титанат свинцю, титан(III) оксид.

ABSTRACT

Hordieiev Yu.S. Low-melting glasses and materials based on lead-borate and lead-germanate systems. – Qualifying scientific work as a manuscript.

Thesis for a PhD degree in specialty 161 Chemical Technology and Engineering (16 Chemical and bioengineering). – State Higher Education Institution "Ukrainian State University of Chemical Technology", Dnipro, 2020.

The thesis deals with the development of physical-chemical basics of the technology of low-melting glasses and composite solder glasses in the oxide systems $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ and $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$, which have a set of properties and are used in the instrument making, electronics and electrical engineering industry.

The **Introduction** substantiates the relevance of dissertation work, formulates the purpose, objectives, object, subject and methods of research, determines the scientific novelty and practical value of the results, and characterizes the personal contribution of the applicant and approbation of the work.

The **First section** is devoted to analysis of the scientific-technical and patent literature relating to the issues of obtaining of low-melting glasses and composite solder glasses with a set of special properties which allow using them in microelectronics for coating, soldering and sealing of the components of glass, ceramics, metals or alloys, as well as for the manufacturing of optical parts of the optoelectronic devices operating in the visible and near-infrared regions of spectrum.

According to the analytical data of the scientific-technical and patent literature, it is found that the most of low-melting alkali-free solder glasses with low softening point (<450ºC), high chemical stability and high electrical insulation characteristics are developed on the basis of the systems $PbO–ZnO–B_2O_3$, $PbO–B_2O_3–SiO_2$ and $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$. It is stated that a disadvantage of existing compositions of low-melting glasses is represented by high values of the temperature coefficient of linear expansion (TCLE) within $(90–150)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}, which is almost twice the values of TCLE of materials to be soldered (ceramics VK–94, VK–95, alloy 29-17, 42N, ASTM F30 etc.). As a result, soldered joint formed with the use of such solder glasses has the

considerable thermal stresses contributing to its destruction. It is shown that usage of the promising direction towards overcoming of these deficiencies is the usage of glass composites developed on the basis of glass of the abovementioned systems. At comparable soldering temperatures, glass composite which is a mechanical mixture of powders of low-melting glass and crystalline filler with low thermal expansion has much lower TCLE values in the range of $(45–70)\cdot10^{-7}$ K^{-1} which allows for high mechanical strength of the joint.

In addition, it is shown that lead-silicate and lead-germanate low-melting glasses have the unique optical characteristics, in particular, high refractive index and transmission of electromagnetic radiation in the wide spectral range (from near ultraviolet to medium infrared range). Investigation of glasses with a high refractive index and which are transparent in the near- and mid-infrared regions of the electromagnetic spectrum, caused by the need to improve optical and optoelectronic devices for the space, aviation and medical applications.

On the basis of the analytical data of the scientific-technical and patent literature, the main directions and objectives of research are substantiated.

The **second section** gives the information about raw materials, parameters of glass melting, methods for the manufacturing of experimental samples, as well as the characteristic of computational and experimental methods and tools of research, used in the work.

The **third section** includes the results of studying glass formation conditions and patterns of changes in the physical-chemical properties of glasses in the oxide system $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ depending on their chemical composition.

With the use of the experimental research, conditions of glass formation, areas of glass-forming melts and physical-chemical properties of glasses in the system $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ were found **for the first time** as the basis for obtaining metal-to-ceramic seals with the following composition of components (mol. %): PbO 30–56, ZnO 5–20, B_2O_3 15–40, SiO_2 5–25. Generalization of the dependences of the basic physical-chemical properties of experimental glasses on their chemical composition is carried out using the additive formulas. It is found that the lowest viscosity of the melts

of experimental glasses, which was estimated by their fluidity at the temperature of 450ºC on the surface of alumina ceramics, is the characteristic feature of glass with the dilatometric softening point ≤340°C and low crystallization.

The influence of temperature and time conditions of glass making in the platinum, corundum and quartz crucibles on the physical-chemical properties of glasses in the oxide system $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ with the content of 55 mol.% PbO was studied. It is shown that glass synthesized in the platinum crucible in the various temperature and time conditions has stable physical-chemical characteristics and low softening point (~380°C) without any traces of crystallization after heat treatment. It was found that melting of glass in corundum and quartz crucibles in the same temperature and time conditions leads to reduction of TCLE and density of glass and increase in its softening point to 450–480°C due to changes in the chemical composition and crystallization of glass during heat treatment.

The **fourth section** represents the results of research on the development of low-melting composite solder glasses for binding at the temperature of ≤450ºC the structural materials with low values of the temperature coefficient of linear expansion ($(50–65)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}).

On the basis of the theoretical and experimental research it is established **for the first time** that the samples of titanium (III) oxide obtained by firing of the mixture of titanium (IV) oxide and powder of the titanium metal in the high vacuum atmosphere at 1450ºC are characterized by the negative thermal expansion in the temperature interval of 20–425ºC. It is shown that in the temperature range of 125–225°C the material is characterized by the largest negative value of the coefficient of thermal expansion ($-340\cdot 10^{-7}$ K^{-1}). Using the method of the differential thermal analysis, it is found that titanium (III) oxide powder is quite resistant to oxidation at heating to 620ºC; at higher temperatures, intense oxidation of Ti_2O_3 to TiO_2 is observed.

The section examines the opportunity of obtaining at the temperature of ≤450ºC metal-to-ceramic seals between structural materials with low values of TCLE ($(50\text{-}65)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}) of powder compositions based on low-melting glass of the composition $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ and crystalline filler of titanium (III)

oxide or lead titanate. It is established that when introducing Ti_2O_3 as a filler to the powder composition based on the low-melting glass allows reducing TCLE of the solder glass from $105 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} to $1 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}, and when introducing $PbTiO_3$ as a filler – to $53 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} at the same soldering temperatures. It is stated that the most promising component of the powder composition based on low-melting glass is titanium (III) oxide, a small additive of which (5–8 wt.%) provides the highest fluidity of the solder glass and obtaining of metal-to-ceramic seal of alumina ceramics VK–94 with "kovar" alloy with agreeable TCLE at the temperature of 420ºC.

The **fifth section** deals with research on development of colorless optical glasses with high transmission in the spectrum from 2.7 to 5.5 μm.

For multicomponent glasses in the basic oxide system $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$, with the use of experimental and statistical method new mathematical models were developed which adequately described the experimental data and allowed calculating with high accuracy, in the course of development of new compositions of optical glasses, their optical constants, in particular, refractive index n_d, mean dispersion (n_F - n_C) and dispersion coefficient ν_d.

The choice of compositions is substantiated and physical-chemical fundamentals of technology are developed for colorless optical glass with the increased transmission of infrared rays in the range of wavelengths of 2.7–5.5 μm with the physical and chemical properties and quality indicators complying with the requirements of the standard.

The **sixth section** gives the results of production tests of the developed compositions of low-melting composite solder glasses with low thermal expansion and colorless optical glasses with high transmission of infrared rays in the range of wavelengths of 2.7–5.5 μm.

The **Appendices** include the program for the calculation of the optimal composition of glass with a given set of properties, reports on production tests of low-melting composite solder glass and colorless optical glass, the report about introduction of the dissertation materials into the educational process, and the list of publications on the dissertation topic.

As a result of research on the topic of the dissertation, the following scientific findings were obtained:

– the conditions of glass formation, areas of glass-forming melts and patterns of changes in the physical-chemical properties of high-lead glasses (with PbO content of 32–56 mol.%) in the oxide system $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ depending on their chemical composition were established for the first time;

– the theoretical substantiation and experimental validation is given for the possibility to obtain low-melting composite solder glasses based on low-melting glass of the composition $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ and crystalline filler of titanium (III) oxide or lead titanate for binding at the temperature of ≤450ºC the structural materials with TCLE values of ($(50–65)\cdot10^{-7}$ K^{-1}) and patterns of change of their properties depending on the material composition are established;

– for the first time it was found that titanium (III) oxide, obtained by firing in high vacuum atmosphere at the temperature of 1450ºC is characterized by negative thermal expansion in the temperature range of 20–425ºC and is resistant to oxidation when heated to the temperature of 620ºC;

– the conditions of glass formation and patterns of change in the physical-chemical properties of optical glasses in the oxide system $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ on their chemical composition are established. It was found that, depending on the content of the basic glass-forming oxides B_2O_3, SiO_2 and GeO_2 the transmission cutoff of the experimental glasses in the infrared region of spectrum varies from 2.7 to 5.5 μm;

– the efficiency of using the fluoride additives in the composition of experimental glasses obtained in the system $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ in order to reduce the content of hydroxyl groups and expand the transmission cutoff of lead-germanate glasses in the infrared region of spectrum to 5.5 μm is established.

The practical significance of the obtained results lies in the development of new chemical and material compositions, as well as establishment of the basic technological parameters of obtaining low-melting composite solder glasses with low thermal expansion and colorless optical glasses with increased transmission of infrared rays in the wavelength range of 2.7–5.5 μm.

The developed low-melting composite solder glasses successfully passed the production tests in the conditions of SPE "Stelit" as a solder for tight connection of alumina ceramics VK-94 with alloy "kovar" in metal-to-ceramic seals. The technical novelty of the developments is protected by 2 patents of Ukraine for inventions.

Research and production tests of the developed colorless optical glass were carried out in the conditions of the State Enterprise "Izyum Instrument-Making Plant". It is found that colorless optical glass by its main physical and chemical characteristics meets the requirements for optical parts of devices operating in the visible and near-infrared regions of spectrum.

The main scientific results of the dissertation were published in 19 scientific papers, including 8 articles in journals and collections of scientific papers included in the list of specialized publications of Ukraine on the topic of dissertation or periodicals of foreign countries (6 papers – in Scopus indexed journals; 2 papers – in the periodicals of member countries of the European Union), 2 patents of Ukraine for inventions, 9 abstracts.

Keywords: lead glass, low-melting glass, optical glass, solder glass, thermal expansion, softening point, refractive index, transmission coefficient, lead titanate, titanium (III) oxide.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

1. Носенко А. В., Гордеев Ю. С., Голеус В. И. Отрицательное тепловое расширение оксида титана(III). *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 1. С. 87-91.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження теплових властивостей титан(III) оксиду.

2. Голеус В. І., Гордєєв Ю. С., Носенко О. В. Властивості легкоплавких стекол в системі PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2. *Питання хімії та хімічної технології*. 2018. № 4. С. 92-96.

Здобувачем виконано синтез та експериментальні дослідження властивостей легкоплавких стекол в системі PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2.

3. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S. Calculation of optical constants of glasses in the PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2 oxide system. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. № 5. С. 92-96.

Здобувачем виконано пошук і систематизацію даних різних науково-технічних джерел щодо залежності оптичних сталих скла від його хімічного складу, їх математичну обробку та аналіз отриманих даних.

4. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., Nosenko A. V. Low-melting composite glass solders with low thermal expansion. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26, No. 2. P. 375-380.

Здобувачем теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання легкоплавких композиційних склоприпоїв для з'єднання конструкційних матеріалів з низькими значеннями ТКЛР ($(50 – 65)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}).

5. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., Nosenko A. V. Effect of the melting conditions on the properties of glasses in the system PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 6. P. 47-52.

Здобувачем встановлено вплив хімічного складу та температурно-часових умов варіння на фізико-хімічні властивості легкоплавких стекол отриманих як в платинових, так і в керамічних тиглях.

6. Krupych O., Martynyuk-Lototska I., Say A., Boyko V., Goleus V., Hordieiev Y., Vlokh R. Characterization of $PbO–B_2O_3–GeO_2–La_2O_3$ and $PbO–B_2O_3–SiO_2–ZnO$ glasses: refractive, acoustic, photo-elastic and acousto-optic properties. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2020. Vol. 21, No. 1. P. 47-56.

Здобувачем виконано синтез і експериментальні дослідження термічних властивостей багатосвинцевих стекол.

7. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А, Амелина А., Гордеев Ю. Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами. *Научни трудове на Русенски университет. Серия 10.1. Химични технологии*. 2015. Т. 54. С. 96-98.

Здобувачем встановлено області склоутворення та досліджено фізико-хімічні властивості стекол в перерізі системи $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO.

8. Hordieiev Y., Goleus V., Dimitrov T., Amelina A. Development of optical glass for mid-infrared transmission. *Proceedings of the University of Ruse*. 2018. Vol. 57, Book 10.3. P. 10-13.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження оптичних властивостей стекол в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ та зроблено основні висновки щодо отриманих результатів.

9. Пат. 115363 Україна, МПК C03C 27/04 (2006.1), C03C 3/074 (2006.01) Легкоплавке скло для спаювання / Носенко О.В., Голеус В.І., Амеліна О.А., Гордєєв Ю.С. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2015 10887 ; заявл. 09.11.15 ; опубл. 25.10.17, Бюл. № 20. 4 с.

Здобувачем розроблено склади легкоплавких стекол для герметичного з'єднання конструкційних матеріалів з титану або сплаву «ковар» в метало-скляних вузлах.

10. Пат. 120212 Україна, МПК C03C 27/04 (2006.1), C03C 3/074 (2006.01) Легкоплавкий припій / Голеус В.І., Носенко О.В., Гордєєв Ю.С., Амеліна О.А. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2017 12224 ; заявл. 11.12.17 ; опубл. 25.10.19, Бюл. № 20. 5 с.

Здобувачем запропоновано склади легкоплавких композиційних склоприпоїв для покриття, герметизації та з'єднання конструкційних матеріалів з широким інтервалом значень ТКЛР.

11. Гордеев Ю. С., Амелина А. А., Голеус В. И., Носенко А. В. Композиционные материалы на основе стекол системы $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ для спаивания с различными металлами. *Хімія та сучасні технології :* матеріали VII міжн. наук.–техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ, 2015. С. 45-46.

Здобувачем виконано експериментальні дослідження електроізоляційних властивостей легкоплавких композиційних склоприпоїв.

12. Рубан А. С., Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Амеліна О. А. Легкоплавкі стекла для спаювання титанових вводів. *Майбутній науковець – 2016* : матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Сєвєродонецьк, 2 грудня 2016 р.). Сєвєродонецьк, 2016. С. 132-134.

Здобувачем показано перспективність використання розроблених легкоплавких склоприпоїв для герметичного з'єднання титанових вводів.

13. Гордеев Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. И., Амелина А. А. Легкоплавкие стеклокомпозиции в широком интервале значений ТКЛР. *Хімія та сучасні технології :* матеріали VIII міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 116-117.

Здобувачем показано, що на основі композиційної суміші легкоплавкого скла та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю можуть бути одержані легкоплавкі склоприпої з широким інтервалом значень ТКЛР.

14. Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. І. Багатосвинцеві легкоплавкі стекла та склокомпозиції на їх основі. *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали І Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2018 р.). Вінниця, 2018. С. 240.

Здобувачем здійснено обробку та узагальнення результатів досліджень в області багатосвинцевих легкоплавких стекол та композиційних склоприпоїв.

15. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив $PbTiO_3$ на термічні властивості легкоплавкого склоприпою. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* : матеріали міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 10–11 жовтня 2018 р.). Дніпро, 2018. С. 53-54.

Здобувачем досліджено вплив $PbTiO_3$ на термічні властивості легкоплавких композиційних склоприпоїв.

16. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив Ti_2O_3 на термічні властивості склокомпозиціних матеріалів для спаювання. VII Міжн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 11-13 квітня 2018 р.). Київ, 2018. С. 126.

Здобувачем досліджено вплив Ti_2O_3 на термічні властивості легкоплавких композиційних склоприпоїв.

17. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Вплив умов синтезу на властивості легкоплавких стекол. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжн. наук.-практ. конференції (м. Харків, 7–8 листопада 2019 р.). Харків, 2019. С. 109.

Здобувачем проведено експериментальні дослідження фізико-хімічних властивостей легкоплавких стекол отриманих в тиглях з різних матеріалів.

18. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Оптичне скло для інфрачервоної техніки. *Хімія та сучасні технології :* матеріали IX міжн. наук.-техн. конф. (м. Дніпро, 24–26 квітня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 71-72.

Здобувачем здійснено узагальнення результатів досліджень щодо зміни оптичних властивостей стекол в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$.

19. Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. І. Хімічна стійкість стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$. *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали III Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2020 р.). Вінниця, 2020. С. 131.

Здобувачем досліджено водостійкість стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ 2
ABSTRACT 8
ПЕРЕЛІК УМНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ 18
ВСТУП 16
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 28
1.1 Легкоплавкі стекла та склокомпозиційні матеріали для електронної техніки 28
1.1.1 Дослідження та розробки в області легкоплавких стекол 29
1.1.2 Склоутворення та властивості стекол в системах $PbO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–ZnO–B_2O_3$ 34
1.1.3 Сучасний стан розробок в області композитних склоприпоїв 42
1.2 Легкоплавкі стекла для інфрачервоної техніки 46
1.2.1 Пропускання легкоплавких стекол в інфрачервоній області спектра 47
1.2.2 Причини поглинання та методи підвищення пропускання скла в області спектра від 2,7 до 5,5 мкм 55
1.3 Висновки з аналітичного огляду літератури та вибір напрямку досліджень 58
РОЗДІЛ 2 СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ. МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕНЬ 61
2.1 Сировинні матеріали, варка скла, технологічні особливості виготовлення дослідних зразків 61
2.2 Визначення фізико-хімічних властивостей скла та композиційних матеріалів 62
2.2.1 Визначення питомого об'ємного опору скла 63
2.2.2 Визначення показника заломлення скла 64

РОЗДІЛ 3 СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ 69

3.1 Дослідження властивостей стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ 69

3.2 Склоутворення та властивості стекол в перерізі системи $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO 75

3.3 Вплив умов варки на властивості стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ 80

3.4 Висновки 88

РОЗДІЛ 4 ЛЕГКОПЛАВКІ КОМПОЗИЦІЙНІ СКЛОПРИПОЇ З НИЗЬКИМ ТЕПЛОВИМ РОЗШИРЕННЯМ 90

4.1 Синтез і дослідження теплових властивостей титан(III) оксиду 90

4.2 Умови синтезу кристалічного наповнювача титанату свинцю 94

4.3 Дослідження властивостей легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю 97

4.4 Висновки 105

РОЗДІЛ 5 БЕЗБАРВНЕ ОПТИЧНЕ СКЛО З ПІДВИЩЕНИМ ПРОПУСКАННЯМ В ОБЛАСТІ СПЕКТРА ВІД 2,7 ДО 5,5 мкм 107

5.1 Розробка математичних моделей для розрахунку оптичних сталих стекол в базовій оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ 107

5.2 Дослідження властивостей стекол в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ 112

5.3 Дослідження впливу добавок фторидів на властивості та ефективність зневоднення дослідних стекол в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ 117

5.4 Вплив умов варки на властивості безбарвного оптичного скла PbGeF1 122

5.5 Висновки 130

РОЗДІЛ 6 ВИРОБНИЧІ ВИПРОБУВАННЯ 131

6.1 Виробничі випробування легкоплавкого композитного склоприпою 131

6.2 Виробничі випробування безбарвного оптичного скла 133

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ 134

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 137

ДОДАТОК А. Програма для розрахунку оптимального складу скла з заданим комплексом властивостей 153

ДОДАТОК Б. Акт виробничих випробувань легкоплавкого композитного склоприпою для герметизації металокерамічних вузлів 156

ДОДАТОК В. Акт виробничих випробувань оптичного скла 159

ДОДАТОК Г. Акт впровадження результатів дисертаційної роботи в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ 161

ДОДАТОК Д. Список публікацій за темою дисертації 162

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ДТА (DTA) – диференційно-термічний аналіз;

DTG – диференціально-термогравіметричний аналіз;

TG – термогравіметричний аналіз;

РФА – рентгенофазовий аналіз;

ІЧС – інфрачервона спектроскопія;

ІЧ – інфрачервоний;

t_d – дилатометрична температура розм’якшення, °С;

t_g – температура склування, °С;

t_f – температура розм'якшення, °С;

α – термічний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), $К^{-1}$;

L – текучість, мм;

lgρ – логарифм питомого опору, Ом·см;

d – щільність, $г/см^3$;

λ – довжина хвилі, мкм;

n – показник заломлення;

ν – коефіцієнт дисперсії;

T – коефіцієнт пропускання, %;

$\lambda_{гр}$ – межа пропускання ($T \geq 50\%$), мкм;

λ_{max} – межа прозорості ($T > 0\%$), мкм.

ВСТУП

Актуальність теми. Інтенсивний розвиток мікро- та оптоелектроніки вимагає не тільки поліпшення параметрів існуючих елементів, а й створення принципово нових, економічно більш ефективних матеріалів з високими характеристиками заданих властивостей. У зв'язку з широким розповсюдженням в електронній та електротехнічній промисловості, а також приладобудуванні, легкоплавких стекол, вивчення їх є досить актуальним завданням.

В електронній, радіотехнічній та інших галузях промисловості для спаювання деталей зі скла, кераміки та металів, а також для одержання електроізоляційних покриттів на цих матеріалах, застосовують легкоплавкі стекла в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$, які характеризуються низькою температурою розм’якшення (≤450°C) та високими електроізоляційними властивостями. Проте скло в системах з високим вмістом оксиду свинцю характеризується високими значеннями ТКЛР в межах $(90–120)\cdot10^{-7}$ K^{-1}, що майже вдвічі більше за значення ТКЛР кераміки ВК–94, сплавів 29НК, 42Н та інших матеріалів, які використовуються при спаюванні та герметизації гібридних інтегральних мікросхем і напівпровідникових приладів. У зв’язку з цим спай, утворений за допомогою таких легкоплавких склоприпоїв, має значні термічні напруги, які призводять до його руйнації. Найбільш перспективним напрямом подолання цих недоліків є вдосконалення складів легкоплавких стекол шляхом введення різних компонентів, які б сприяли зменшенню ТКЛР скла та в той же час не збільшували температуру розм'якшення, а також розробка легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі суміші порошків легкоплавкого скла та кристалічного наповнювача з низьким та від’ємним значенням ТКЛР, що дозволить забезпечити високу механічну міцність спаю.

Крім того, свинцевосилікатні та свинцевогерманатні легкоплавкі стекла володіють унікальними оптичними характеристиками, зокрема, високим показником заломлення та пропусканням інфрачервоних променів. Дослідження матеріалів прозорих для інфрачервоних променів обумовлено необхідністю

розвитку та вдосконалення оптичних і оптико-електронних приладів космічного, авіаційного та медичного призначення. Великий науковий і практичний інтерес представляють легкоплавкі оптичні стекла, які працюють в ближній і середній інфрачервоній областях спектра та характеризуються високим показником заломлення.

З огляду на вище зазначене, розробка вітчизняних легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв з комплексом спеціальних властивостей та технологічних основ їх виготовлення є задачею вельми актуальною, яка потребує оптимізації, як вже відомих складів стекол, так і розробки та дослідження нових.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконувалася відповідно до планів науково-дослідних робіт кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за державними бюджетними темами Міністерства освіти і науки України: «Наукові основи технології нових скломатеріалів та склопокриттів антикорозійного та електротехнічного призначення» (№ ДР 0114U002486), «Розробка основ технології виготовлення спеціальних виробів з радіопрозорої склокераміки» (№ ДР 0116U001488), «Наукові основи одержання радіопрозорих керамічних матеріалів, оптичного скла та захисних композиційних покриттів спеціального призначення» (№ ДР 0118U003396), та госпдоговірною темою «Розробка вітчизняного шлікеру для металокерамічного покриття проточної частини турбіни на РД815» (№ ДР 0116U006898), в яких здобувач був виконавцем окремих етапів.

Мета та завдання дослідження. Метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних основ технології легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв в оксидних системах $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$, які володіють комплексом спеціальних властивостей і застосовуються в приладобудуванні, електронній та електротехнічній промисловостях.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

– встановити умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ в залежності від їх хімічного складу;

– обґрунтувати вибір складів легкоплавких стекол і кристалічних наповнювачів та розробити фізико-хімічні основи технології легкоплавких композиційних склоприпоїв з низьким тепловим розширенням;

– встановити умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей оптичних стекол в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ від їх хімічного складу;

– встановити вплив добавок фторидів на властивості та ефективність зневоднення оптичних стекол отриманих в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$;

– встановити основні технологічні параметри виготовлення безбарвних оптичних стекол з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм;

– провести виробничі випробування розроблених безбарвних оптичних стекол та композиційних склоприпоїв.

Об'єкт дослідження – легкоплавкі стекла та композиційні склоприпої на основі оксидних систем $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$.

Предмет дослідження – технологічні параметри виготовлення та закономірності зміни властивостей легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв в залежності від їх хімічного та речовинного складу.

Методи досліджень. Експериментальні дослідження властивостей легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв виконано з використанням стандартних методик і засобів вимірювання, які є загальновизнаними та широко використовуються в хімії та технології скла. Структуру та фазовий склад дослідних стекол та склокомпозиційних матеріалів визначали за допомогою сучасних методів фізико-хімічного аналізу (ДТА, РФА, ІЧС). Розробка математичних моделей, які описують закономірності зміни властивостей

багатокомпонентних свинцевих стекол від їх хімічного складу, виконано експериментально-статистичними методами.

Дослідження здійснювали з використанням обладнання кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів ДВНЗ УДХТУ, а також приладів та устаткування відділу конструкційної кераміки та керметів Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України (м.Київ), відділу параметричної оптики Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха МОН України (м. Львів), ДП «Ізюмський приладобудівний завод» (м. Ізюм), НВП ТзОВ «Стеліт» (м. Львів).

Наукова новизна отриманих результатів.

– вперше встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей багатосвинцевих стекол (вміст PbO 32–56 мол.%) в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ в залежності від їх хімічного складу;

– теоретично обґрунтовано та експериментально доведено можливість отримання легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі легкоплавкого скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю для з'єднання при температурі ≤450ºС конструкційних матеріалів зі значеннями ТКЛР $(50–65)\cdot10^{-7}$ K^{-1} та встановлено закономірності зміни їх властивостей в залежності від речовинного складу;

– вперше виявлено, що титан(III) оксид, отриманий випалом в атмосфері високого вакууму при температурі 1450ºС, характеризується від’ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–425ºС і є стійким до окислення при нагріванні до температури 620ºС;

– встановлено умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей оптичних стекол в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ від їх хімічного складу. Виявлено, що в залежності від вмісту основних склоутворюючих оксидів B_2O_3, SiO_2 та GeO_2 межа пропускання дослідних стекол в інфрачервоній області спектра змінюється від 2,7 мкм до 5,5 мкм;

– встановлено ефективність використання добавок фторидів у складі дослідних стекол отриманих в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ з метою зниження вмісту гідроксильних груп та розширення межі пропускання свинцевогерманатних стекол в інфрачервоній області спектра до 5,5 мкм.

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено нові хімічні та речовинні склади, а також встановлено основні технологічні параметри виготовлення легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі порошкових композицій легкоплавкого скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю для отримання при температурі ≤450ºС металокерамічних спаїв між конструкційними матеріалами зі значеннями ТКЛР $(50–65)\cdot10^{-7}$ K^{-1}.

Розроблені легкоплавкі композиційні склоприпої пройшли успішні виробничі випробування в умовах НВП ТзОВ «Стеліт» в якості припою для герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК–94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах. Технічна новизна розробок захищена 2 патентами України на винахід.

Запропоновано низку технічних рішень щодо хімічних складів і основних технологічних параметрів виготовлення безбарвних оптичних стекол, які характеризуються підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм та широким діапазоном пропускання електромагнітного випромінювання від 0,4 до 5,5 мкм.

В умовах ДП «Ізюмський приладобудівний завод» проведено дослідно-виробничі випробування розробленого безбарвного оптичного скла. Встановлено, що розроблене безбарвне оптичне скло, за основними фізико-хімічними характеристиками відповідає вимогам до оптичних деталей приладів працюючих у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

Результати дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів ДВНЗ УДХТУ при підготовці фахівців за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі патентів та науково-технічних праць за тематикою дисертаційної роботи; безпосередній участі в постановці мети та вирішенні завдань; виборі методик експерименту та проведенні експериментальних досліджень; математичній обробці експериментальних даних, їх аналізу та інтерпретації; формулюванні основних висновків та їх обговоренні на конференціях, підготовці публікацій; участі у виробничих випробуваннях розроблених матеріалів.

Внесок співавторів спільних публікацій полягає в науковому керівництві, проведенні експериментальних досліджень, обговоренні та підготовці публікацій за результатами досліджень.

Апробація результатів. Загальні положення та результати дисертаційної роботи доповідались та обговорювались на міжнародних та всеукраїнських наукових, науково-технічних і науково-практичних конференціях: «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпро, 2015, 2017, 2019); «Майбутній науковець – 2016» (м. Сєвєродонецьк, 2016); «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, 2018, 2020); VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2018); «Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів» (м. Дніпро, 2018); Міжнародній науковій конференції «RU & SU'18» (м. Разгард, Болгарія, 2018); «Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій» (м. Харків, 2019).

Публікації. Основні наукові результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 наукових публікаціях, у тому числі 8 статтях у журналах і збірниках наукових праць, що входять до переліку фахових видань України за спеціальністю дисертації або у періодичних виданнях іноземних держав (6 – в журналах, що індексуються науково-метричною базою Scopus; 2 статті – у періодичних виданнях країн-членів Європейського Союзу), 2 патентах України на винахід, 9 тезах доповідей.

РОЗДІЛ 1
АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Легкоплавкі стекла та склокомпозиційні матеріали для електронної техніки

Зародження та швидкий розвиток електроніки в значній мірі зобов'язано застосуванню скла в якості конструкційного та функціонального матеріалу. Скло характеризується високою технологічністю, різноманітністю форм і розмірів, хорошими діелектричними властивостями, високою механічною та хімічною стійкістю, малою газопроникністю та низькою вартістю [1].

Розробка нових складів стекол та склокомпозиційних матеріалів з комплексом заздалегідь заданих властивостей, які дозволяють використовувати їх в мікроелектроніці для спаювання деталей зі скла, кераміки, металів, а також для одержання електроізоляційних покриттів на цих матеріалах, в даний час є предметом досліджень багатьох вчених по всьому світу. Це пов'язано з тим, що вимоги, які висуваються до таких матеріалів досить різноманітні, а часом і суперечливі. Зокрема, легкоплавкі стекла та захисні покриття на їх основі разом з невисокою температурою розм'якшення, повинні мати високу водостійкість, хороші діелектричні властивості та характеризуватись широким інтервалом значень ТКЛР при відсутності кристалізації. Вирішення такого завдання не може бути простим і однозначним.

Більшість матеріалів, які використовуються у виробництві мікроелектронних пристроїв, при нагріванні до високих температур схильні до окислення, деформації та руйнування. Тому при отриманні герметичних металокерамічних з'єднань температура пайки в багатьох випадках не повинна перевищувати 450ºС. Але скло з низькою температурою розм'якшення зазвичай має ослаблену структуру та знижені фізико-хімічні властивості. Тому прагнуть вдосконалити скло шляхом введення різних компонентів, які б стабілізували структуру скла та в той же час не збільшували температуру розм'якшення [2].

Останні дослідження вітчизняних і закордонних вчених за даним науковим напрямком показують [1–6], що для покриття, спаювання та герметизації деталей з різнорідних матеріалів при температурі розм'якшення ≤450ºС застосовують легкоплавкі стекла з високим вмістом оксидів свинцю, бору, фосфору та вісмуту. Недоліком існуючих складів легкоплавких стекол є високі значення ТКЛР в межах (90–150)·10^{-7} K^{-1}, що майже вдвічі більші за значення ТКЛР матеріалів, що підлягають спаюванню (алюмооксидна кераміка ВК–94, ВК–95, сплав 29НК, 42Н, ASTM F30 тощо). У зв’язку з цим спай, що утворений за допомогою таких склоприпоїв, має значні термічні напруги, які призводять до його руйнації. Крім того фосфатні та боратні стекла крім високого значення ТКЛР характеризуються низькою хімічною стійкістю. Найбільш перспективним напрямком подолання цих недоліків є розробка склокомпозиційних матеріалів, що представляють собою суміш порошків легкоплавкого стекла та тугоплавкого наповнювача. В якості тугоплавких наповнювачів можуть виступати титанат свинцю, β–евкріптит, тіаліт тощо, які характеризуються дуже низьким або від’ємним значенням ТКЛР [8]. Однак, деякі з цих добавок значно погіршують діелектричні властивості припою, оскільки містять в своєму складі лужні катіони, інші ж характеризуються сильною анізотропією або є нестійкими при повторній термічній обробці. У зв'язку з цим, перспективним є пошук і використання в якості наповнювачів композиційних склоприпоїв нових сполук, позбавлених вищевказаних недоліків.

Тому доцільно більш детально розглянути та проаналізувати основні розробки та дослідження, що висвітлюють деякі проблеми отримання таких матеріалів.

1.1.1 Дослідження та розробки в області легкоплавких стекол

Розподіл стекол на легкоплавкі та тугоплавкі є доволі умовним, до легкоплавких стекол зазвичай відносять скло, температура розм'якшення якого не перевищує 500°С. Класифікацію легкоплавких стекол в науково-технічній

літературі [2, 3] зазвичай проводять по типу компонента, що визначає легкоплавкість скла та за цільовим призначенням.

Цільову придатність скла в першу чергу визначають значення ТКЛР, за величиною якого легкоплавкі стекла можна розділити на три групи:

– скло з низькими значеннями ТКЛР (40–70)$\cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$, призначене для покриття та спаювання з вольфрамом, молібденом, сплавом «ковар» тощо;

– скло з середнім значеннями ТКЛР (70–100)$\cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$, призначене для покриття та спаювання з платиною, титаном, слюдою, феритами тощо;

– скло з високим значеннями ТКЛР понад 100$\cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$, призначене для покриття та спаювання зі сталлю, міддю, алюмінієм тощо.

Отримання якісного металокерамічного спаю можливо при дотриманні певних вимог, які визначають придатність скла для зазначених цілей [9, 10].

Для отримання узгодженого спаю коефіцієнти теплового розширення з’єднувальних матеріалів повинні бути рівними або незначно відрізнятися один від одного у всьому інтервалі температур від кімнатної до температури спаювання. У повному збігу їх значень немає необхідності, важливо тільки, щоб різниця коефіцієнтів термічного розширення лежала в межах, допустимих для даних матеріалів [9, 10].

Існує емпіричне правило, що напруги, які утворюються в спаї, дорівнюють десятикратному значенню різниці значень ТКЛР матеріалів, що з'єднуються. Наприклад, при з'єднанні сплаву 29НК (ковар) з ТКЛР 55$\cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ зі склом з ТКЛР 52$\cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ напруги які утворюються в спаї дорівнюють 3 МПа. Виходячи з наявного досвіду, вважається, що надійність металоскляного спаю забезпечена, якщо величина розтягуючих напружень в ньому не перевищує 10 МПа [1].

В електроніці окрім узгоджених спаїв також застосовують і неузгоджені стислі спаї скла з металами та керамікою. Надійність таких спаїв базується на тому, що скло добре працює на стиск: міцність скла на стиск на порядок більше міцності на розтягнення [1].

Надійний спай може бути отриманий за умови хорошого змочування склом поверхні металу та хорошої адгезії до металу. При спаюванні скла з металом

обидва матеріали нагріваються до такої температури, при якій в'язкість скла зменшується настільки, що воно змочує метал. Потім спай, що утворився, охолоджується до температури навколишнього середовища. На межі металу зі склом часто спостерігається забарвлений шар, що відрізняється за кольором від металу. Цей шар є оксидним проміжним шаром, з якістю якого багато вчених пов'язують хороші або погані механічні та вакуумні властивості спаїв [9, 10].

Крім проміжного оксидного шару на міцність спаю великий вплив має стан поверхні металу. У більшості випадків здійснюється попередня механічна та хімічна обробка поверхні, призначеної для спаювання.

Знання впливу хімічного складу скла на його фізико-хімічні властивості є основою для синтезу легкоплавкого скла із заздалегідь заданими властивостями. З цією метою найбільш повну інформацію дають дослідження склоподібних систем, що дозволяють судити про вплив компонентів на властивості скла [2].

При вивченні наявних літературних даних [2-17] в області синтезу легкоплавких стекол, головним чином акцент робився на стекла, які мають температуру розм'якшення ≤450ºС, володіють хорошою хімічною стійкістю та не містять оксиди лужних металів.

Вибір склоутворюючої системи залежить в першу чергу від призначення скла, що розроблюється та комплексу фізико-хімічних характеристик, якими це скло повинно володіти. Для спаювання та герметизації різних матеріалів застосовують свинцевовмісне, вісмутовмісне, ванадієвовмісне, фосфатне та боратне скло. Найбільшу групу легкоплавких стекол складає свинцевовмісне скло, призначене для цілей електронної техніки [2-7].

Практичні основи технології легкоплавких стекол базуються на склоутворюючих системах $PbO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–ZnO–B_2O_3$. Стекла, що отримані на основні зазначених вище систем, відрізняються низькою температурою розм'якшення (300–500°С), а стекла в системі $PbO–ZnO–B_2O_3$ і середнім ТКЛР в межах $(70–100)\cdot10^{-7}$ K^{-1} [2-7].

Значний інтерес представляють стекла, синтезовані в системі $PbO–Al_2O_3–B_2O_3$ та $PbO–Al_2O_3–B_2O_3–SiO_2$ [2, 11]. Скло в цих системах характеризується

низькою температурою розм'якшення (390–775°С), низьким і середнім ТКЛР в межах (37–98)·10^{-7} $К^{-1}$, що дозволяє отримати узгоджені та стислі спаї з коваром та алюмоксидною керамікою ВК-94.

Оксид свинцю застосовується, як важливий компонент багатьох легкоплавких стекол. Його введення до складу промислових стекол розширило область їх застосування в мікроелектроніці [2].

Наприклад, легкоплавкі стекла з високим вмістом B_2O_3 або P_2O_5 хімічно нестійкі. Введення PbO замість B_2O_3 або P_2O_5 підвищує їх хімічну стійкість [2].

Так, в системі PbO–P_2O_5 були отримані стекла з температурами розм'якшення 280–470°С та високим ТКЛР в межах (130–150)·10^{-7} $К^{-1}$. Найбільш високою хімічною стійкістю без слідів кристалізації при термічній обробці характеризувались стекла, що містили PbO в межах 45–55 мас.% [2].

Хімічно стійкі стекла також були отримані в системі PbO–B_2O_3–P_2O_5 [2]. Скло в цій системі характеризується низькою температурою розм'якшення (409-488°С), високим ТКЛР в межах (101–157)·10^{-7} $К^{-1}$ і малою розчинністю у воді (втрати 0,014–0,160 %).

Для створення ізолюючих покриттів по металу в системі PbO–P_2O_5–La_2O_3 авторами [12] було розроблено скло з низькою температурою розм'якшення, високим ТКЛР і хімічною стійкістю до води (втрати 0,062–0,115%).

Легкоплавкі стекла отримані також в деяких інших системах, зокрема в цинко- і вісмутовмісних. Одним з характерних прикладів легкоплавких вісмутовмісних стекол може бути скло, розроблене авторами [13] для захисту елементів інтегральних схем, яке має ТКЛР в межах (80–85)·10^{-7} $К^{-1}$, температуру розм'якшення (450-480°С), розчинність у воді (втрати 0,02-0,08%) та має наступний хімічний склад, мас.%: Bi_2O_3 80,0–85,0; B_2O_3 5,0–10,0; ZnO 1,5–9,0; SiO_2 2,5–7,9. Авторами роботи [14] було вивчено вплив Bi_2O_3 на властивості скла в системі CaO–Al_2O_3–B_2O_3. Встановлено, що заміна B_2O_3 або Al_2O_3 на Bi_2O_3 призводить до збільшення ТКЛР та зниження температури розм'якшення. ТКЛР і температура розм'якшення дослідних стекол змінювалася в залежності від вмісту Bi_2O_3 від 60 до 134·10^{-7} $К^{-1}$ і від 390 до 630ºС, відповідно.

Групою авторів [15] отримано цинковмісне скло, яке відрізняється низьким значенням ТКЛР в межах (42–55)·10^{-7} K^{-1}, близьким до ТКЛР сплаву «ковар», низькою температурою розм'якшення (390–460)°С та має наступний хімічний склад, мас.%: ZnO 15–50; MgO 0,5–8; CdO 1–5; B_2O_3 40–60; P_2O_5 1–10; TiO_2 0,5–5; ZrO_2 0,5–10. Недоліком даного скла є низька водостійкість (втрати маси 3,05–6,45 %).

Літературні дані [2, 5, 16, 17] вказують на наявність ряду легкоплавких ванадієвовмісних стекол, які використовуються як герметик в напівпровідникових приладах, розроблених в системах V_2O_5–P_2O_5–CdO(PbO), V_2O_5–Al_2O_3–PbO, V_2O_5–As_2O_3–PbO, V_2O_5–B_2O_3–PbO, V_2O_5–TeO_2–PbO. Ці стекла мають температуру початку розм'якшення в інтервалі (200–600)°С і ТКЛР в межах (80–250)·10^{-7} K^{-1}. Однак більшість стекол, отриманих в цих системах, характеризуються високою кристалізаційною здатністю та є хімічно не стійкими по відношенню до води.

Аналізуючи розробки [2-17] в області легкоплавких безлужних стекол можна зробити висновок, що більшість практичних складів синтезовано в системі PbO–B_2O_3 з добавками ZnO, SiO_2, P_2O_5, V_2O_5, Al_2O_3, Bi_2O_3, TeO_2 тощо.

ТКЛР більшості розглянутих легкоплавких стекол з низькою температурою розм'якшення (≤ 450ºС), має значення >70·10^{-7} K^{-1}, що обмежує їх застосування для покриття, герметизації і спаювання матеріалів, широко поширених в мікроелектроніці.

Геодакяном та ін. [5] досліджено можливість часткової або повної заміни PbO в легкоплавких склоприпоях менш токсичними компонентами. Встановлено, що в системах PbO–P_2O_5–ZnO–B_2O_3, V_2O_5–P_2O_5–ZnO–B_2O_3 і TeO_2–PbO–V_2O_5–Bi_2O_3 з різними добавками з сумарним масовим вмістом компонентів першого класу небезпеки не більше 70% неможливо знайти повноцінну заміну легкоплавкому склу в PbO–B_2O_3 евтектиці, яку використовують як основу в композиціях для спаювання, призначених для герметизації склокерамічних корпусів інтегральних мікросхем при температурі 390–420°С.

Таким чином, на підставі вище викладеного, можна зробити наступні висновки:

– більшість легкоплавких безлужних стекол, які використовуються для спаювання та герметизації і мають температуру початку розм'якшення ≤450ºС та ТКЛР <$100 \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$, розроблені на основі систем $PbO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–ZnO–B_2O_3$;

– недоліком існуючих складів легкоплавких стекол є високі значення ТКЛР при відносно низькій температурі розм'якшення;

– найбільш перспективним напрямком подолання цього недоліку, є вдосконалення складів легкоплавких стекол шляхом введення різних компонентів, які б сприяли зменшенню ТКЛР скла і в той же час не збільшували температуру розм'якшення, а також розробка легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі суміші порошків легкоплавкого скла та кристалічного наповнювача з низьким або від’ємним значенням ТКЛР, що дозволить забезпечити високу механічну міцність спаю.

1.1.2 Склоутворення та властивості стекол в системах $PbO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–ZnO–B_2O_3$

Основними оксидами, що забезпечують отримання легкоплавких стекол з низькою схильністю до кристалізації, є оксиди свинцю та бору. Оксид свинцю, що містить катіон високої поляризації, сприяє зниженню температури плавлення та в'язкості, підвищенню діелектричних характеристик та хімічної стійкості скла. У свою чергу, введення оксиду бору до складу скла підвищує його діелектричні властивості, знижує в'язкість і кристалізаційну здатність [2, 3].

Саме тому в основі більшості легкоплавких стекол лежить система $PbO-B_2O_3$. Скло в цій системі характеризується низькою температурою склування (257–480°С), широким інтервалом значень ТКЛР в межах $(50–155) \cdot 10^{-7}$ $К^{-1}$ і високими діелектричними характеристиками [18-23].

Найменшою температурою плавлення (497ºС) в цій системі характеризується евтектична точка з вмістом, мас.%: PbO = 88; B_2O_3 = 12 [24].

Скло, отримане в цій точці, характеризується низькою температурою склування (257ºС) та високим значенням ТКЛР ($139 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}) [18].

При збільшенні кількості PbO у склі за рахунок B_2O_3 значення його ТКЛР спочатку зменшується (рис. 1.1, б), а потім зростає. Мінімальним коефіцієнтом термічного розширення характеризується скло з вмістом 55 мас.% PbO. Зміна температури склування характеризується рівно протилежною картиною, при заміні B_2O_3 на PbO температура склування скла спочатку підвищується, а потім знижується (рис. 1.1, а) [2, 18-23].

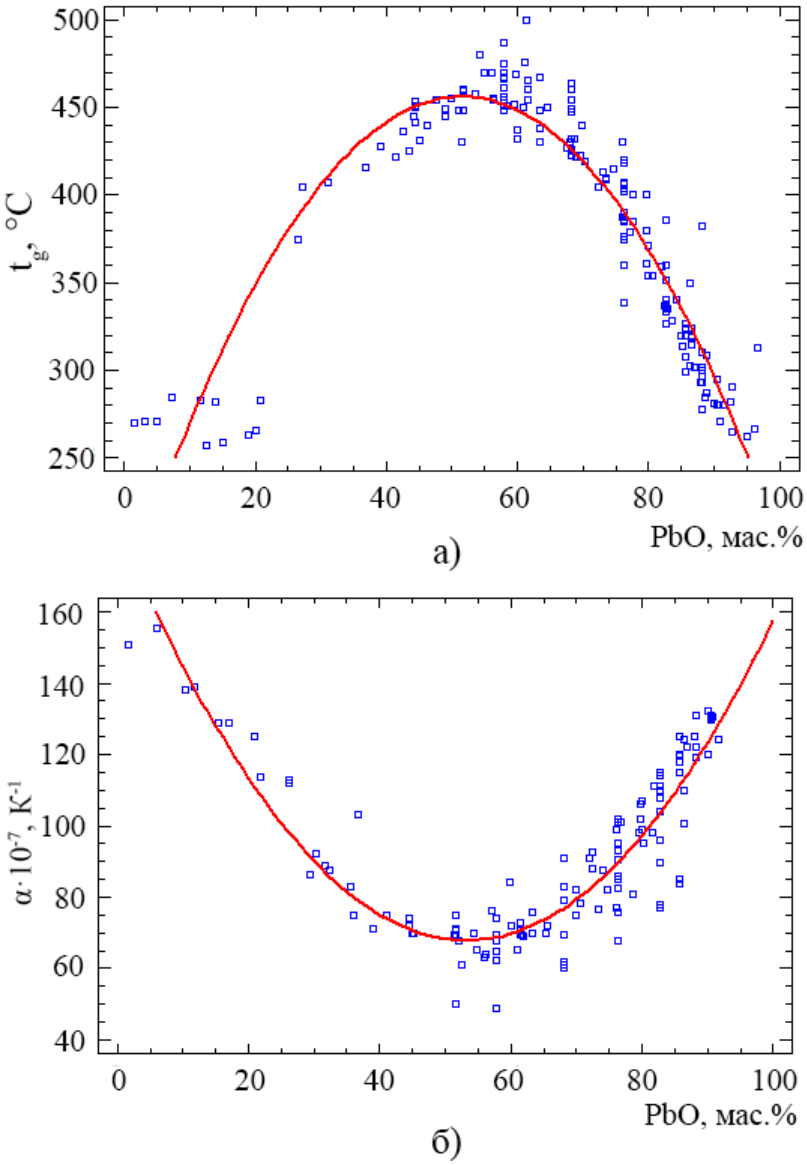


Рисунок 1.1 – Зміна t_g (а) та ТКЛР (б) скла в системі PbO–B_2O_3 в залежності від вмісту PbO [23]

Скло цієї системи дуже агресивне, тому його варіння здійснюють у платинових або у корундових тиглях з щільно спеченим черепком. Існують відомості [2], що розплав скла складу 90 мас.% PbO і 10 мас.% B_2O_3 роз'їдає навіть платину. Крім того, скло цієї системи має незадовільну хімічну стійкість [18]. Для покращення фізико-хімічних властивостей скла в системі PbO–B_2O_3 додатково вводять ZnO та SiO_2.

В роботі [25-27] наведені дані по областям склоутворення та властивостям стекол в системі PbO–ZnO–B_2O_3. Область склоутворення (рис. 1.2) розташована в межах складів стекол з вмістом, мол.%: PbO 5–65; ZnO 10–60; B_2O_3 20–80.

Область складів стекол, що не кристалізуються в інтервалі температур 300–650°С, показано пунктирною лінією.

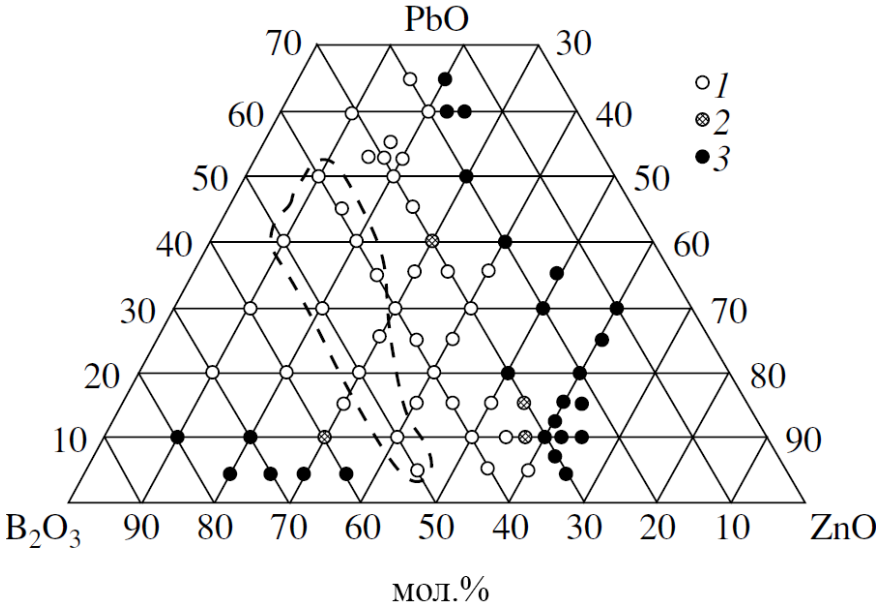


Рисунок 1.2 – Область склоутворення в системі PbO–ZnO–B_2O_3 [25]

1 – прозоре скло; 2 – скло з частковою кристалізацією; 3 – скло, що кристалізується в процесі відливання

Аналіз результатів дослідження показав, що на кристалізаційну здатність стекол істотно впливає вміст оксиду цинку. Так, скло з вмістом 30 і більше мол.% ZnO кристалізуються при 450–500°С. Збільшення вмісту B_2O_3 в складі стекол зменшує їх схильність до кристалізації. В роботі [25] також зазначено, що у

зразків стекол з вмістом 50 і більше мол. % PbO процес деформації стекол випереджає їх кристалізацію.

Результати досліджень (рис. 1.3) залежності термічних властивостей стекол цієї системи від хімічного складу скла показали [25], що при зміні вмісту оксиду свинцю в складі стекол від 5 до 65 мол. % їх ТКЛР змінюється в межах (49–114)·10^{-7} K^{-1}, а t_d зменшується від 578 до 307°C. Дилатометрична температура розм'якшення стекол з постійним вмістом PbO зростає зі збільшенням вмісту B_2O_3 (зменшенням вмісту ZnO).

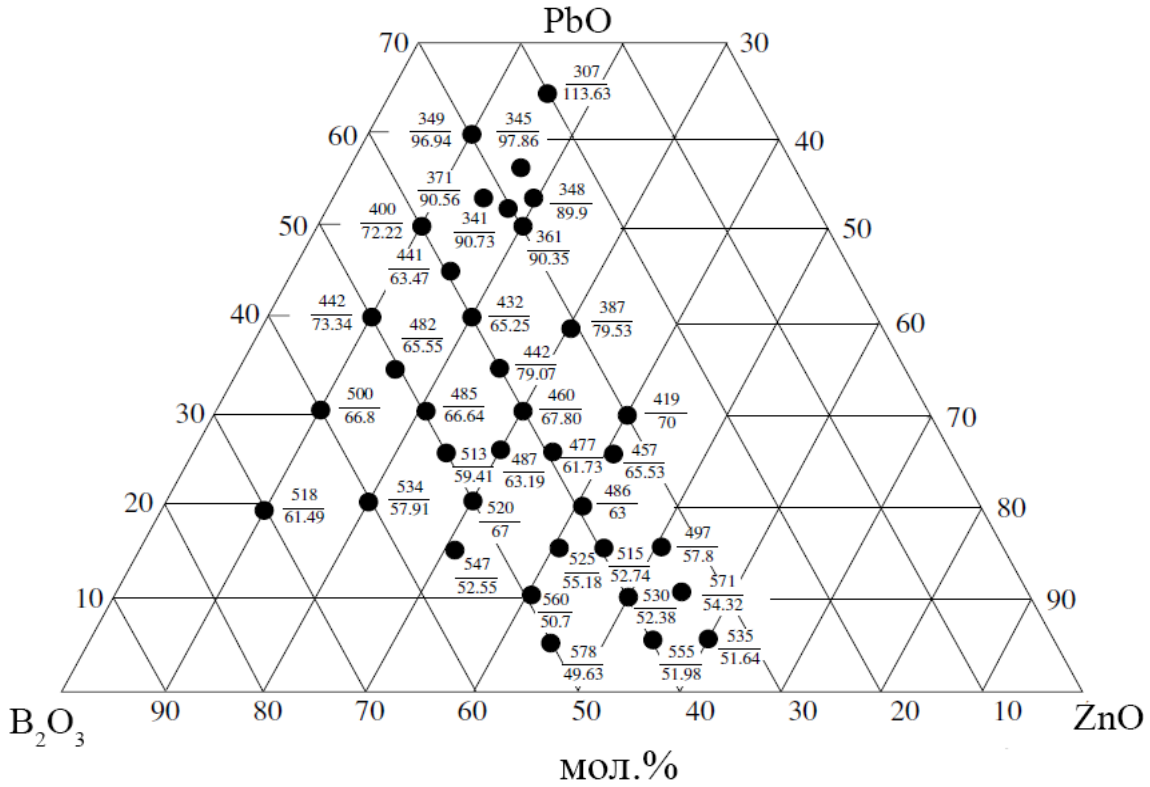


Рисунок 1.3 – Значення t_d (чисельник) та ТКЛР (знаменник) стекол в системі PbO–ZnO–B_2O_3 [25]

Крім того авторами роботи [25] було досліджено хімічну стійкість стекол (рис. 1.4) по відношенню до води.

В залежності від кількості втрат маси при кип'ятінні в дистильованій воді скло підрозділяють на кілька гідролітичних класів: I клас – втрати маси 0-0,11%, II клас - втрати маси 0,11 - 0,2 %, III клас - втрати маси 0,2 - 0,87 %, тощо [28].

Результати досліджень [25] показали, що скло системи PbO-ZnO-B_2O_3 з вмістом 15 і більше мол.% PbO належать до V гідролітичного класу та характеризується найбільшою кількістю втрат. І лише невеликі області складів стекол з вмістом PbO менше 15 мол.% належать до III і IV гідролітичних класів.

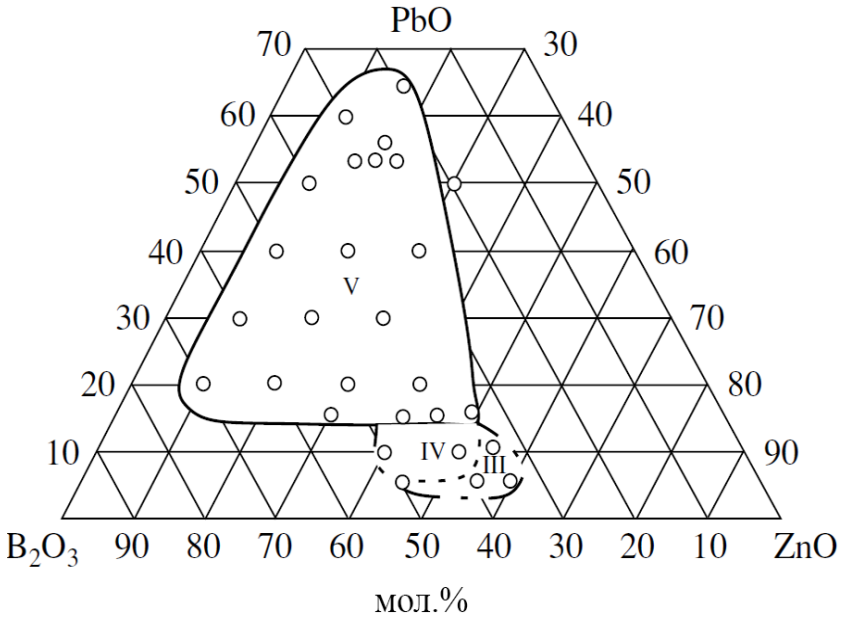


Рисунок 1.4 – Водостійкість стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3$ [25]

Потрійна система $PbO–B_2O_3–SiO_2$ вивчена в широких межах зміни компонентів. В роботах [29-33] наведені області склоутворення та властивості стекол в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$. Область склоутворення (рис. 1.5) розташована в межах складів стекол з вмістом, мол.%: PbO 20–75; B_2O_3 20–80; SiO_2 5–65. Область склоутворення, яка встановлена авторами робіт [32, 33], позначена пунктирною лінією (рис. 1.5).

Так само як і в подвійній системі $PbO–B_2O_3$ (рис 1.1, б), в потрійній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ в склі зі збільшенням кількості PbO за рахунок B_2O_3 значення ТКЛР скла спочатку зменшується (рис. 1.6), а потім зростає. Мінімальним значенням ТКЛР характеризується скло з вмістом 55 мас.% PbO. При заміні PbO на SiO_2 спостерігається зниженням ТКЛР скла в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$.

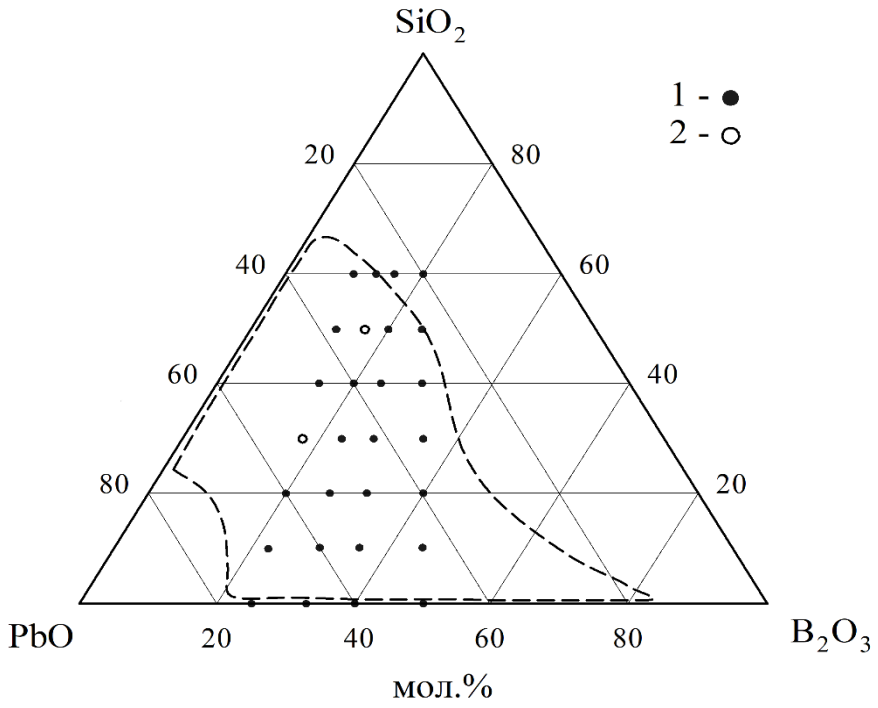


Рисунок 1.5 – Область склоутворення в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ [31]

1 – прозоре скло; 2 – скло з частковою кристалізацією

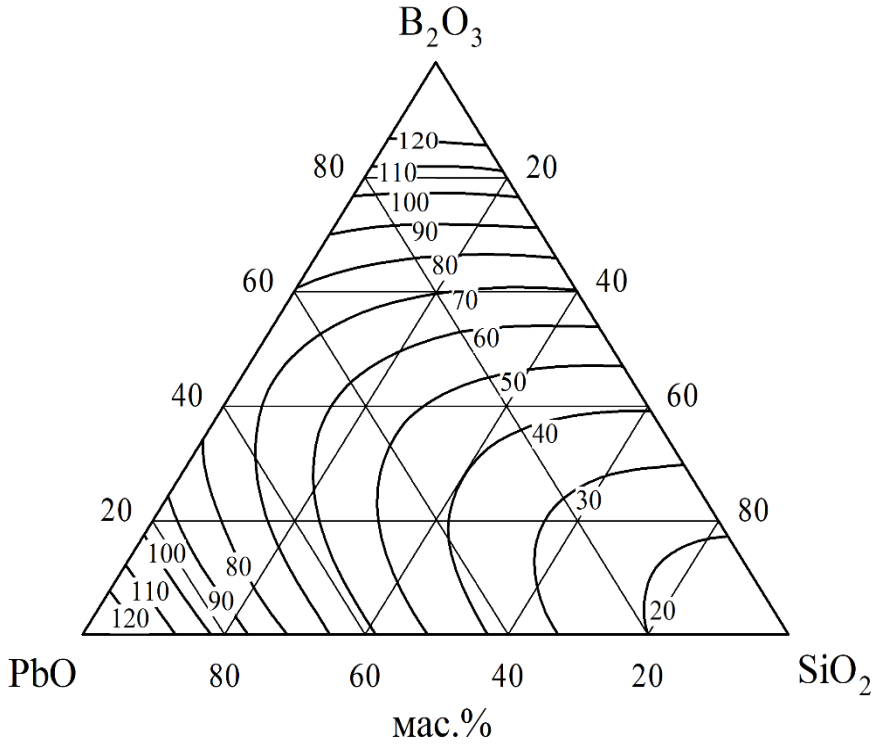


Рисунок 1.6 – Залежність ТКЛР скла в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ від його хімічного складу. Цифри біля кривих – значення $\alpha \cdot 10^{-7}$, K^{-1} [23]

Зміна температури склування скла в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ характеризується схожою картиною, як і в подвійній системі $PbO-B_2O_3$. При заміні B_2O_3 на PbO температура склування скла спочатку підвищується, а потім знижується (рис. 1.7).

Як видно з графіка залежності (рис. 1.7), найбільш легкоплавкі стекла можуть бути отримані в областях з високим вмістом PbO (>80 мас.%) та B_2O_3 (>75 мас.%).

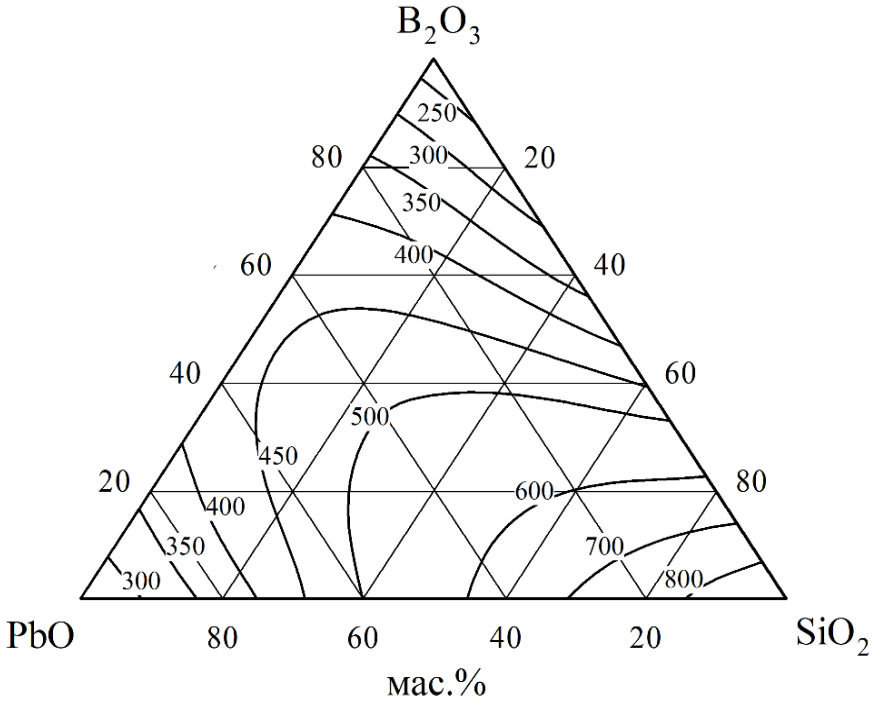


Рисунок 1.7 – Залежність t_g скла в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ від його хімічного складу [23]

Скло в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ достатньо хімічно стійке. При кип'ятінні зерен скла у воді впродовж 1 год (рис. 1.8), втрати становлять 0,1–0,5%, що відповідає I–III гідролітичним класам. Виняток становлять стекла з високим вмістом B_2O_3, які руйнуються на повітрі [2].

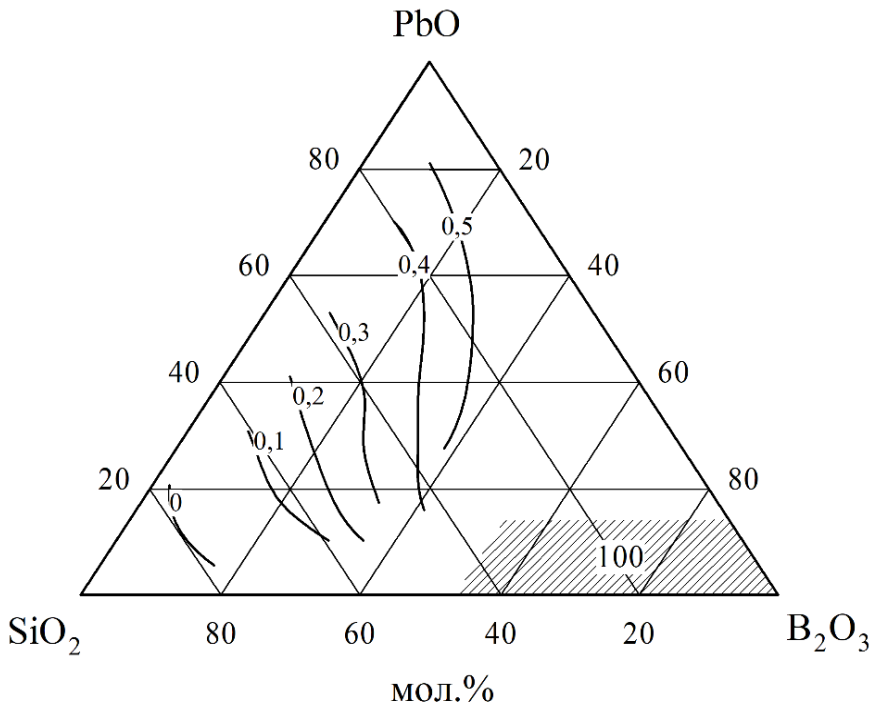


Рисунок 1.8 – Залежність водостійкості скла в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ від його хімічного складу [2]

Разом з свинцевоборосилікатним і свинцевоцинкоборатним склом досить широке застосування в якості основи легкоплавкого скла отримала система $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ [34-37].

В системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ були [34] отримані легкоплавкі стеклоприпої з $\alpha_{20\text{-}300}$ = (80-105)·10^{-7} K^{-1}, які кристалізуються при низьких температурах і застосовуються при спаюванні деталей електронно-променевих трубок. Оскільки всередину катодно-променевої трубки вводять матеріали, чутливі до високих температур нагріву, то максимальна температура спаювання не перевищує 450ºС, а температура розм'якшення скла – 385ºС. Склади стекол обмежені наступним вмістом компонентів, мас.%: PbO 75,0–80,0; B_2O_3 6,5–10,0; ZnO 10,0–14,0; SiO_2 2,0–3,0; Al_2O_3 0–3,0. Авторами було зазначено, що стекла, що містять менше 6,5 мас.% B_2O_3 і більше 14,0 мас.% ZnO, характеризуються дуже високою схильністю до кристалізації.

Відома також робота [37], в якій були отримані легкоплавкі стекла в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з добавками Al_2O_3 та CeO_2, що характеризуються

низькою температурою розм'якшення (440–500°С), середнім значення ТКЛР в межах (70–85)·10^{-7} $К^{-1}$ і не кристалізуються при термічній обробці. Склади стекол обмежені наступним вмістом компонентів, мас.%: PbO 50,0–60,0; B_2O_3 14,0–28,0; ZnO 6,0–23,0; SiO_2 0–5,0; Al_2O_3 0–8,0; CeO 0–5,0.

Недоліком існуючих складів легкоплавких стекол розроблених на основі розглянутих систем є високі значення ТКЛР в межах (80–120)·10^{-7} $К^{-1}$, що майже вдвічі більші за значення ТКЛР матеріалів, що підлягають спаюванню. Перспективним напрямком подолання цих недоліків, є використання склокомпозитів, розроблених на основі скла зазначених систем.

1.1.3 Сучасний стан розробок в області композитних склоприпоїв

Для отримання вакуум-щільного з'єднання різнорідних матеріалів використовують легкоплавкий склоприпой, який в свою чергу поділяється на легкоплавке скло, склоцемент (ситал) і склокомпозит. Ці матеріали також застосовуються для герметизації керамічних корпусів мікросхем, міжшарової ізоляції гібридних інтегральних схем, діелектричних, резистивних і провідникових паст різного призначення, діелектричних захисних і декоративних покриттів на металах, сплавах тощо [6].

Перевагою склоцементу та композитного склоприпою перед легкоплавкими склом є більш висока механічна міцність і термостійкість, що забезпечує можливість пайки матеріалів з різними значеннями ТКЛР при мінімальних напругах у спаї [38, 39].

При спаюванні склоцементом технологічно необхідно, щоб скло розплавилося, утворило міцний контакт зі з’єднувальними деталями, а потім закристалізувалося. Розділити ці процеси в часі дуже складно, у зв'язку з чим більш перспективним є застосування склокомпозитів, які уявляють собою фактично суміш порошків легкоплавкого герметизуючого скла та кристалічного наповнювача, який характеризується низьким або від’ємним значеннями ТКЛР.

Матеріали з від'ємним тепловим розширенням представляють особливий інтерес завдяки їх здатності контролювати розширення інших матеріалів в

композитах, особливо в тих випадках, коли з'єднання піддаються багаторазовим змінам температури. Використання цих матеріалів в якості наповнювачів в композиції з іншими матеріалами, дозволяє контролювати розширення в позитивному або від’ємному діапазонах, і навіть утримувати на нулі.

В останні роки ведеться інтенсивний пошук кристалічних речовин з низьким і від'ємним значенням ТКЛР, а також багато уваги приділяється вивченню механізмів аномального теплового розширення таких речовин. У табл. 1.1 наведено властивості та структура відомих кристалічних речовин з від'ємним значеннями ТКЛР [39-43].

Таблиця 1.1 - Кристалічні речовини з від'ємним значенням ТКЛР [39-43]

№ п/п	Хімічне з'єднання	Сингонія	$\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	Температурний інтервал, ºС
1	$NaZr_2(PO_4)_3$	Гексагональна	-4	20-750
2	$KZr_2(PO_4)_3$	Гексагональна	-17	20-750
3	$BaAl_2B_2O_7$	Гексагональна	-16	20-600
4	$Sc_2W_3O_{12}$	Ромбічна	-22	20-800
5	$Y_2W_3O_{12}$	Ромбічна	-42	20-830
6	$Lu_2W_3O_{12}$	Ромбічна	-68	120-630
7	$NbOPO_4$	Тетрагональна	-37	400-700
8	$PbTiO_3$	Тетрагональна	-33	20-400
9	$LiAlSiO_4$	Тригональна	-86	20-1000
10	$ZrMo_2O_8$	Кубічна	-50	20-300
11	ZrV_2O_7	Кубічна	-71	120-230
12	ZrW_2O_8	Кубічна	-87	20-160
13	$Zn(CN)_2$	Кубічна	-181	0-32

Однак не всі із зазначених речовин можуть бути використані в якості композиційних наповнювачів, перелік таких сполук вельми обмежений ($PbTiO_3$, $LiAlSiO_4$, ZrW_2O_8, $NaZr_2(PO_4)_3$). У більшості випадків це пов'язано зі складністю та дорожнечею їх синтезу, а також обмеженим інтервалом температур, в якому вони проявляють від’ємне значення ТКЛР [43]. Крім того ще одним критерієм, який визначає придатність речовини для використання її як наповнювач композитних склоприпоїв, є високі діелектричні характеристики.

Температура спаювання композитним склоприпоєм визначається насамперед типом легкоплавкого скла та концентрацією кристалічного наповнювача. Високий вміст наповнювача, як правило, зменшує текучість склоприпою та може викликати кристалізацію склофази [44, 45].

Авторами роботи [45-47] досліджено вплив концентрації (табл. 1.2) і питомої поверхні (табл. 1.3) порошку титанату свинцю на ТКЛР, температуру склування та дилатометричну температуру початку розм'якшення склокомпозиції на основі легкоплавкого скла в системі $PbO–ZnO–B_2O_3$ з добавками SiO_2 та Al_2O_3.

Таблиця 1.2 - Вплив концентрації $PbTiO_3$ на властивості склокомпозиції [46]

Вміст $PbTiO_3$, мас.%	0	10	20	30	40
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	117	103	62	41	26
t_g, °C	300	305	304	308	305
t_d, °C	320	322	324	325	323

Таблиця 1.3 - Вплив питомої поверхні порошку $PbTiO_3$ на властивості склокомпозиції [46]

Питома поверхня порошку $PbTiO_3$, $см^2/г$	1600	830	365	250
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	99	96	64	32
t_g, °C	302	305	306	301
t_d, °C	322	326	323	319

Як видно з табл. 1.2, введення $PbTiO_3$ до складу порошкової склокомпозиції і збільшення його концентрації призводить до зниження ТКЛР склокомпозиції і майже не впливає на її легкоплавкість. Зменшення питомої поверхні порошку $PbTiO_3$ (табл. 1.3) також сприяє значному зниженню ТКЛР склокомпозиції [46].

У патентах США [48-51] вказується, що найбільш ефективними для зниження ТКЛР легкоплавких стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ (α_{20-300} = $(110–130)\cdot 10^{-7}$, K^{-1}) є наповнювачі: кордієрит 1–30 мас.%, β-евкриптит 1–15

мас.%, β-сподумен 1–15 мас.%, титанат свинцю до 8 мас.%. Одержані склокомпозиції мають наступні властивості: $\alpha_{20\text{-}300} = (65–96)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}, температура спаювання – 400–450ºС, ε = 12,2–21,2. Найбільшу діелектричну сталу (21,2) має склокомпозиція, до складу якої вводили $PbTiO_3$, найменшу діелектричну сталу (12,2) має склокомпозиція, до складу якої вводили β-евкриптит та β-сподумен. Це пов'язано з тим, що останні сполуки в своюєму складі мають оксид літію, введення якого знижує діелектричні властивості склокомпозиції.

Вченими із Японії [52] були розроблені композитні склоприпої на основі легкоплавкого скла в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2$ та кристалічного наповнювача вілеміту (Zn_2SiO_4) в кількості 20-40 мас.% для герметизації корпусів інтегральних схем. Температура спаювання в залежності від складу композиції змінювалася від 410 до 450ºС, значення ТКЛР – від 58 до $62\cdot 10^{-7}$ K^{-1}.

Для герметизації корпусів інтегральних схем авторами роботи [53] був запропонований склад легкоплавкого композитного склоприпою. Композиція складається з 79,4 – 88,5 мас.% порошку легкоплавкого скла, складу мас.%: PbO 70–75; B_2O_3 10–13; SiO_2 0,1–0,9; PbF_2 5–10; Al_2O_3 0,1–0,8; ZnO 0,1–1,3; TeO_2 3,5–9,0 та 11,5–20,6 мас.% кордієриту в якості наповнювача. Зазначена склокомпозиція в залежності від складу характеризується наступними властивості: $\alpha_{20\text{-}300} = (63–85)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}, температура герметизації – 385–400ºС.

В [54] запропонована легкоплавка склокомпозиція для герметизації електронно-променевої трубки, яка складається з 2-10 мас.% кристалічного наповнювача (α-Al_2O_3) та порошку скла, яке включає наступні компоненти, мас.%: PbO 71–84, B_2O_3 7–10, SiO_2 1–2, ZnO 8–16, BaO 0–3. Введення α-Al_2O_3 до складу порошкової композиції сприяло зниженню ТКЛР та текучості склокомпозиції і майже не впливало на її легкоплавкість. В залежності від складу склокомпозиції значення ТКЛР змінювались в межах від 88 до $96\cdot 10^{-7}$ K^{-1}, температура герметизації становила 440–450ºС.

Для герметизації елементів напівпровідникових пристроїв при температурі нижче 450°С за короткий проміжок часу авторами роботи [55] були запропоновані склади легкоплавких композитних склоприпоїв з низьким

значенням ТКЛР в межах (33–48)·10^{-7} K^{-1}. Композиція склоприпою складається з порошків 50–80 об.% легкоплавкого скла та 20–50 об.% кристалічної речовини $(Pb_{1-m}Ca_m)TiO_3$, де 0 < m < 0,4. Легкоплавке скло для склокомпозиції містило наступні компоненти, мас.%: PbO 81–86, B_2O_3 11–13, SiO_2 1–3, ZnO 0–4, Al_2O_3 0–3 та характеризувалось високим ТКЛР в межах (100–110)·10^{-7} K^{-1}.

Детальний аналіз наведених літературних даних в області досліджень і розробок композитних склоприпоїв для електроніки та електротехніки показав, що композити в порівнянні з вихідним легкоплавким склом володіють меншим значенням ТКЛР при однакових температурах спаювання, або при відповідних значеннях ТКЛР характеризуються більш низькою температурою спаювання.

Ця група склоприпоїв відрізняється широкою зміною властивостей і областей застосування. В залежності від призначення склокомпозити мають різні значеннях ТКЛР, низьку температуру розм'якшення, володіють великою механічною міцністю, хімічною стійкістю та хорошими діелектричними характеристиками. Застосування таких склоприпоїв дозволяє створювати надійний і міцний спай між матеріалами з різним ТКЛР.

1.2 Легкоплавкі стекла для інфрачервоної техніки

Створення нових оптичних стекол з високим показником заломлення в поєднанні з особливими спектральними характеристиками – важливе технічне рішення в області оптичного приладобудування, викликане потребою галузі в оптичних матеріалах, які забезпечують стабільність і відтворюваність оптичних характеристик і відповідають найвищим вимогам при їх використанні [56]. Великий науковий і практичний інтерес на сьогодні мають стекла, які характеризуються високим пропусканням у видимій, ближній і середній інфрачервоній областях спектра (0,4–5,0 мкм) [56-62]. Це пов’язано з тим, що в цій області знаходиться декілька вікон спектральної прозорості атмосфери, що є критично важливим при передачі випромінювання на великі відстані особливо для авіаційної, аерокосмічної та військової техніки.

Легкоплавкі стекла, характеризується унікальним поєднанням оптичних характеристик, зокрема, високим показником заломлення та високим ступенем пропускання в інфрачервоній області спектра (до 7 мкм) [2]. Саме тому останнім часом все більшу увагу вчених привертають стекла на основі оксидів важких металів (PbO, Bi_2O_3, TeO_2, GeO_2 тощо), як перспективних матеріалів для інфрачервоної техніки [63-68]. Оптичні стекла з високим вмістом PbO, Bi_2O_3 або TeO_2, характеризуються високим показником заломлення (до 2,3) та прозорістю в інфрачервоній області спектра, низькою дисперсією та кристалізаційною здатністю, маючи водночас хорошу хімічну стійкість. Введення до складу цих стекол оксидів германію або галію призводить до збільшення не тільки показника заломлення, а і коефіцієнту дисперсії скла, внаслідок чого ці оксиди як правило використовуються при створенні стекол спеціального призначення, зокрема для стекол з особливим ходом дисперсії для ахроматорів, радіаційностійких стекол з особливим ходом відносних часткових дисперсій, скла хвилеведучої жили оптичного волокна, спеціальних стекол для роботи у видимій та ІЧ областях спектра (0,4–5,0 мкм) тощо [56-62].

Однак, незважаючи на перспективи, широкому застосуванню легкоплавких стекол в інфрачервоній оптиці досі перешкоджає високий рівень оптичних втрат в інфрачервоній області спектра, які обумовлені насамперед високим вмістом домішок іонів перехідних металів і гідроксильних груп в цих стеклах [68].

1.2.1 Пропускання легкоплавких стекол в інфрачервоній області спектра

Легкоплавкі стекла характеризуються рядом цінних властивостей, які роблять ці матеріали привабливими та перспективними для багатьох областей прикладної оптики. Важливими серед цих властивостей є: високий показник заломлення; низька температура плавлення (дозволяє виготовляти складні форми виробів шляхом екструзії або молірування); широка передача в діапазонах від видимого до інфрачервоного. Особливий інтерес до стекол з високим показником заломлення викликано тим, що лінзи з такого скла мають

меншу кривизну, що дозволяє легше виправляти різного роду аберації, а значить, створювати більш досконалі оптичні системи та прилади [69-71].

Окрім оптичних властивостей скла також слід враховувати експлуатаційні характеристики (фізико-механічні властивості, стійкість до впливу різних середовищ тощо), технологічність (оброблюваність, можливість отримання виробів потрібної форми та розміру, забезпечення необхідної якості поверхні скла тощо) та кінцеву вартість скла.

Відповідно до міжнародного стандарту ISO 20473:2007 [72] весь діапазон інфрачервоного випромінювання умовно поділяють на три області: ближню (0,78–3 мкм), середню (3–50 мкм) та дальню (50–1000 мкм).

Всі легкоплавкі стекла, які використовують в інфрачервоній техніці можна розділити на три групи: оксидні, безкисневі та комбіновані. До оксидних стекол, які працюють в інфрачервоній області спектра відносяться: свинцево-, вісмуто-, теллуро-, германієвовмісні стекла. До групи безкисневих стекол відносяться фторидні та халькогенідні стекла. До комбінованих легкоплавких стекол відносяться оксихалькогенідні та оксифторидні стекла [2].

Високим пропусканням в ІЧ області (рис. 1.9) спектра характеризуються безкисневі халькогенідні стекла на основі сірки, селену та теллуру в поєднанні з елементами IV і V груп періодичної системи. Властивості деяких з таких стекол наведені в табл. 1.4 [74, 75].

Халькогенідні стекла непрозорі для видимого світла, але характеризуються високою прозорістю в інфрачервоній області спектра. Крім того ці стекла характеризуються високим показником заломлення, низькою температурою розм’якшення (t_f) та мають хорошу хімічну стійкість по відношенню до вологої атмосфери та кислих розчинів. Варка скла здебільшого проводиться в запаяних вакуумованих кварцових ампулах. Внаслідок чого форма виробів та об’єми виробництва такого скла є обмеженими. Халькогенідні стекла володіють електронною провідністю, властивою напівпровідникам, що робить виправданим їх використання для рішення різних прикладних завдань [75].

Таблиця 1.4 – Фізико-хімічні властивості халькогенідних стекол [74, 75]

Скло	Показник заломлення	Діапазон пропускання, мкм	t_f, ºC	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}
As_2S_3	2,35	1,5 ~ 12	180	300
$As_{20}S_{20}Se_{60}$	2,53	1 ~ 13	218	200
As_8Se_{92}	2,48	1 ~ 19	70	340
$As_{12}Ge_{33}Se_{55}$	2,49	1 ~ 16	474	-
$As_{20}Te_{70}Ge_{10}$	3,55	1 ~ 20	178	180
$Ge_{30}P_{10}S_{60}$	2,15	2 ~ 8	520	150
$Ge_{40}S_{60}$	2,30	0,9 ~ 12	420	140
$Ge_{28}Sb_{12}Se_{60}$	2,62	1 ~ 15	326	150
$Si_{25}As_{25}Te_{50}$	2,93	2 ~ 9	317	130

Фторидні стекла привертають увагу своїми унікальними оптичними властивостями і пов'язаними з цим можливостями застосування в таких областях, як волоконна оптика, квантова електроніка, лазерна техніка тощо. Ці стекла характеризуються широким діапазоном спектрального пропускання від ультрафіолетового до середнього інфрачервоного діапазону (0,3–7,5 мкм), високою радіаційною стійкістю та теплопровідністю, хорошою механічною міцністю та високою вологостійкістю. Однак, фторидні стекла характеризуються дуже низьким показником заломлення (1,49–1,61) та високою температурою розм’якшення (450–640ºC). Деякі практичні склади фторидних стекол, а також їх фізико-хімічні властивості наведені в табл. 1.5 та на рис. 1.9 [76-82].

Таблиця 1.5 – Фізико-хімічні властивості фторидних стекол [74, 75]

Скло	Хімічний склад скла, мол.%	Діапазон пропускання, мкм	t_f, ºC	n_d	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}
ZBLAN	$53ZrF_4$–$20BaF_2$–$4LaF_3$–$3AlF_3$–$20NaF$	0,3 ~ 7	455	1,498	200
BIG	$30BaF_2$–$18InF_3$–$12GaF_3$–$20ZnF_2$–$10YbF_3$–$6ThF_4$–$4ZrF_4$	0,33 ~ 7,8	576	1,505	171
PZG	$36PbF_2$–$24ZnF_2$–$35GaF_3$–$5YF_3$– $2AlF_3$	0,3 ~ 8	547	1,574	-
ZnSB	$47ZnF_2$–$5CdF_2$–$6InF_3$–$4GaF_3$–$2LaF_3$–$26SrF_2$–$10BaF_2$	0,4 ~ 9	615	1,498	227

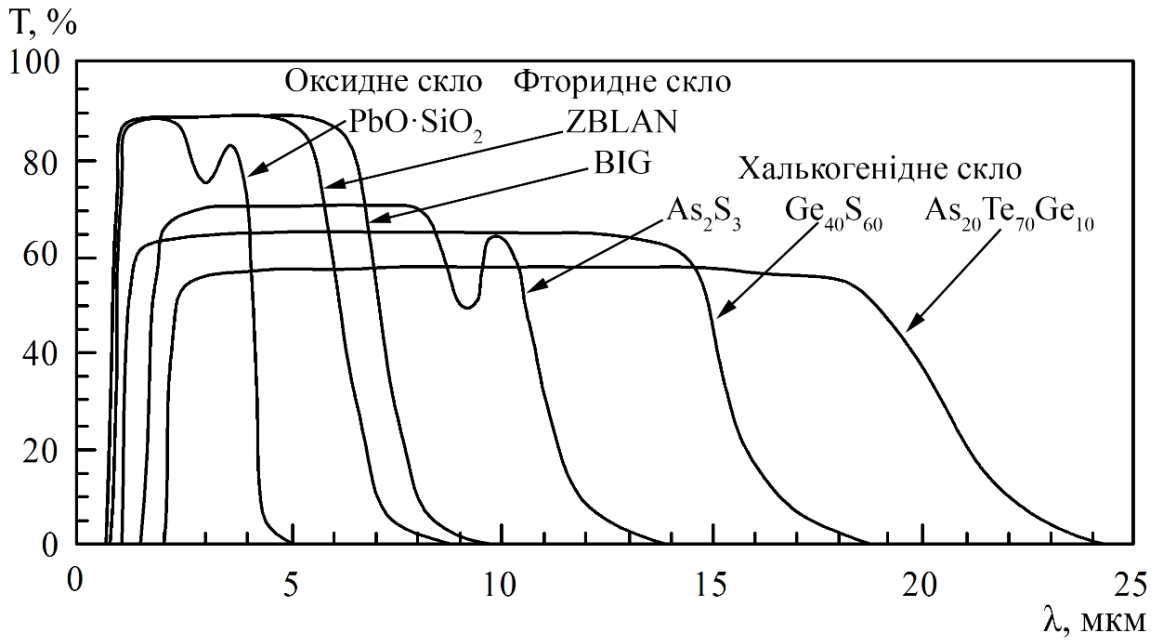


Рисунок 1.9 – Спектри пропускання оксидних та безкисневих стекол [73]

Останнім часом значна увага приділяється дослідженням стекол, які містять як фтор, так і кисень. Оксифторидне скло цікаве з фундаментальної точки зору: заміщення фтору на кисень впливає на склоутворення та структуру аніонної сітки скла, а саме на її зв'язаність. До того ж такі стекла придатні для роботи в УФ-області спектра так само, як і лазерні матеріали [79, 80].

Великий інтерес представляє оксифторидне скло, що містить значну кількость рідкоземельних (РЗ) елементів. Висока концентрація РЗ іонів у склі може покращити або виявити нові оптичні властивості. При допуванні оксидної матриці фторидами РЗ елементів вміст РЗ іонів у склі зазвичай не перевищує 30 мол.%. В оксіфторідних стеклах вміст РЗ іонів може бути понад 60 мол.%. Висока концентрація цих іонів забезпечує високий показник заломлення таких стекол [80]. Властивості деяких з таких стекол наведені в табл. 1.6 [57, 80-82].

Оксифторидне скло мало чим відрізняється від фторидного. Воно так само характеризується низьким показником заломлення (1,44–1,81), високою температурою розм’якшення (430–800ºС) та схожим діапазоном спектрального пропускання.

Таблиця 1.6 – Фізико-хімічні властивості оксифторидних стекол

Скло	Склоутворююча система	Діапазон пропускання, мкм	t_f, °C	n_d	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}
FAT [57]	AlF_3–YF_3–MF_2–TeO_2	0,5 ~ 6,0	437	1,448	153
FGe [57]	GeO_2–Ga_2O_3–BaF_2–MO/F_2	0,5 ~ 5,5	670	1,711	84
FGa [57]	Ga_2O_3–YF_3–MO/F_2	0,5 ~ 6,0	640	1,747	102
A-25 [82]	BaF_2–BaO–La_2O_3–Ga_2O_3	0,3 ~ 7,0	796	1,811	-

*M = Mg, Ca, Sr, Ba

При розробці оксидних стекол, які пропускають інфрачервоні промені, загальне правило полягає в тому, що більш великі катіони з більш слабкими зв'язками з киснем матимуть свій край поглинання на більш довгих хвилях [83].

Виходячи з цього, автори робіт [62, 63, 83, 84] розташували найбільш поширені оксиди оптичних стекол для інфрачервоної техніки в порядку зменшення відношення заряду до радіуса катіона:

$B_2O_3 > P_2O_5 > SiO_2 > (CaO–Al_2O_3) > V_2O_3 > TiO_2 > MoO_3 > GeO_2 > Ga_2O_3 > As_2O_3 > WO_3 > ZnO > TeO_2 > K_2O > Sb_2O_3 > SrO > La_2O_3 > CdO > BaO > Bi_2O_3 > PbO$

Згідно цієї послідовності, найбільшою прозорістю в інфрачервоному діапазоні характеризуються стекла на основі оксидів вісмуту та свинцю, а найменшою – оксиди бору та фосфору. Однак оксиди свинцю та вісмуту можуть брати участь у формуванні структурної сітки скла тільки при наявності оксидів сіткоутворювачів, таких як SiO_2 або B_2O_3, які виступають в якості основи структурної сітки скла надаючи стабільність багатосвинцевим та вісмутовмісним стеклам.

Основна проблема полягає в тому, щоб знайти добавки до оксидів свинцю та вісмуту, які нададуть склу стабільність, і в той же час не будуть погіршувати пропускання в інфрачервоній області, як це роблять більшість оксидів сіткоутворювачів (B_2O_3, P_2O_5, SiO_2).

Для розширення діапазону прозорості стекол діоксид кремнію та оксид бору в оксидних стеклах замінюється на інші оксиди, характерні коливання яких

знаходяться в більш довгохвильовій ділянці інфрачервоного спектра та які, крім того, забезпечують отримання досить стійких стекол без кристалізації. Так, замість B_2O_3 та SiO_2 до складу свинцево- і вісмутовмісних стекол були введені GeO_2, TeO_2, Ga_2O_3, La_2O_3, BaO, ZnO, TiO_2 тощо [61-71].

При вивченні наявних літературних даних в області синтезу легкоплавких оксидних стекол для приладів, які працюють у видимій, ближній та середній інфрачервоній областях спектра акцент робився на скло, яке характеризується високим показником заломлення (>1,9) та прозорістю в діапазоні дожин хвиль λ= 0,4-5,0 мкм.

Діоксид теллура в комбінаціях з оксидами важких металів (PbO, Bi_2O_3, BaO, WO_3) утворює стекла, що характеризуються широкою областю прозорості (0,4–5 мкм), високими значеннями показника заломлення (n = 1,98–2,31), хорошою хімічною стійкістю, високою розчинністю рідкоземельних елементів [85-87]. Ці стекла відносяться до групи надважких флінтів (СТФ) та були вивчені Н.В. Овчаренко та А.К. Яхкінд в системах Bi_2O_3–WO_3–TeO_2, PbO–WO_3–TeO_2, TiO_2–WO_3–TeO_2 тощо. Показник заломлення цих стекол коливається в рекордних для оксидних стекол межах 2,20–2,31, а коефіцієнт дисперсії змінюється в межах 14–17. Вміст TeO_2 в деяких з них доходить до 70 мол.%. Короткохвильова межа пропускання прозорих у видимій області стекол відповідає довжині хвилі 0,39 мкм. В ІЧ області спектра ці стекла прозорі до 5,0 мкм, але мають мінімум пропускання в області 2,8–3,6 мкм через смугу поглинання домішкової води [86, 87].

Широке застосування стекол на основі TeO_2 в оптиці стримується високими оптичними втратами в цих стеклах, зумовленими домішковими поглинанням і розсіюванням через неоднорідності в склі. Домішкові поглинання в області λ = 0,4–2 мкм в основному пов'язано з присутністю у склі забарвлюючих оксидів перехідних металів (Fe, Cu, Ni, Co, Cr, V, Mn), а в області λ = 2–4 мкм – гідроксильних груп, що мають комплексну смугу поглинання з максимумом в районі ~3 мкм [87].

Для освоєння ближнього та середнього ІЧ діапазону перспективним є скло на основі діоксиду германію. Германатне скло наближається до силікатного скла за фізико-хімічними та експлуатаційними властивостями, істотно перевершуючи теллуритне, халькогенідне, фторидне тощо.

Завдяки ряду цінних властивостей, які надає склу діоксид германію, його використовують для отримання спеціальних стекол типу важких баритових та надважких флінтів, які прозорі у видимій та ІЧ областях спектра та характеризуються високими оптичними сталими [88, 89].

Так, діоксид германію в комбінаціях з оксидами важких металів (PbO, Bi_2O_3, BaO, Tl_2O, Ga_2O_3) та рідкоземельних елементів утворює стекла, що характеризуються широким діапазоном спектрального пропускання від видимого до середнього інфрачервоного діапазону (0,4–7 мкм), високим показником заломлення (1,81–2,28), низьким коефіцієнтом дисперсії (11-27), низькою схильністю до кристалізації та хорошою хімічною стійкістю [90-92].

Практичні основи більшості германатних стекол базуються на склоутворюючих системах $PbO–GeO_2$, $PbO–Bi_2O_3–GeO_2$, $PbO–Ga_2O_3–GeO_2$.

Авторами робіт [88, 89] було досліджено області склоутворюючих розплавів та фізико-хімічні властивості стекол в системах $PbO–Bi_2O_3–GeO_2$ та $PbO(Bi_2O_3)–Tl_2O–GeO_2$. Показник заломлення цих стекол знаходиться в межах 1,94–2,28, коефіцієнт дисперсії змінюється в межах 10–23, а температура склування в залежності від хімічного складу становить 240–450ºС. Стекла характеризуються широким діапазоном пропускання від видимого до середнього інфрачервоного спектрального діапазону (0,4–6 мкм), низькою схильністю до кристалізації та високою хімічною стійкістю [90-92]. Але так само як і теллуритні мають мінімум пропускання в області 2,7–3,6 мкм через смугу поглинання домішкової води.

В системі $PbO–Ga_2O_3–GeO_2$ з добавками BaO, TiO_2 та ZrO_2 були розроблені практичні склади оптичного скла для інфрачервоної техніки та волоконної оптики з високими значеннями показника заломлення (1,94–1,96) та коефіцієнта дисперсії (21,4–23,3). Скло характеризується високим пропусканням

в області довжин хвиль від 0,4 до 5,5 мкм та мінімальними оптичними втратами [64].

Великий як науковий так і практичний інтерес представляють легкоплавкі оптичні стекла отримані в системі $PbO–Bi_2O_3–Ga_2O_3–GeO_2$. Скло в цій системі характеризується низькою температурою розм'якшення (330-380ºС) та достатньо високим показником заломлення (2,22–2,23). В залежності від вмісту у склі GeO_2 короткохвильова межа пропускання цих стекол у видимій області спектра змінюється в межах довжин хвиль 0,514-0,648 мкм. В інфрачервоній області ці стекла прозорі до 6,7 мкм, але зі збільшенням GeO_2 до 20 мол.% межа пропускання цих стекол зсувається в короткохвильову область інфрачервоного випромінювання до 6 мкм [93].

Найбільш високими оптичними властивостями серед оксидних систем характеризується оксидні системи $PbO–Bi_2O_3–Ga_2O_3$ та $PbO–ZnO–BaO–Bi_2O_3$. Незважаючи на те, що в цих системах відсутні оксиди сіткоутворювачі, авторами робіт [83, 95-97] були отримані склади стійких оптичних стекол без кристалізації, які характеризуються надвисоким для оксидних стекол показником заломлення (2,21–2,53), високим пропусканням в інфрачервоній області спектра (до 7,5–8,0 мкм) та низькою температурою розм'якшення (370–390ºС).

Широке застосування більшості розглянутих оптичних стекол стримується високими оптичними втратами, зумовленими насамперед домішковим поглинанням гідроксильних груп в області λ = 2,7–5,5 мкм. Спеціальними технологічними прийомами можна з розплавленої скломаси усунути домішки води та ліквідувати вказану смугу поглинання. Тому доцільно більш детально розглянути та проаналізувати основні роботи та дослідження, що висвітлюють деякі питання вирішення цієї проблеми.

1.2.2 Причини поглинання та методи підвищення пропускання скла в області спектра від 2,7 до 5,5 мкм

Вода зазвичай входить до складу шихтових матеріали та є одним з компонентів атмосфери, тому будь-яке скло, синтезоване у середовищі повітря, містить воду в тій чи іншій формі. Кількість води, що потрапило в структуру скла на стадії синтезу, може коливатися від сотих часток до декількох відсотків. Домішки води у складі стекол, впливають на ряд їх структурно-чутливих властивостей і зумовлює значне поглинання в ближній і середній ІЧ областях спектра. Характер впливу домішок води на властивості стекол насамперед визначається складом і структурою вихідного скла [98, 99].

Оскільки вода може бути присутньою в структурі стекол в різних формах, головним чином у вигляді гідроксильних груп, по-різному зв'язаних зі склоутворюючою сіткою, а також в молекулярному вигляді, то можна припустити, що зміна співвідношення між структурою води також може впливати на властивості стекол [99].

Вода, яка вбудована в скляну сітку у вигляді OH^- груп, проявляється в інфрачервоній області спектра трьома смугами поглинання (рис. 1.10), які відповідають довжинам хвиль: I – від 2,7 до 3,0 мкм; II – від 3,4 до 3,9 мкм; III – 4,25 мкм [98-103].

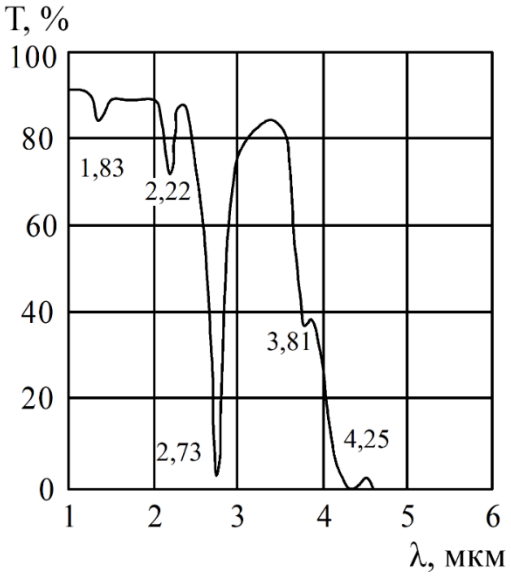


Рисунок 1.10 – Інфрачервоний спектр пропускання склоподібного кремнезему фірми Корнінг [103]

Валентні коливання гідроксильних груп зумовлюють появу смуги поглинання з максимумом в області 2,7–2,9 мкм, яка характерна тільки для однокомпонентного скла на основі SiO_2, B_2O_3 або GeO_2.

Так, наприклад, в кварцовому склі групи OH^- відповідальні за смугу поглинання в області 2,73 мкм. У багатокомпонентних стеклах групи OH^- можуть перебувати безпосередньо поруч із немостиковим атомом кисню $\equiv Si–O^-$, пов'язаного з іоном модифікатора. У цьому випадку між протоном групи OH^- і немостиковим атомом кисню може виникнути водневий зв'язок $\equiv Si–OH\cdots{}^{-}O–Si\equiv$. Утворення водневого зв'язку супроводжується послабленням зв'язку O–H, що проявляється у зсуві максимуму поглинання в довгохвильову область (3,4–3,9 мкм). Таким чином, смуга поглинання в області 2,7–2,9 мкм зумовлена коливаннями у вільних (не поєднаних водневими зв'язками) групах OH^- (рис. 1.11), смуга поглинання в області 3,4–3,9 мкм – коливаннями зв'язку O–H у зв’язаних гідроксильних групах, з'єднаних водневими зв'язками з немостиковими атомами кисню.

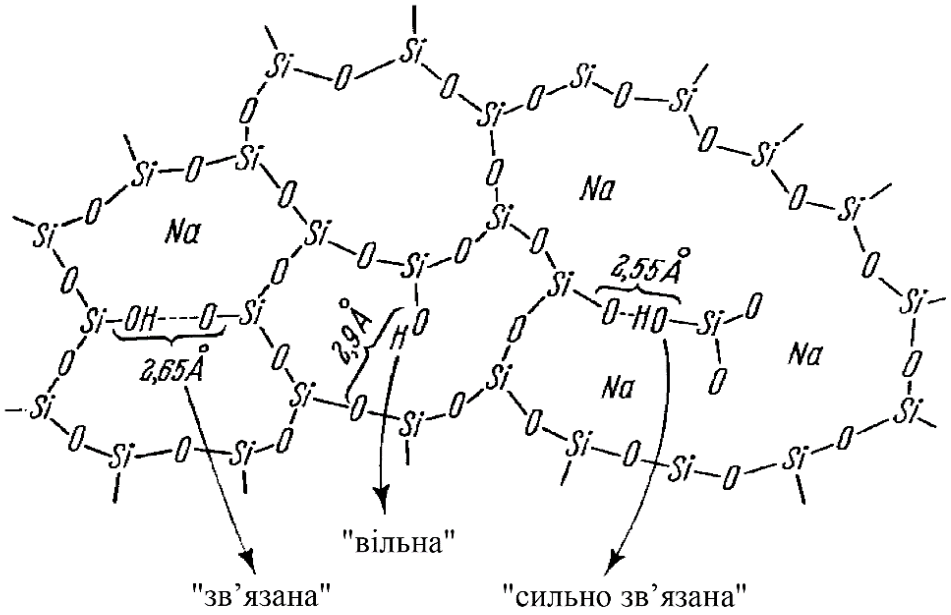


Рисунок 1.11 – Три способи вбудовування груп OH^- в скляну сітку силікатного скла [100]

На різних спектрах також можна побачити ще одну смугу поглинання в області 4,25 мкм, яка обумовлена коливаннями сильно зв’язаних гідроксильних груп, з'єднаних сильними водневими зв'язками, що виникають при взаємодії протона гідроксильних груп з немостиковими атомами кисню ізольованих кремнекисневими тетраедрами [100-102].

Видалення зі структури скла всіх форм води досить складна технологічна задача, яка вимагає створення спеціальних умов варіння скла. Зокрема, скло зварене в платиновому тиглі в повітрі в електричній печі, містить в чотири рази менше газів і насамперед, води, ніж скло того ж складу зварене в виробничих умовах в керамічних тиглях [103].

Зневоднені «сухі» стекла отримують, зокрема: зі зневоднених матеріалів при варінні в вакуумі або в сухій атмосфері; при бурлінні розплаву скла осушеним киснем або азотом; при введенні в шихту фторидів або хлоридів [102-110]. Так для зневоднення лазерного фосфатного скла [104], скломасу під час варіння барботують осушеним киснем зі швидкістю 12,5 л/год впродовж не менше 2 год, що дозволяє отримати коефіцієнт поглинання ~1,3 $см^{-1}$ (відповідає 5% пропускання) при довжин хвилі 3,25 мкм.

Також було зазначено [106] ефективність зневоднення оксидного скла шляхом бурління розплаву скла важкою водою та сухим киснем, що призводить до зниження вмісту OH^- груп в ~20 разів. Різке зниження груп OH^- у склі спостерігається при дейтеруванні розплаву скла впродовж 19 хв. Подальше витримування розплаву впродовж 70 хв призводить до зростання вмісту OH^- груп внаслідок поглинанням «води» з атмосфери. Далі розплав піддається бурлінню киснем, що призводить до додаткового зниження коефіцієнта поглинання в діапазоні довжин хвиль 2,7-3,3 мкм.

Ефективність використання добавок фторидів з метою зменшення домішок води та усунення смуги поглинання гідроксильних груп було зазначено різними авторами в своїх роботах [107-110]. Наприклад, авторам роботи [109] вдалося повністю усунути смуги поглинання гідроксильних груп у склі в системах SiO_2–TiO_2–BaO, SiO_2–La_2O_3–BaO та SiO_2–Ta_2O_3–La_2O_3–BaO, замінивши частину BaO і

SiO_2 на BaF_2 та AlF_3. У роботі [108] були отримані оптичні стекла в системі TeO_2–ZnO–Na_2O без смуг поглинання "води" після заміни частини ZnO на ZnF_2 і синтезу в "сухій" атмосфері.

Видалення зі структури скла домішок гідроксильних груп досить складна технологічна задача, яка вимагає як створення спеціальних умов варіння скла, так і використання складних технологічні прийомів із застосуванням спеціальних приладів і обладнання, що в свою чергу призводить до істотного збільшення собівартості скла. Зменшення вмісту води в оксидних стеклах часто досягається введенням в скляну шихту добавок фторидів або хлоридів. Ефективність використання добавок фторидів і хлоридів насамперед визначається хімічним складом і структурою вихідного скла [107-110].

1.3 Висновки з аналітичного огляду літератури та вибір напрямку досліджень

В результаті інтенсивного розвитку сучасної науки і техніки, особливо при швидкому прогресі в таких галузях, як мікро- та оптоелектроніка, напівпровідникові технології, в аерокосмічній та електротехнічній промисловостях, розміри апаратів стають все меншими, а точність конструкційних приладів постійно підвищується, форма виробів стає все більш складною, а вимоги до газонепроникності та надійності їх з’єднання стають більш жорсткими. Швидкий розвиток цих галузей зумовив необхідність створення принципово нових, економічно більш ефективних матеріалів з високими характеристиками заданих властивостей. До числа таких матеріалів належать легкоплавке скло та склокомпозити.

Аналіз наявних вітчизняних і зарубіжних даних в області розробки нових герметиків і припоїв для монтажу напівпровідникових приладів і гібридних інтегральних схем показав, що одним з перспективних напрямків є їх створення на основі легкоплавких стекол, які отримані в свинцевовмісних оксидних системах. Встановлено, що більшість легкоплавких безлужних стекол, що

володіють температурою розм'якшення <450ºС і відносно низьким значенням ТКЛР розроблені в системах $PbO–ZnO–B_2O_3$, $PbO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$. Найбільш ефективним, однак, є використання склокомпозитів, розроблених на основі скла зазначених систем. При відповідних температурах спаювання склокомпозити, що уявляють собою механічну суміш порошку легкоплавкого скла та тугоплавкого наповнювача, мають значно менші значення ТКЛР ($(45\text{-}70)\cdot 10^{-7}$ K^{-1}), що дозволяє забезпечити високу механічну міцність спаю. В якості тугоплавких наповнювачів можуть виступати титанати свинцю або алюмінію, β-евкріптит, β-сподумен тощо, які характеризуються дуже низьким або від’ємним значенням ТКЛР. Встановлено, що великий вплив на якість спаю має вибір технологічних параметрів виготовлення композитного склоприпою та спаю, а саме: гранулометричний склад скла та наповнювача, тип і склад зв'язуючого для отримання пасти, стан поверхні, температурно-часовий режим процесу спаювання тощо.

Крім того, легкоплавкі стекла характеризуються дуже цінним поєднанням оптичних характеристик, а саме: високим показником заломлення, низьким коефіцієнтом дисперсії та високим пропусканням в інфрачервоній області спектра, внаслідок чого ці стекла знаходять широке застосування при створенні спеціальних оптичних стекол для сучасних оптико-електронних приладів оборонного, ракето-космічного та медичного призначення.

Аналізуючи літературні дані в області синтезу легкоплавких стекол для оптико-електронних приладів, які працюють у видимій, ближній та середній інфрачервоній областях спектра акцент робився на стекла, які характеризуються високим показником заломлення (>1,9) та прозорістю в діапазоні дожин хвиль λ= 0,4–5,0 мкм.

Аналіз наявних вітчизняних і зарубіжних даних показав, що легкоплавкі стекла з необхідним комплексом оптичних властивостей створені в системах з високим вмістом оксидів свинцю, теллуру, вісмуту, германію або галію. Однак теллуритні стекла непрозорі у видимій області спектра електромагнітного випромінювання, а стекла з високим вмістом оксиду вісмуту характеризуються

високою кристалізаційною здатністю та низьким коефіцієнтом пропускання. Крім того, широкому застосуванню цих стекол в інфрачервоній техніці перешкоджає також і високий рівень оптичних втрат в інфрачервоній області спектра, обумовлений високим вмістом гідроксильних груп та домішок іонів перехідних металів в цих стеклах. Тому для синтезу легкоплавких стекол зазначеного призначення з необхідним комплексом властивостей доцільно використовувати багатосвинцеву систему $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$.

З огляду на вищесказане, метою дисертаційної роботи є розробка фізико-хімічних основ технології легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв в оксидних системах $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$, які володіють комплексом спеціальних властивостей і застосовуються в приладобудуванні, електронній та електротехнічній промисловостях.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

– встановити умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ в залежності від їх хімічного складу;

– обґрунтувати вибір складів легкоплавких стекол і кристалічних наповнювачів та розробити фізико-хімічні основи технології легкоплавких композиційних склоприпоїв з низьким тепловим розширенням;

– встановити умови склоутворення та закономірності зміни фізико-хімічних властивостей оптичних стекол в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ від їх хімічного складу;

– встановити вплив добавок фторидів на властивості та ефективність зневоднення оптичних стекол отриманих в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$;

– встановити основні технологічні параметри виготовлення безбарвних оптичних стекол з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм;

– провести виробничі випробування розроблених безбарвних оптичних стекол та композиційних склоприпоїв.

РОЗДІЛ 2
СИРОВИННІ МАТЕРІАЛИ. МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1 Сировинні матеріали, варка скла, технологічні особливості виготовлення дослідних зразків

Для синтезу дослідних легкоплавких стекол використовували сировинні матеріали кваліфікації «хч» та «осч» (борна кислота, бор оксид, свинцевий сурик, поташ, барій карбонат, цинк оксид, германій(IV) оксид, свинць(II) фторид, цинк фторид, барій фторид); алюміній фторид кваліфікації «ч», кварцову крупку (1 сорт) та тонкомолотий кварцовий пісок.

Варіння скла здійснювали в кварцових, корундових і платинових тиглях в електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами при температурах 850–1050ºС впродовж 30–60 хв. Температуру в лабораторній електричній печі вимірювали за допомогою платина-платинородієвої термопари. Готовність скла визначали візуально пробою на «нитку» та «коржик». Для визначення властивостей дослідного скла виготовляли зразки методом лиття розплаву скла в стальні форми певної конфігурації з подальшим їх відпалом в муфельній печі при температурі 250–300ºС.

Для виготовлення порошкових композицій для спаювання використовували легкоплавке скло та кристалічні компоненти (титан(III) оксид і титанат свинцю) попередньо подрібнені в планетарному млині до питомої поверхні 2000–2500 см^2/г. Шихти композиційних склоприпоїв готувалися змішуванням вихідних порошкових компонентів в кульовому млині до отримання однорідної суміші. З отриманих таким чином шихт, для визначення основних властивостей склоприпою, методом напівсухого пресування формували зразки з подальшим їх спіканням при температурі 420–450ºС впродовж 20 хв.

2.2 Визначення фізико-хімічних властивостей скла та композиційних матеріалів

Експериментальні дослідження властивостей скла та композиційних склоприпоїв виконано з використанням стандартних методик і засобів вимірювання, які є загальновизнаними й використовуються в хімії і технології скла:

– дилатометричні дослідження температурного коефіцієнта лінійного розширення та дилатометричної температури розм'якшення проведені на кварцовому дилатометрі ДКВ-5А відповідно до ГОСТ 10978–2014 [111];

– диференційно-термічний аналіз порошків скла, кристалічних наповнювачів і композиційних склоприпоїв на їх основі проводили на дериватографі Q-1500D системи Paulik–Paulik–Erdey [112];

– рентгенофазовий аналіз порошків скла, кристалічних наповнювачів і композиційних склоприпоїв проводили на дифрактометрі ДРОН-3 в Co-K_α випромінюванні. Ідентифікацію кристалічних фаз проводили за допомогою рентгенографічної картотеки та довідкових даних [113];

– хімічну стійкість скла визначали зерновим методом відповідно до ГОСТ 10134.1-2017 [114];

– крайовий кут змочування матеріалів склоприпоєм визначали відповідно до ГОСТ 23904–79 [115];

– беззвиленість скла визначали відповідно до ОСТ 3-3822–77 [116];

– пузирність скла визначали відповідно до ГОСТ 3522–81 [117];

– подвійне променезаломлення скла визначали відповідно до ГОСТ 3519–91 [118];

– спектри пропускання плоскопаралельних зразків скла товщиною 2,0 мм вимірювали на спектрофотометрі PHOTON RT (UV / VIS / IR) (в діапазоні довжин хвиль 380–3500 нм з кроком 1 нм) та на спектрометрі Thermo-Nicolet Avatar 370 FT-IR (в діапазоні довжин хвиль 2500–25000 нм з кроком 1 нм) при кімнатній температурі;

– спектри поглинання порошків скла та матеріалів вимірювали на спектрометрі IRAffinity-1S (в діапазоні довжин хвиль 1600-400 $см^{-1}$ з кроком 0,5 $см^{-1}$) при кімнатній температурі.

При дослідженні фізико-хімічних властивостей стекол від їх хімічного складу використовували метод МакЛіна-Андерсона та симплекс-решітчастий метод планування експериментів. Обробка експериментальних даних проведена на ЕОМ з використанням методів математичної статистики та аналізу даних за допомогою пакетів прикладних програм "Statgraphics Plus 16.2" і "MathCAD 15".

2.2.1 Визначення питомого об'ємного опору скла

Питомий об'ємний опір стекол визначали вимірюванням сили струму, що проходить крізь досліджуваний зразок при відомій різниці потенціалів між електродами, а також товщини зразка та площі електродів, виходячи із закону Ома:

$$\rho_V = R_X \cdot \frac{S}{l} = R_X \frac{\pi D^2}{4 \cdot l} \qquad (2.1)$$

де ρ_V – питомий об'ємний опір, Ом·см;

l – товщина зразка, см;

S – площа електродів, $см^2$;

R_x – електричний опір при даній температурі, Ом.

Вимірювання електричного опору (R_x) проводили в температурному інтервалі від 280ºС до 140ºС з інтервалом вимірювання 20°С (1мВ). Контроль температури здійснювався хромель-алюмелевою термопарою та мілівольтметром (потенціометром ПП–63).

Для вимірювання електричного опору застосовували тераомметр Е6-13А. В якості зразків використовували круглі диски діаметром 25 мм і товщиною 1,5–2 мм.

Схема ввімкнення зразків і електродів при вимірюванні питомого об'ємного опору та конструкція комірки [119] показані на рис. 2.1 та 2.2.

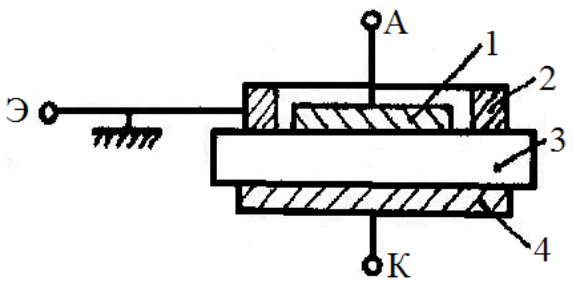


Рисунок 2.1 – Схема ввімкнення зразка

1, 4 – вимірювальні електроди; 2 – охоронний електрод; 3 – зразок

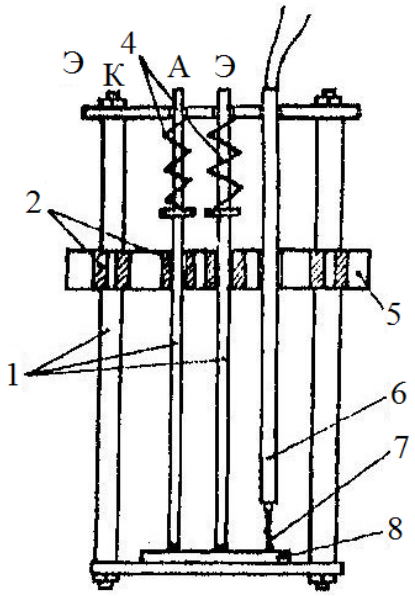


Рисунок 2.2 – Схема вимірювального блока

1 – струмопідводи до зразка; 2 – керамічні ізолятори; 3 – пластина із фторопласта; 4 – пружини для притискання; 5 – кришка; 6 – чехол для термопари; 7 – гарячий спай термопари; 8 – дослідний зразок

При визначенні питомого об'ємного опору застосовували електроди з захисним кільцем (нанесені графітом), що дозволяє уникнути крайового ефекту (виключає вплив поверхневої провідності).

2.2.2 Визначення показника заломлення скла

Показник заломлення дослідних стекол визначали методом еліпсометрії та методом призми Літтроу [120, 121]. Багатокутові еліпсометричні вимірювання здійснювалися за стандартною методикою на базі еліпсометра ЛЕФ-3М (схема

PCSA) на довжині хвилі $\lambda = 632{,}8$ нм при кімнатній температурі. Для визначення показника заломлення використовували методику знаходження кута Брюстера. Для мінімізації похибки, вимірювання проводили для 7 різних кутів падіння променя. Показник заломлення скла у видимій області спектра на довжині хвилі $\lambda = 632{,}8$ нм визначали за формулою:

$$n_{632,8} = n_0 \cdot \mathrm{tg}\theta_{бр} \qquad (2.2)$$

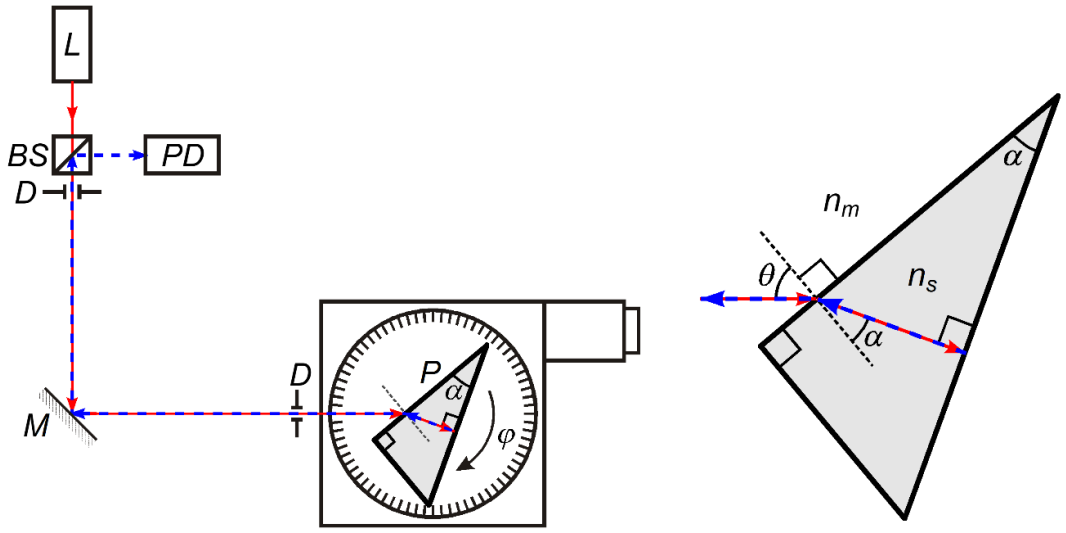
де n_0 - показник заломлення навколишнього середовища (у випадку повітря $n_0 = 1{,}00027$);

$\theta_{бр}$ - кут Брюстера.

Точність еліпсометричних вимірювань у значній мірі залежить від вибору кута падіння лазерного променя та якості поверхонь зразків скла. Метод еліпсометрії застосовувався в роботі як експрес-метод визначення показника заломлення скла, який забезпечує точність вимірювання до третього десяткового знака.

Іншим методом, який використовувався в роботі для вимірювання показника заломлення дослідних стекол, був метод рефрактометрії, заснований на використанні призми Літтроу в умовах автоколімації. Простота і точність вимірювання оптичних сталих стекол, яка притаманна цьому методу, порівнянна з методом найменшого відхилення. Крім того, експериментальна установка (рис. 2.3, а) істотно відрізняється від установки, яку використовують при вимірюванні показника заломлення методом найменших відхилень, оскільки вона відстежує сигнал зондуючого променя шляхом повороту тільки призми. При цьому інші елементи оптичної схеми залишаються фіксованими, що зменшує відповідну похибку. Використання зондуючого лазерного променя, що падає на призму, робить систему надзвичайно простою в збірці та експлуатації.

Принцип вимірювання за допомогою призми Літтроу в умовах автоколімації показаний на рис. 2.3, б.



а) б)

Рисунок 2.3 – Експериментальна установка (а) для контролю кутового положення призми (б) за допомогою зондуючого світла

L – лазер, BS – світлодільник, D – діафрагма, M – дзеркало, PD – фотодетектор, P – призма з кутом при вершині α, φ – азимут призми, встановленої на поворотній платформі

Якщо кут заломлення зондуючого світла на передній грані призми дорівнює куту вершини α, то світло поширюється вздовж нормалі до задньої грані призми. Коли зондуюче світло вирівнюється по нормалі до задньої грані призми (рис. 2.3, б), частина світла відбивається за тим же шляхом у зворотньому напрямку.

Призма досліджуваного скла розміщується на моторизованій поворотній платформі з мінімальним кутовим кроком 0,01°. Відбите світло проходить через обидві діафрагми, відбивається від світлодільника та виявляється фотодіодом. При повному обороті поворотної платформи виявляються чотири азимутальних положення призми (φ_0, φ_1, φ_2 і φ_3), кожне з яких задовольняє умові автоколімації (рис. 2.4).

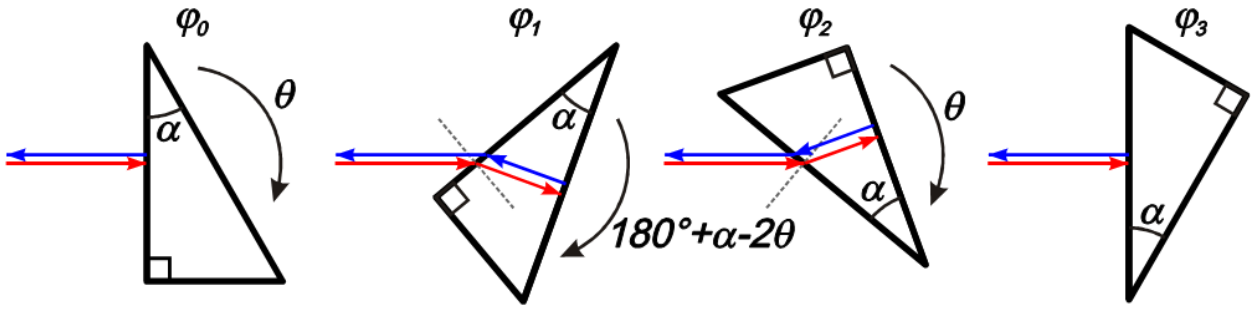


Рисунок 2.4 – Орієнтації прямокутної трикутної призми в умовах автоколімації

Експериментальні азимутальні залежності інтенсивності, що реєструються фотоприймачем на основі фотодіодів в умови автоколімації для тестової призми, представлені на рис. 2.5.

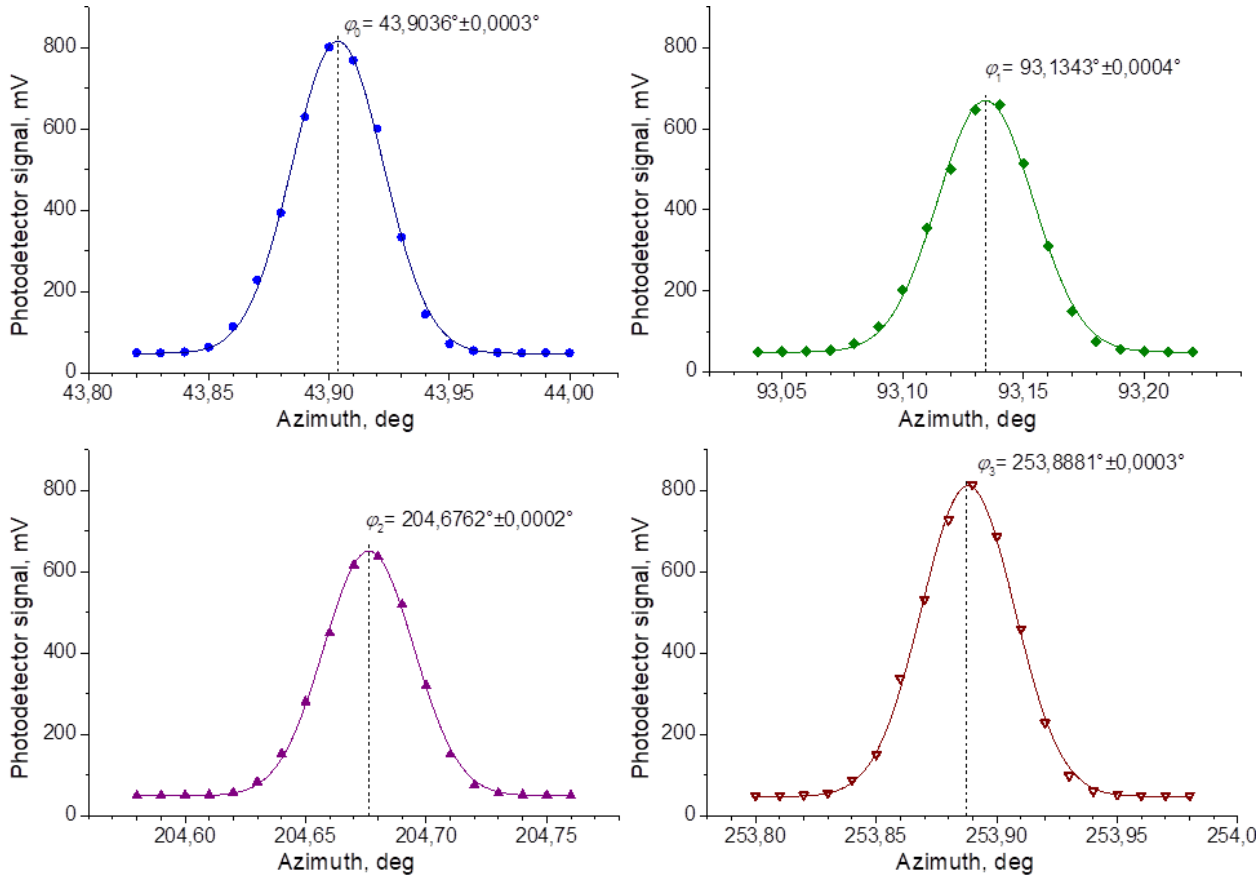


Рисунок 2.5 – Інтенсивність, яка визначається фотодіодом як функція кутового положення для тестової 30° призми зі скла БК7

Ці залежності апроксимуються функцією Гаусса, а положення максимумів обчислюються з похибками, що не перевищують 0,0004°.

На підставі отриманих даних, розраховують кут падіння θ і кут вершини α:

$$\delta_1 = \varphi_1 - \varphi_0, \quad \delta_2 = \varphi_2 - \varphi_0, \quad \delta_3 = \varphi_3 - \varphi_0, \ \theta = \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_3 - \delta_2) \qquad (2.3)$$

$$\alpha = \frac{1}{2}(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 - 360°) \qquad (2.4)$$

Показник заломлення призми може бути визначений за законом Снеллиуса:

$$n_{632,8} = n_0 \frac{\sin\theta}{\sin\alpha} \qquad (2.5)$$

де n_0 – показник заломлення навколишнього середовища (у випадку повітря n_0 = 1,00027);

θ – кут падіння.

Висока точність цього методу та експериментальної установки, підтверджується вимірюванням показника заломлення тестової призми зі скла марки БК7 з номінальним кутом при вершині 30° на довжині хвилі He-Ne-лазера (λ = 632,8 нм). Були визначені наступні азимутальні положення призми, що задовольняють умови автоколімації: φ_0 = 43,9036° ± 0,0003°, φ_1 = 93,1343° ± 0,0004°, φ_2 = 204,6762° ± 0,0002°, φ_3 = 253,8881° ± 0.0003°. На основі отриманих даних були розраховані кут падіння θ = 49,2213° ± 0,0006°, кут вершини призми α = 29,9939° ± 0,0008 та показник заломлення призми n_S = 1,51516 ± 0,00004. Отримане значення лише трохи більше, ніж стандартизоване значення показника заломлення скла марки БК7 на тій же довжині хвилі (1,51509), що підтверджує досить високу точність використаного методу і експериментальної установки.

РОЗДІЛ 3
СКЛОУТВОРЕННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ СТЕКОЛ В СИСТЕМІ $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$

3.1 Дослідження властивостей стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$

Вибір системи $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ для синтезу легкоплавкого скла обумовлений тим, що згідно літературних даних, скло даної системи має одночасно низькі значення температури початку розм'якшення, високі електроізоляційні характеристики та високу хімічну стійкість [34-37].

Тому є доцільним вивчити склоутворення та властивості стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з тим, щоб на її основі синтезувати конкретні склади легкоплавких стекол, які характеризуються низькою в'язкістю розплавів при температурі спаювання (≤450ºС) та забезпечують хорошу адгезію (крайовий кут змочування в умовах пайки <70º) до матеріалів, що підлягають спаюванню.

Для вивчення фізико-хімічних властивостей в дослідній системі та з'ясування впливу ряду компонентів на ці властивості застосовували метод математичного планування експерименту за планом МакЛіна–Андерсона [122, 123].

На основі літературних даних [34-37] і раніше проведених нами робіт із синтезу легкоплавких стекол для спаїв алюмооксидної кераміки з «коваром» дослідну область в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ обмежили вмістом компонентів (мас.%): PbO 60 – 80; B_2O_3 10 – 20; ZnO 5 – 10; SiO_2 5 – 10 [125].

Враховуючи обмеження, що накладаються на компоненти, був побудований план МакЛіна–Андерсона для чотирьох компонентної суміші, тобто визначено вісім вершин багатогранника, а потім шість центроїдів і центр багатогранника. Пошук координат точок плану здійснювали відповідно до алгоритму описаного в літературі [122-124]. Хімічні склади стекол відповідно до точок плану (рис. 3.1) наведені в табл. 3.1.

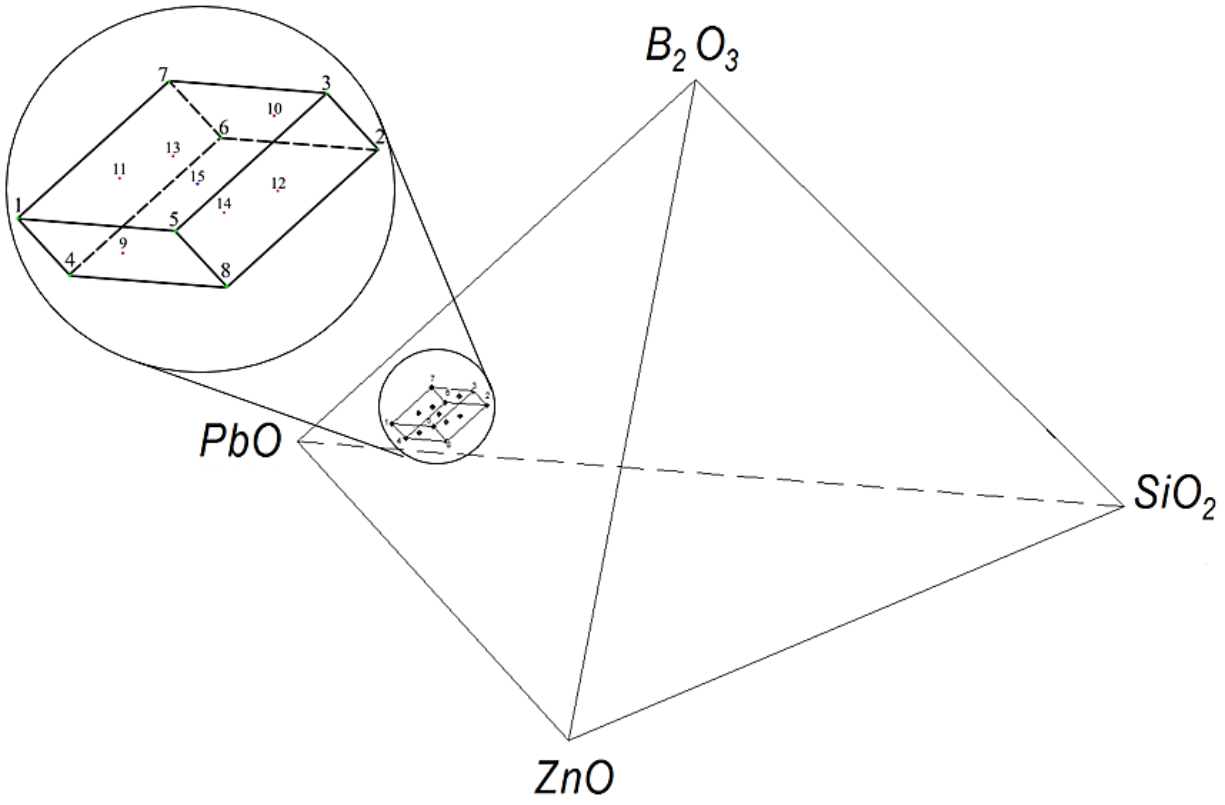


Рисунок 3.1 – Область дослідження та координати точок плану експерименту в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$

Таблиця 3.1 - Хімічний склад дослідного скла в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$

№ скла	Вміст компонентів							
	Мас.%				Мол.%			
	PbO	B_2O_3	ZnO	SiO_2	PbO	B_2O_3	ZnO	SiO_2
1	80,0	10,0	5,0	5,0	55,4	22,2	9,5	12,9
2	60,0	20,0	10,0	10,0	31,8	34,0	14,5	19,7
3	65,0	20,0	5,0	10,0	36,1	35,6	7,6	20,7
4	75,0	10,0	10,0	5,0	49,0	21,0	17,9	12,1
5	75,0	10,0	5,0	10,0	47,5	20,3	8,7	23,5
6	65,0	20,0	10,0	5,0	37,1	36,6	15,7	10,6
7	70,0	20,0	5,0	5,0	42,1	38,5	8,2	11,2
8	70,0	10,0	10,0	10,0	42,0	19,2	16,5	22,3
9	75,0	10,0	7,5	7,5	48,3	20,6	13,2	17,9
10	65,0	20,0	7,5	7,5	36,6	36,1	11,6	15,7
11	72,5	15,0	7,5	5,0	45,4	30,1	12,9	11,6
12	67,5	15,0	7,5	10,0	39,0	27,7	11,9	21,4
13	72,5	15,0	5,0	7,5	44,7	29,6	8,5	17,2
14	67,5	15,0	10,0	7,5	39,5	28,1	16,1	16,3
15	70,0	15,0	7,5	7,5	42,0	28,9	12,4	16,7

Експериментально встановлені значення властивостей дослідних стекол наведені в табл. 3.2.

Таблиця 3.2 – Фізико-хімічні властивості скла

№ скла	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	t_d, °C	Щільність, d, г/см^3	Текучість розплавів при 450ºC, L, мм	Кут (Θ) змочування при 450ºC, град.
1	115	300	6,44	9,8	30
2	78	430	4,92	4,3	90
3	81	410	5,11	4,5	90
4	110	330	6,28	8,4	45
5	101	355	5,89	7,8	45
6	87	395	5,36	6,6	75
7	90	380	5,49	6,8	75
8	99	360	5,81	7,2	60
9	108	340	6,13	7,9	45
10	86	400	5,24	5,5	80
11	98	345	5,78	8,0	45
12	84	390	5,44	5,9	80
13	97	360	5,76	7,4	60
14	95	385	5,62	6,9	70
15	93	380	5,67	7,2	60

Оцінка технологічних властивостей стекол дослідної системи показала, що в процесі варіння в платиновому тиглі при температурі 950ºC впродовж 30 хв утворюється прозоре та вільне від газових включень скло, яке характеризується хорошими варильними та виробітковими властивостями.

Взаємозв'язок властивостей багатокомпонентних стекол з їх складом в хімії та технології скла прийнято виражати за допомогою адитивних формул:

$$V=\sum(v_i x_i)/100 , \qquad (3.1)$$

де V – розрахункове значення властивостей скла;

v_i – адитивні коефіцієнти, або так звані парціальні внески оксидів у значення властивостей скла;

x_i – вміст оксидів у склі, мол.%.

Вказані адитивні формули є компактною формою узагальненого та кількісного опису закономірностей зміни властивостей скла від його складу. У зв'язку з цим в роботі методом множинної кореляції визначено адитивні коефіцієнти (табл. 3.3) в рівняннях для розрахунку значень ТКЛР, дилатометричної температури розм'якшення, щільності, кута змочування та текучості розплавів дослідних стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$. Точність розрахунку вказаних властивостей оцінювали за значенням коефіцієнту множинної кореляції (R), а також порівнянням залишкової дисперсії $S^2_{зал}$ з вибірковою дисперсією дослідної властивості S^2_y [124]. Зазначені дисперсії розраховувалися за наступними формулами:

$$F_p = \frac{S_y^2}{S_{зал}^2} \tag{3.2}$$

$$S_y^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \tag{3.3}$$

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i}{n} \tag{3.4}$$

$$S_{зал}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-l} \tag{3.5}$$

де F_p – розрахункове значення критерію Фішера;

S_y^2 – вибіркова дисперсія значень властивості;

$S_{зал}^2$ – залишкова дисперсія;

$\bar{y}$ – вибіркове середнє значення властивості;

y_i – експериментальне значення властивості і-го скла;

$\hat{y}_i$ – розрахункове значення властивості і-го скла;

n – обсяг експериментальної вибірки;

l – кількість значимих коефіцієнтів в рівнянні регресії (дорівнює кількості компонентів – 4).

Як свідчать дані табл. 3.3, $S^2_{зал}$ значно менше S^2_y, тому можна вважати що рівняння (3.1) достатньо точно описує експериментальні дані табл. 3.2.

Таблиця 3.3 – Значення адитивних коефіцієнтів (v_i), їх середньоквадратичні відхилення (S_v) та результати статистичного аналізу розрахункових формул

№ з/п	Розрахункові властивості скла	Значення $v_i \pm S_v$ для відповідних оксидів				R	$S^2_{ЗАЛ}$	$S^2_У$
		PbO	ZnO	B_2O_3	SiO_2			
1	ТКЛР, $\alpha_i \cdot 10^7$, K^{-1}	184±5	90±15	9±6	17±11	0,99	4,3	115,7
2	Дилатометрична температура розм'якшення, $(t_d)_i$, °C	67±14	487±37	616±15	637±28	0,99	27,8	1142
3	Щільність, d_i, г/см^3	9,22±0,1	5,33±0,33	2,20±0,14	2,77±0,24	0,99	0,002	0,179
4	Текучість, L_i, мм	20±0,1	4,5±2,6	-2,8±1,0	-6,6±14	0,99	0,13	2,22
5	Кут змочування, Θ_i, град.	-93±14	104±37	205±15	188±27	0,99	26,8	341,7

Встановлені значення адитивних коефіцієнтів для розрахунку ТКЛР узгоджуються з коефіцієнтами, які запропонував Аппен А. [103] для боросилікатних стекол з вмістом SiO_2 понад 45 мол.%, та свідчать про те, що введення до складу дослідних стекол ZnO замість PbO буде сприяти зменшенню їх ТКЛР. Проте, як видно з даних табл. 3.3, така заміна обумовлює небажане підвищення значень t_d скла, тобто його в'язкості. Вказане підтверджується також сильним кореляційним зв'язком між значеннями ТКЛР та t_d дослідних стекол (рис. 3.2).

Однією із найважливіших умов, що висувається до легкоплавкого скла, яке використовується в якості припою в електронній техніці є крайовий кут змочування та текучість розплаву скла по поверхні матеріалу, що спаюють. Ці властивості залежать не тільки від легкоплавкості, а і від кристалізаційної здатності скла. Кристалізаційна здатність порошку скла значно вище, ніж у монолітного зразка скла того ж складу. Тому текучість розплаву скла (L) оцінювали діаметром каплі, яка утворювалась при розтіканні таблетки діаметром

та висотою 5 мм, сформованої з порошку скла методом напівсухого пресування, по поверхні кераміки ВК–94 впродовж 20 хв при температурі 450ºС.

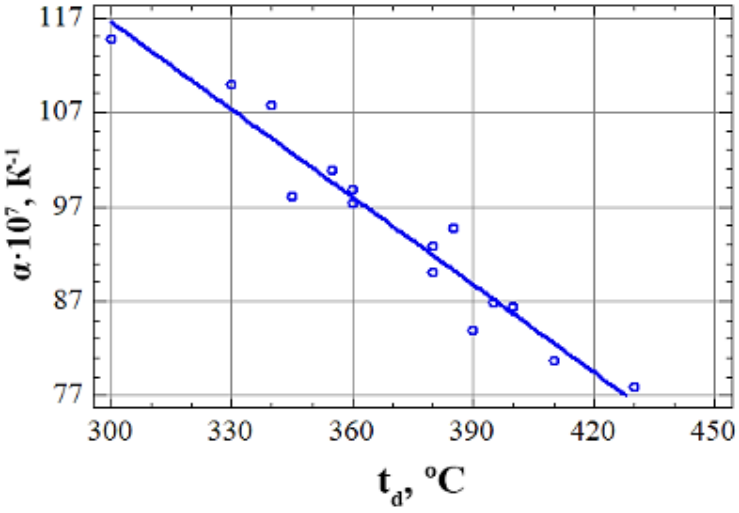


Рисунок 3.2 – Кореляція між значеннями ТКЛР та t_d стекол. Коефіцієнт парної кореляції r* = -0,97

Аналіз кореляційного зв'язку між текучістю розплавів дослідних стекол та значеннями їх t_d (рис. 3.3) дає підставу вважати, що стекла з найменшою текучістю розплавів, повинні мати значення t_d < 340ºС. Вказане також буде являтися однією з вагомих передумов для одержання металокерамічних спаїв при температурі < 450ºС.

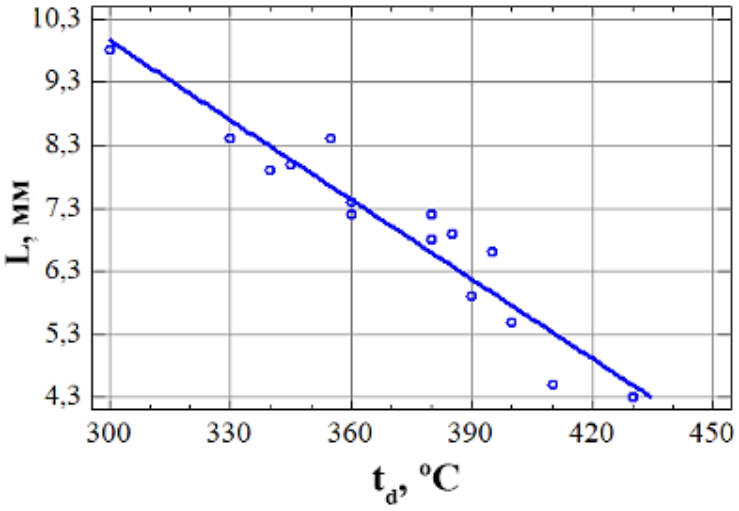


Рисунок 3.3 – Кореляція між значеннями текучості розплавів (L) та t_d стекол. Коефіцієнт парної кореляції r* = -0,95

Слід зазначити, що розплави стекол з такою дилатометричною температурою розм'якшення відрізняються значеннями текучості в доволі широких межах (7–10 мм). Тобто в'язкість їх розплавів залежить в основному від співвідношення між вмістом у їх складі оксидів ZnO, B_2O_3 та SiO_2.

Отже, аналізуючи отримані результати, можна зробити висновок, що область стекол, найбільш придатних для вирішення поставлених задач, лежить в межах вмісту PbO 75–80 мас.%. Решта стекол не можуть використовуватися в якості припою через погану текучість їх розплавів при температурі <450ºС.

Важливим кроком у вирішенні питання про можливість використання на практиці тих чи інших стекол є, перш за все, визначення умов склоутворення, областей склоутворюючих розплавів і фізико-хімічних властивостей стекол. Тому для подальших досліджень та розробки практичних складів легкоплавких стекол нами була обрана область системи PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2 з вмістом PbO = 80 мас.% (55 мол.%).

3.2 Склоутворення та властивості стекол в перерізі системи PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2 з вмістом 55 мол.% PbO

З метою виявлення стійких до кристалізації стекол, придатних для використання в якості базових при синтезі легкоплавких склоприпоїв для одержання металокерамічних спаїв при температурі ≤450ºС, вивчали склоутворення та кристалізаційну здатність стекол в перерізі системи PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2 з вмістом 55 мол.% PbO.

Обмеження області досліджуваних складів концентрацією 20 мол.% SiO_2 обумовлено тим, що при більш високому вмісті цього компонента скло стає тугоплавким і не забезпечує хорошу текучість розплаву при температурі до 450ºС.

За результатами варіння стекол дослідного перерізу системи PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2 в платиновому тиглі при температурі 950ºС впродовж 30 хв з подальшим відливанням на металеву плиту встановлено, що область (рис. 3.4)

візуально прозорих і стійких до кристалізації стекол примикає до кута трикутника з високим вмістом B_2O_3.

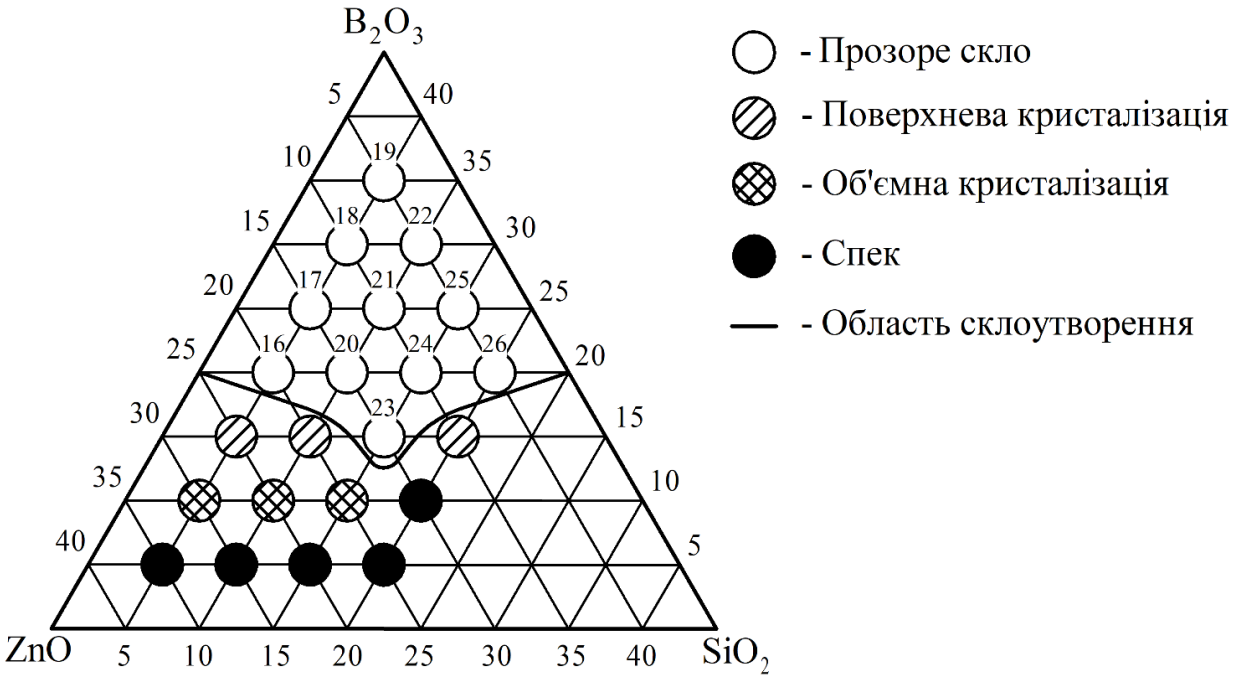


Рисунок 3.4 – Область склоутворення в перерізі системи $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO

Таблиця 3.4 – Хімічний склад дослідного скла в перерізі системи $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO

№ скла	Вміст компонентів							
	Мол.%				Мас.%			
	PbO	B_2O_3	ZnO	SiO_2	PbO	B_2O_3	ZnO	SiO_2
16	55,0	20,0	20,0	5,0	78,7	8,9	10,4	1,9
17	55,0	25,0	15,0	5,0	79,0	11,2	7,9	1,9
18	55,0	30,0	10,0	5,0	79,3	13,5	5,3	1,9
19	55,0	35,0	5,0	5,0	79,6	15,8	2,6	2,0
20	55,0	20,0	15,0	10,0	79,2	9,0	7,9	3,9
21	55,0	25,0	10,0	10,0	79,5	11,3	5,3	3,9
22	55,0	30,0	5,0	10,0	79,8	13,6	2,7	3,9
23	55,0	15,0	15,0	15,0	79,5	6,8	7,9	5,8
24	55,0	20,0	10,0	15,0	79,8	9,1	5,3	5,9
25	55,0	25,0	5,0	15,0	80,1	11,4	2,7	5,9
26	55,0	20,0	5,0	20,0	80,3	9,1	2,7	7,9
27*	55,0	23,75	8,75	12,5	79,8	10,7	4,6	4,9

* перевірочна точка

Для всіх візуально однорідних та прозорих стекол, склади яких наведено в табл. 3.4, визначали основні фізико-хімічні властивості, експериментально встановлені значення яких наведено в табл. 3.5 [28, 125-129].

Таблиця 3.5 – Фізико-хімічні властивості скла в перерізі системи $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO

№ скла	ТКЛР, $\alpha\cdot10^7$, K^{-1}	t_d, °C	Щільність, d, г/см^3	lgρ, Ом·см (150°C)	Текучість розплавів при 450°C, L, мм	Кут (Θ) змочування при 450°C, град	Водостійкість, W, % втрат
16	117	290	6,65	10,56	6,4	75	0,51
17	115	300	6,50	10,91	8,0	45	0,45
18	111	310	6,35	11,12	9,9	30	0,22
19	109	325	6,19	11,49	8,4	45	0,09
20	111	310	6,53	10,81	7,5	60	0,15
21	110	320	6,38	11,06	9,2	30	0,11
22	107	330	6,25	11,26	8,9	30	0,05
23	108	315	6,62	10,78	5,9	80	0,022
24	107	325	6,46	10,95	8,1	45	0,020
25	105	335	6,30	11,12	8,8	30	0,015
26	103	340	6,30	11,00	8,4	45	0,007
27	107	330	6,41	11,02	8,9	30	–

В результаті виконаного регресійного аналізу отримано наступні моделі впливу B_2O_3 (X_1), ZnO (X_2), SiO_2 (X_3) на основні властивості дослідних стекол:

$$\alpha\cdot10^7 = 109X_1+117X_2+103X_3+0,3X_1X_2+0,3X_1X_3-4,5X_2X_3+22,5X_1X_2X_3$$

$$t_p\ (0,28) < t_{табл.}(2,23)$$

$$t_d = 325X_1+290X_2+340X_3-11,25X_1X_2+1,22X_2X_3+11,25X_2X_3+45X_1X_2X_3$$

$$t_p\ (0,46) < t_{табл.}(2,23)$$

$$\lg\rho = 11,49X_1+10,56X_2+11X_3-0,04X_1X_2-0,25X_1X_3+0,45X_2X_3+0,7X_1X_2X_3$$

$$t_p\ (0,29) < t_{табл.}(2,23)$$

$$L = 8,4X_1+6,4X_2+8,4X_3+6,9X_1X_2+2,02X_1X_3+1,8X_2X_3+7,2X_1X_2X_3$$

$$t_p\ (0,56) < t_{табл.}(2,23)$$

Розрахунок адекватності одержаних рівнянь регресії проводили за допомогою перевірочної точки №27, за критерієм Стьюдента. Визначено, що $t_p < t_{табл.}$ для всіх наведених моделей. Тобто, встановленні рівняння регресії є адекватними, та можуть бути використані, для побудови ізоліній властивостей дослідних стекол в залежності від вмісту базових компонентів (рис. 3.5).

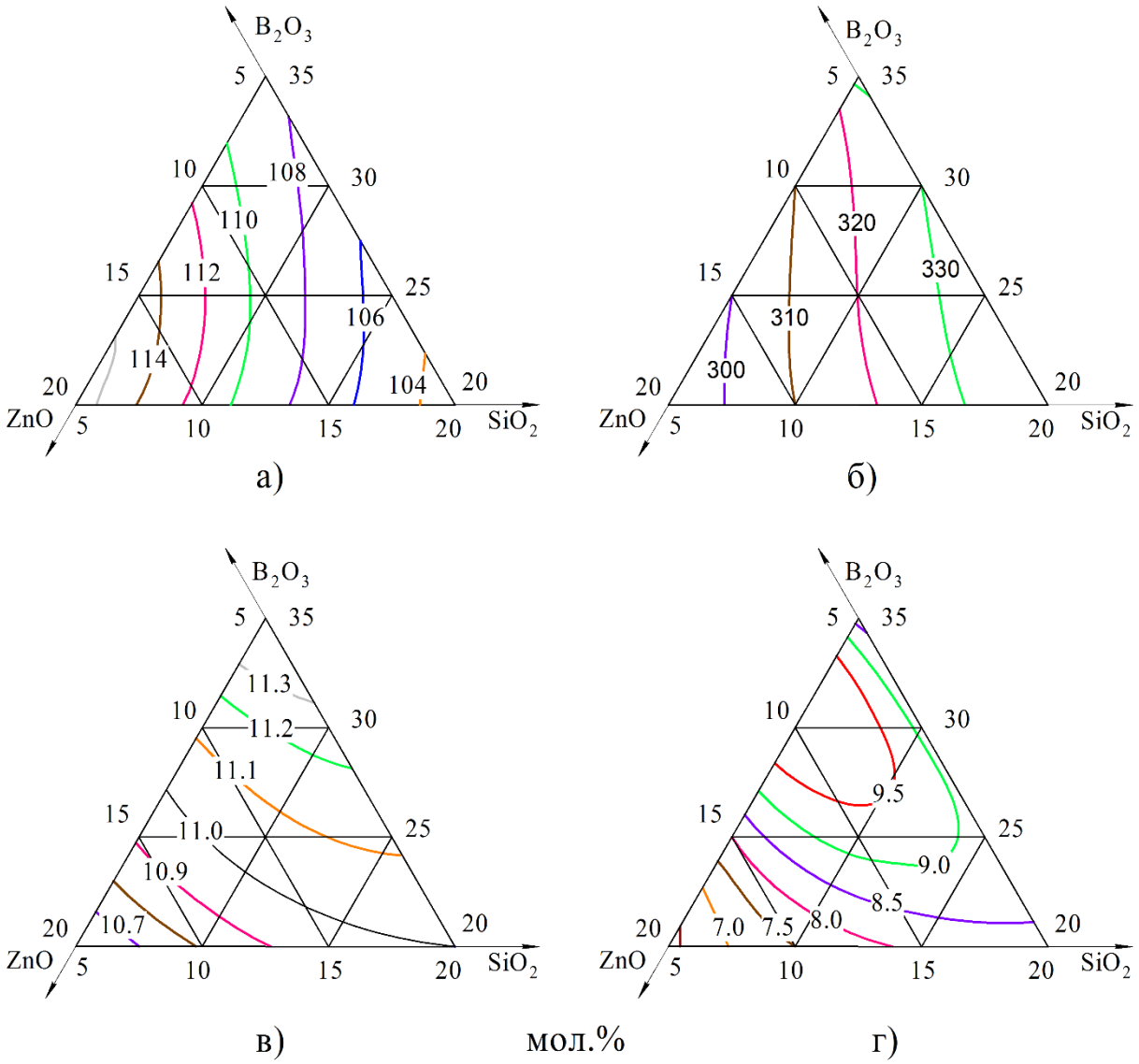


Рисунок 3.5 – Зміна ТКЛР (а), t_d (б), lgρ (в) та текучості (г) дослідних стекол в залежності від вмісту базових компонентів

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що в залежності від хімічного складу скла, його фізико-хімічні властивості змінюються в широких межах з певною закономірністю.

Зокрема, ізолінії значень ТКЛР та t_d (рис. 3.5, а, б) розташовуються уздовж концентраційних значень оксиду кремнію, збільшення вмісту якого призводить до значного зниження ТКЛР та збільшення t_d дослідних стекол.

Аналізуючи зміну характеру ізоліній питомого опору скла (рис. 3.5, в), однозначно можна встановити істотний вплив на цей параметр B_2O_3, збільшення концентрації якого підвищує питомий опір скла.

Найменшу текучість розплавів (рис. 3.5, г) при температурі 450ºС мають стекла з вмістом ZnO понад 15 мол.%. Як показують результати досліджень методом ДТА (рис. 3.6), це пояснюється тим, що порошки цих стекол інтенсивно кристалізуються в температурному інтервалі 420–480ºС.

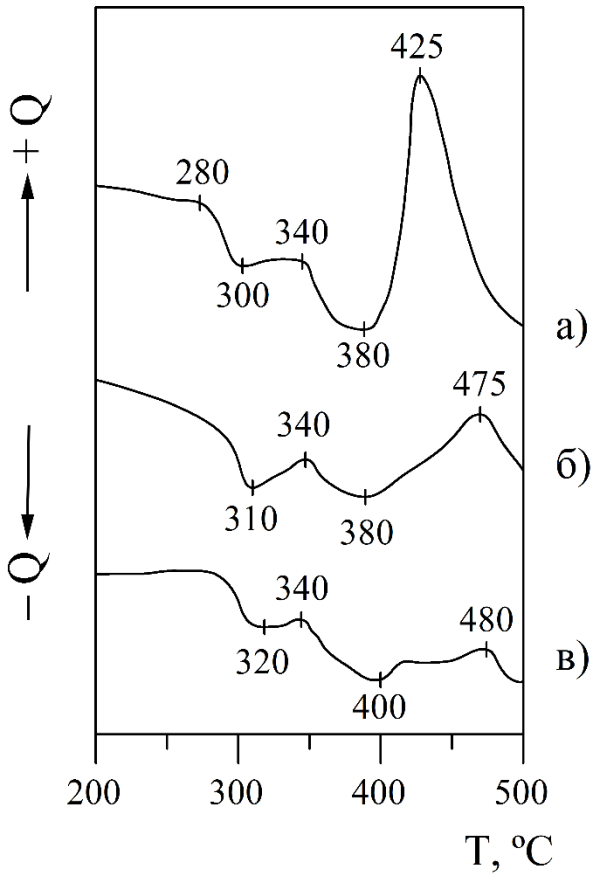


Рисунок 3.6 – DTA порошків стекол з вмістом 20 (а), 15 (б) та 10 (в) мол.% ZnO

З поданих на рис. 3.6 кривих ДТА видно, що при нагріванні порошку скла №16 (вміст 20 мол.% ZnO) вище 380ºС відбувається його кристалізація, про що

свідчить інтенсивний екзотермічний ефект з максимумом при температурі 425ºС. Зменшення вмісту ZnO в склі сприяє суттєвому зменшенню інтенсивності відповідного екзоефекта, що вочевидь обумовлено зменшенням кристалізаційної здатності розплавів стекол №20 (рис. 3.6, б) та №24 (рис. 3.6, в) при температурах вище 380ºС.

Отже найбільш перспективними для одержання металокерамічних спаїв при температурі нижче 450ºС можуть бути стекла, які мають дилатометричну температуру розм'якшення менше 340ºС, і розплави яких характеризуються низькою схильністю до кристалізації та, відповідно, достатньою текучістю по поверхні алюмооксидної кераміки.

Відомо [130], що здатність речовин до склоутворення визначається не тільки їх хімічним складом, але і залежить від температурно-часових умов варіння та «теплового минулого» скла. Тому подальші дослідження були спрямовані на встановлення впливу температурно-часових умов варіння на фізико-хімічні властивості багатосвинцевих стекол, які отримані як в платинових, так і керамічних тиглях.

3.3 Вплив умов варки на властивості стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$

При розробці та дослідженні нових складів стекол особлива увага приділяється температурно-часовим умовам варіння та «тепловому минулому» скла, оскільки вони істотно впливають на його структуру та властивості [131, 132].

Розплав свинцевовмісного скла відрізняється підвищеною агресивністю по відношенню до матеріалу тигля, в якому здійснюється його синтез. У зв'язку з цим варіння такого скла, як правило, проводять в платиновому, кварцовому або корундовому тиглях, які меншою мірою піддаються руйнуючому впливу розплаву скла.

Серед зазначених тиглів найбільш хімічно стійкими до агресивної дії розплаву скла є тиглі з дорогої платини. До більш дешевих і доступних

відносяться керамічні тиглі. Однак при синтезі агресивного розплаву скла в керамічних тиглях в склоутворюючий розплав додатково можуть переходити домішкові компоненти (Al_2O_3, SiO_2 та інші), неконтрольована кількість яких істотно впливає на властивості скла. Кількість зазначених оксидів, які можуть перейти в розплав, істотно залежить від хімічного складу скла та температурно-часових умов його варіння [132-134].

Метою цих досліджень було встановлення впливу природи матеріалу тигля, в якому здійснювали варіння скла, та температурно-часових умов варіння, на фізико-хімічні властивості легкоплавких стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO.

Дослідження проводили в області візуально прозорих і стійких до кристалізації при виробленні стекол (рис. 3.2), хімічні склади яких наведені в табл. 3.3.

Експериментально встановлені значення властивостей дослідних стекол наведені в табл. 3.6.

Таблиця 3.6 – Фізико-хімічні властивості стекол, синтезованих в платиновому (1), корундовому (2) та кварцовому (3) тиглях

№ скла	t_d, ºС			ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}			Щільність, d, г/см^3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
16	290	320	330	117	109	106	6,65	6,44	6,34
17	300	325	340	115	107	105	6,50	6,28	6,21
18	310	330	350	111	106	103	6,35	6,12	6,08
19	325	340	360	109	105	102	6,19	5,95	5,94
20	310	325	340	111	105	105	6,53	6,33	6,25
21	320	330	350	110	104	102	6,38	6,17	6,12
22	330	340	360	107	103	102	6,20	6,03	6,00
23	315	330	350	108	106	105	6,62	6,45	6,36
24	325	340	360	107	103	102	6,46	6,28	6,22
25	335	350	365	105	101	97	6,30	6,12	6,08
26	340	360	370	103	99	95	6,30	6,14	6,10

З даних таблиці видно, що значення властивостей стекол, синтезованих при однакових температурно-часових умовах (при температурі 850ºС впродовж 30 хв) в тиглях з різних матеріалів, істотно відрізняються.

Вплив вихідного складу склоутворюючого розплаву на ступінь його агресивності по відношенню до матеріалу керамічного тигля можна оцінити за даними, які наведені на рис. 3.7. У даному випадку агресивність розплаву скла (Δd) оцінювали за зміною щільності скла (d_k), отриманого в керамічному тиглі, по відношенню до щільності скла (d_p), синтезованого в платиновому тиглі, (%): $\Delta d=(d_p-d_k)\cdot 100/d_k$.

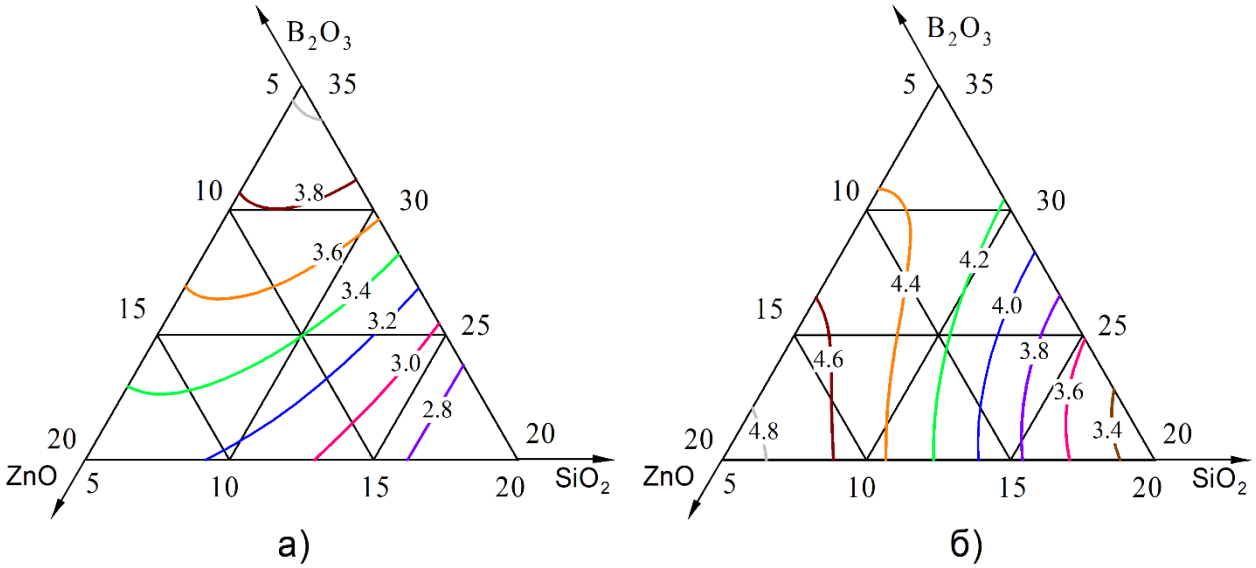


Рисунок 3.7 – Зміна щільності стекол (Δd, %), синтезованих в корундовому (а) та кварцовому (б) тиглях, в залежності від їх хімічного складу

У процесі варіння в корундовому тиглі агресивність розплаву скла суттєво зростає при заміні SiO_2 на B_2O_3 (рис. 3.7, а). Збільшення вмісту B_2O_3 з 20 до 35 мол.% за рахунок зменшення SiO_2 призводить до зростання Δd скла з 2,6 до 4,0%. При варінні в кварцовому тиглі агресивність розплаву скла суттєво зростає при заміні SiO_2 на ZnO (рис. 3.7, б). Збільшення вмісту ZnO з 5 до 20 мол.% за рахунок зменшення SiO_2 призводить до зростання Δd скла з 3,2 до 5,0%.

З наведених графіків на рис. 3.7 видно, що зі збільшенням вмісту SiO_2 в складі скла знижується агресивність його розплаву по відношенню до матеріалу

керамічного тигля, що вочевидь пов'язано зі збільшенням в'язкості розплаву скла в процесі варіння.

Зазначене добре корелює з графіком залежності t_d (рис. 3.8), який характеризує в'язкість скла в області його розм'якшення, від хімічного складу скла. Збільшення вмісту SiO_2 з 5 до 20 мол.% призводить до збільшення значень t_d скла з 290 до 340ºС.

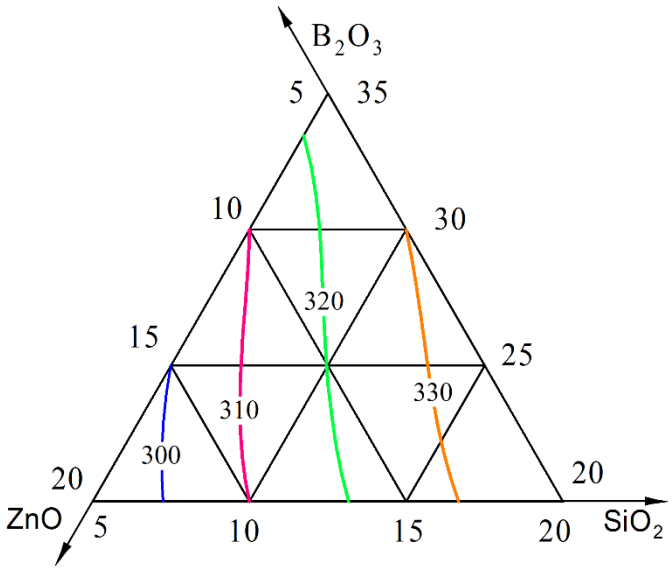


Рисунок 3.8 – Зміна t_d стекол, синтезованих в платиновому тиглі, в залежності від їх хімічного складу

Поряд із зазначеним впливом домішкових добавок Al_2O_3 і SiO_2 на фізико-хімічні властивості стекол (табл. 3.6), вказані добавки можуть впливати також і на кристалізаційну здатність скла. У зв'язку з цим у роботі методом ДТА було досліджено кристалізаційну здатність порошків скла №22 (табл. 3.3), яке є найбільш перспективним для отримання металокерамічних спаїв при температурі нижче 450ºС (рис. 3.9). Відповідне скло, що зварене в платиновому тиглі, при нагріванні до температури 500ºС характеризується найменшою кристалізаційною здатністю (рис. 3.9, а) і, як наслідок, розплав його добре розтікається по поверхні алюмооксидної кераміки. Стекла, що зварені в корундовому та кварцовому тиглях, характеризуються підвищеною

кристалізаційною здатністю, про що свідчать екзотермічні піки при 420°С (рис. 3.9, б) та 520°С (рис. 3.9, в).

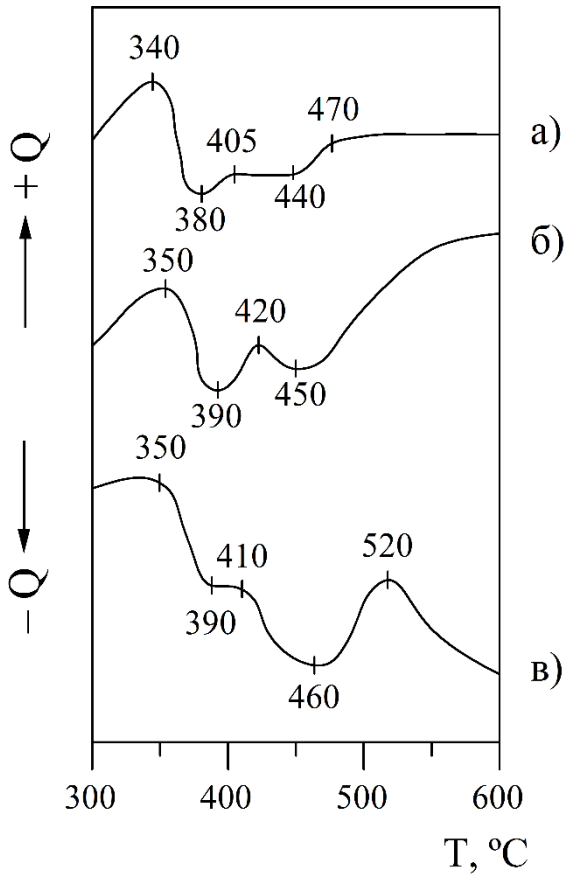


Рисунок 3.9 – Термограми порошків скла №22, синтезованого в платиновому (а), кварцовому (б) і корундовому (в) тиглях, впродовж 30 хв при температурі 850°С

Також відомо [133], що кількість домішкових добавок Al_2O_3 і SiO_2, які здатні перейти в розплав скла в результаті взаємодії його з матеріалом керамічного тигля, залежить не тільки від хімічного складу скла, але й від тривалості (τ) та температури (t) процесу варіння. У зв'язку з цим в роботі було досліджено вплив температури і тривалості варіння скла №22 на його властивості (табл. 3.7 і табл. 3.8).

Як показали результати досліджень, зміна температурно-часових умов варіння скла №22 в платиновому тиглі не чинить вплив на його властивості. Однак підвищення температури та збільшення тривалості варіння скла №22

сприяє активній взаємодії його розплаву з поверхнею корундового й кварцового тиглів і, як наслідок, суттєвій зміні значень його властивостей у порівнянні з властивостями скла, звареного в платиновому тиглі.

Таблиця 3.7 – Вплив температури варіння (τ = 30 хв) на фізико-хімічні властивості скла №22, отриманого в платиновому (1), корундовому (2) та кварцовому (3) тиглях

t, ºC	t_d, ºC			ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}			Щільність, d, г/см^3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
850	330	340	360	107	103	102	6,20	6,03	6,00
900	330	350	370	107	98	98	6,20	5,79	5,93
950	330	360	375	107	97	96	6,20	5,72	5,88

Таблиця 3.8 – Вплив тривалості варіння (t = 850ºC) на фізико-хімічні властивості скла №22, отриманого в платиновому (1), корундовому (2) та кварцовому (3) тиглях

τ, хв	t_d, ºC			ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$,K^{-1}			Щільність, d, г/см^3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
30	330	340	360	107	103	102	6,20	6,03	6,00
60	330	350	360	107	102	100	6,20	5,96	5,97
90	330	360	365	107	99	99	6,20	5,87	5,95
120	330	365	370	107	97	95	6,20	5,72	5,90

Зниження температури варіння скла до 800°C призводить до підвищення в'язкості розплаву скла й збільшення часу варіння з 30 до 60 хв. Внаслідок цього розплави стекол, синтезовані в корундовому і кварцовому тиглях при температурі 800°C, в процесі відливання кристалізувалися.

Отже можна зробити висновок, що для отримання скла в керамічних тиглях з мінімальним вмістом домішкових компонентів Al_2O_3 і SiO_2 необхідно процес його варіння проводити при відносно невисокій температурі (не більше 850°C) і, по можливості, за короткий проміжок часу (але не менше 30 хв) .

Температурно-часові умови варіння дослідного скла також істотно впливають на його кристалізаційну здатність (рис. 3.9 і рис. 3.10).

При збільшенні тривалості синтезу скла в кварцовому тиглі з 30 хв (рис. 3.9, б) до 120 хв (рис. 3.10, б) спостерігається зниження інтенсивності кристалізації при температурі 420°С, про що свідчить зменшення висоти екзотермічного піку. Збільшення часу варіння в корундовому тиглі з 30 хв (рис. 3.9, в) до 120 хв (рис. 3.10, в) призводить до його кристалізації при температурі 440°С тим самим зміщуючи температуру розм'якшення скла до 480°С.

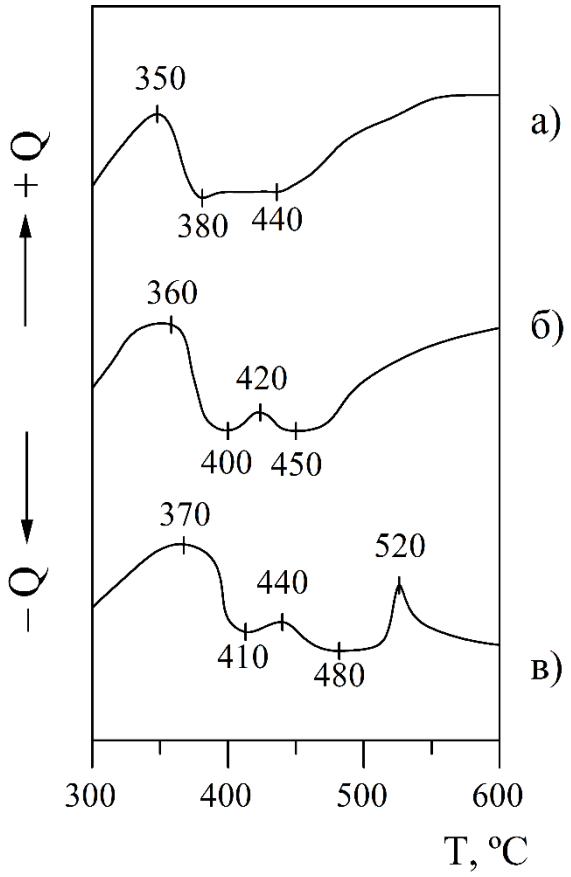


Рисунок 3.10 – Термограми порошків скла №22, синтезованого в платиновому (а), кварцовому (б) і корундовому (в) тиглях, впродовж 120 хв при температурі 850°С

Рентгенофазовий аналіз дозволив визначити основну кристалічну фазу, яка утворюється в процесі термообробки скла №22, синтезованого в керамічних тиглях. З рентгенограм (рис. 3.11) продуктів термообробки стекол, синтезованих

як в кварцовому (рис. 3.11, а), так і в корундному (рис. 3.11, б) тиглях, видно, що в процесі його кристалізації при відповідних екзоефектам температурах 420°С (рис. 3.10, б) та 440°С (рис. 3.10, в) утворюється одна кристалічна фаза – PbO (d =3,08; 2,82; 1,87). З підвищенням температури термообробки скла, отриманого в корундовому тиглі, до 520°С кількість кристалічної фази PbO зростає, про що свідчить збільшення інтенсивності дифракційних максимумів на рентгенограмі (рис. 3.11, в).

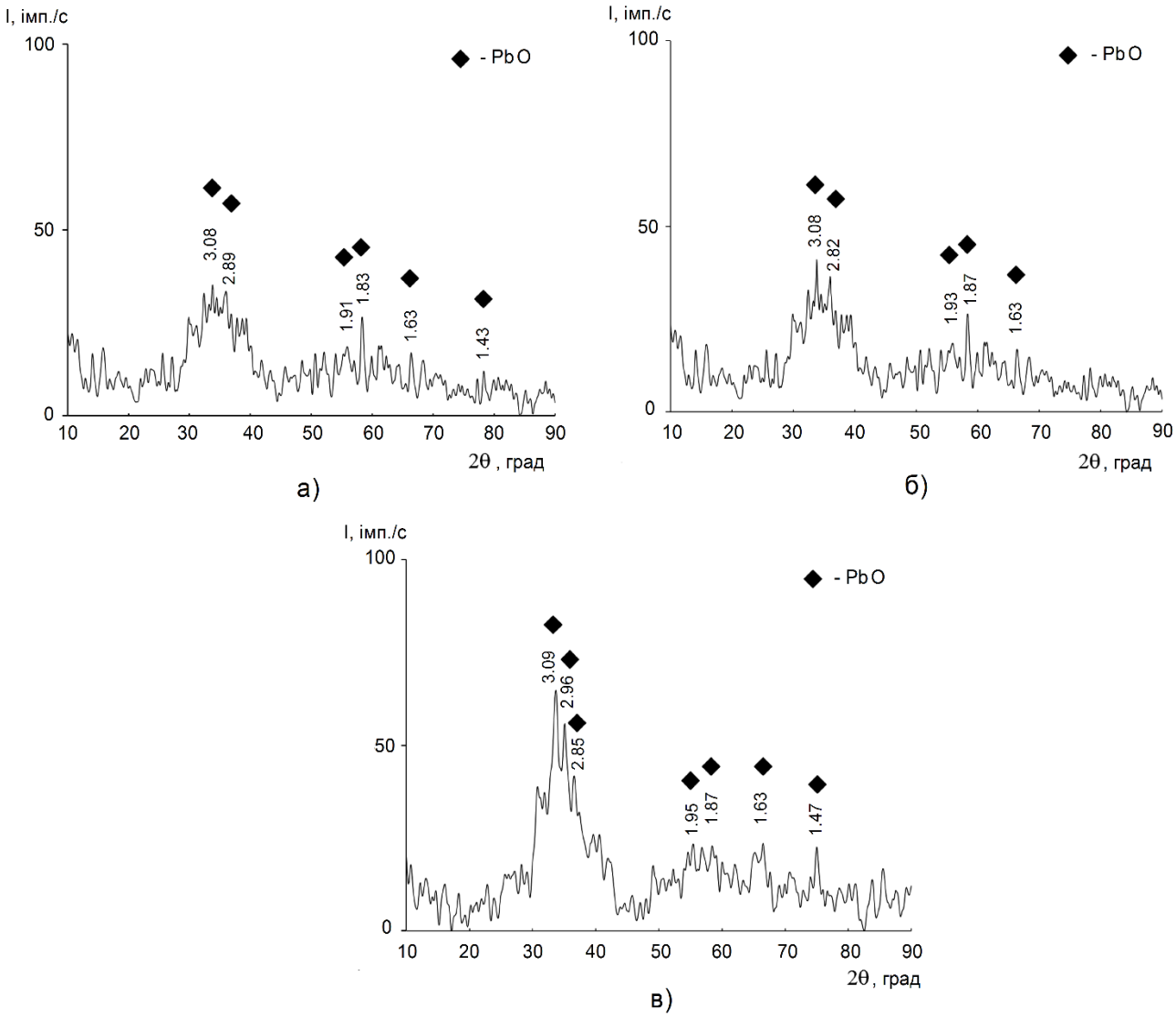


Рисунок 3.11 – Рентгенограма порошку скла після термообробки при 420ºС (а), 440ºС (б) та 520ºС (в) впродовж 1 год

а – скло зварене в кварцовому тиглі; б, в – скло зварене в корундовому тиглі

Проведені дослідження показали істотну відмінність у властивостях стекол синтезованих в тиглях з різних матеріалів. Скло синтезоване в платиновому тиглі при різних температурно-часових умовах характеризувалося стабільними фізико-хімічними характеристиками та низькою температурою розм'якшення (~ 380°C) без слідів кристалізації при термічній обробці. Варка скла в корундовому та кварцовому тиглях в однакових температурно-часових умовах призводить до зниження ТКЛР і щільності скла та збільшення його температури розм'якшення до 450–480°C внаслідок зміни хімічного складу та кристалізації скла при термічній обробці. Тому синтез і вивчення стекол з високим вмістом оксиду свинцю слід проводити в платинових тиглях, які характеризуються високою корозійною стійкістю до агресивної дії шихти та скломаси.

3.4 Висновки

В результаті проведення експериментальних досліджень встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів і фізико-хімічні властивості стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$, як основи для одержання металокерамічних спаїв з наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 30–56, ZnO 5–20, B_2O_3 15–40, SiO_2 5–25. Узагальнення залежностей основних фізико-хімічних властивостей дослідних стекол від їх хімічного складу виконано за допомогою адитивних формул. Встановлено, що найменшою в’язкістю розплавів дослідних стекол, яка оцінювалась їх текучістю при температурі 450ºC по поверхні алюмооксидної кераміки, характеризовалися стекла з найменшою кристалізаційною здатністю та стекла, які мали значення дилатометричної температури розм’якшення не більше 340°C. В результаті комплексного вивчення властивостей стекол для подальшого дослідження рекомендовані стекла №22 і №25 (складів $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та $55PbO–5ZnO–30B_2O_3–10SiO_2$).

Встановлено вплив хімічного складу і температурно-часових умов варіння стекол в платиновому, корундовому і кварцовому тиглях на фізико-хімічні властивості легкоплавких стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO. Визначено, що синтезоване в платиновому тиглі скло при різних температурно-часових умовах має стабільні фізико-хімічні характеристики та низьку температуру розм'якшення (~380°C) без слідів кристалізації після термічної обробки. Показано, що варіння скла в корундовому та кварцовому тиглях в однакових температурно-часових умовах призводить до зниження ТКЛР та щільності скла та збільшення температури розм'якшення скла до 450–480°C внаслідок зміни його хімічного складу та кристалізації скла при термічній обробці.

Матеріали досліджень, які наведені в розділі 3 опубліковані в роботах [28, 121, 125-129, 131, 132].

РОЗДІЛ 4
ЛЕГКОПЛАВКІ КОМПОЗИЦІЙНІ СКЛОПРИПОЇ З НИЗЬКИМ ТЕПЛОВИМ РОЗШИРЕННЯМ

4.1 Синтез і дослідження теплових властивостей титан(III) оксиду

Як показали результати попередніх досліджень легкоплавке скло в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ характеризується високим значенням температурного коефіцієнта лінійного розширення в межах $(78–117)\cdot10^{-7}$ K^{-1}, що не дозволяє отримувати узгоджені спаї з матеріалами, які мають менші значення ТКЛР (кераміка ВК–94, сплави 29НК, 42Н та інші).

Для зниження значення ТКЛР легкоплавких склоприпоїв до складу порошкових композицій на їх основі вводять кристалічні речовини з низьким позитивним або від'ємним значенням ТКЛР. У зв'язку з цим метою даного етапу досліджень було отримання титан(III) оксиду, як можливого компонента порошкових композицій для спаювання, та дослідження його теплових властивостей.

У роботі Ti_2O_3 був отриманий відновленням титан(IV) оксиду металевим титаном [43]. Суміш порошків (композиція) титан(IV) оксиду та металевого титану змішували в кількостях, які відповідають наступній реакції:

$$3TiO_2 + Ti \rightarrow 2Ti_2O_3$$

Композицію отримували зволоженням суміші зазначених порошків 3% розчином полівінілового спирту з подальшим усередненням її у фарфоровій ступці. Далі методом напівсухого пресування формували зразки для подальшої їх термічної обробки. Зразки пресували в дві стадії на гідравлічному пресі ПСУ-10, максимальний тиск пресування становив 50 МПа. Для надання сформованим зразкам міцності та видалення тимчасової технологічної зв'язки їх попередньо випалювали в лабораторній муфельній печі при температурі 550ºС впродовж 1 год.

Зразки розміщували у вакуумній печі СШВЛ-01, в якій вакууму (~10^{-5} мм рт.ст.) досягали за допомогою форвакуумного та дифузійного насосів, а потім нагрівали їх до 1450ºС і витримували при цій температурі впродовж 1 год. Отриманий спек мав насичений темно-фіолетовий колір, притаманний Ti_2O_3 [135, 136].

Згідно з даними рентгенофазового аналізу (рис. 4.1) в синтезованому матеріалі, основною кристалічною фазою є Ti_2O_3, проте крім цієї фази в невеликій кількості присутня також фаза Ti_3O_5. Наявність домішки Ti_3O_5 у складі спеченної композиції може бути обумовлено недостатньо високою температурою спікання та малим періодом термічної обробки при даній температурі. Згідно даних літератури [135] для повного відновлення TiO_2 до Ti_2O_3 незалежно від часу витримки, температура спікання повинна бути не нижче 1550ºС.

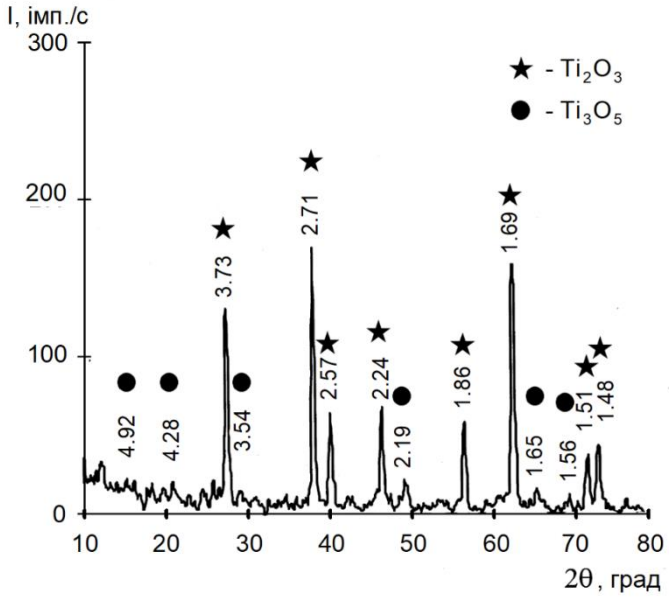


Рисунок 4.1 – Рентгенограма порошку Ti_2O_3

Результати дериватографічних досліджень порошку Ti_2O_3 представлені на рис. 4.2.

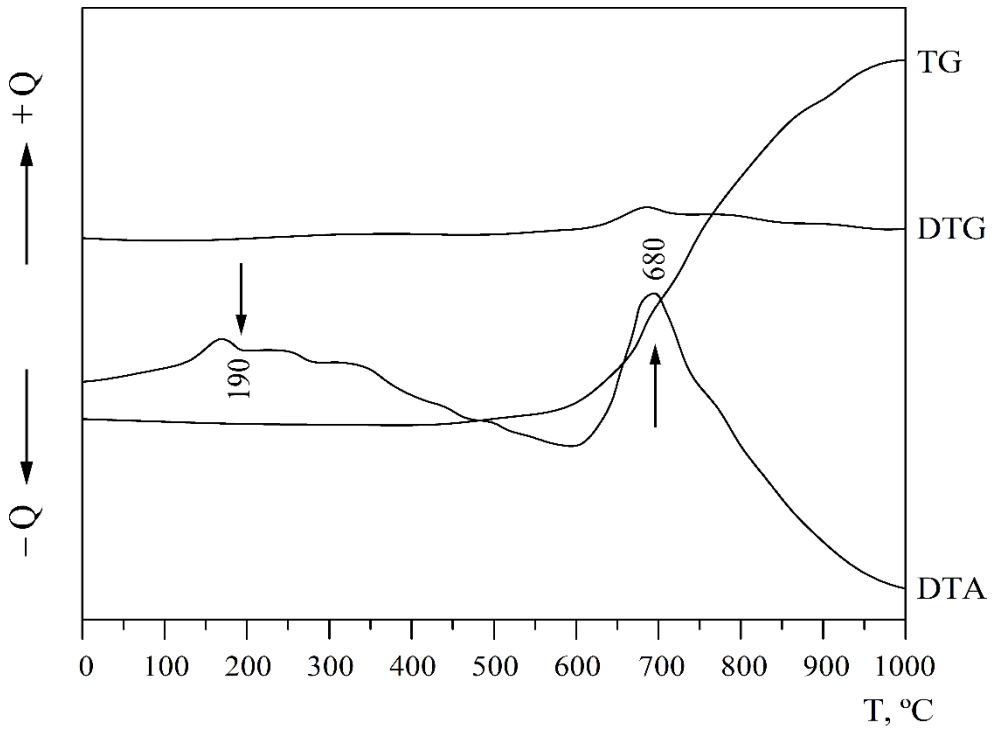


Рисунок 4.2 – Диференційно-термічні дослідження порошку Ti_2O_3

Невеликий ендоефект при температурі 190ºC обумовлений можливим модифікаційним перетвореннями α-Ti_2O_3↔β-Ti_2O_3 [135, 136]. Екзотермічний ефект, який спостерігається в температурному інтервалі 600–1000ºC, характеризується максимумом при температурі 680ºC і супроводжується приростом маси зразка. Дані TG і DTG показують, що приріст маси починається при температурі понад 620ºC і при температурі 1000ºC досягає 10,9 мас.%.

Рентгенофазовий аналіз порошку, термообробленого при 680-700ºC (рис. 4.3) показав, що він складається в основному з рутилу, а приріст маси дослідних зразків пов'язаний з окисленням Ti_2O_3 до TiO_2, яке найбільш інтенсивно протікає при температурі 680ºC.

Отже, порошок титан(III) оксиду при нагріванні до 600–620ºC є досить стійким до окислення. У той же час, після додаткової термічної обробки дослідних спеків в інтервалі температур 350–620°C візуально встановлено зміну їх забарвлення від темно-фіолетового до насиченого синього кольору. За даними авторів робіт [137, 138], це може бути викликано утворенням на

поверхні дослідних спеків сполуки Ti_3O_5, як проміжного продукту реакції окислення Ti_2O_3 до TiO_2.

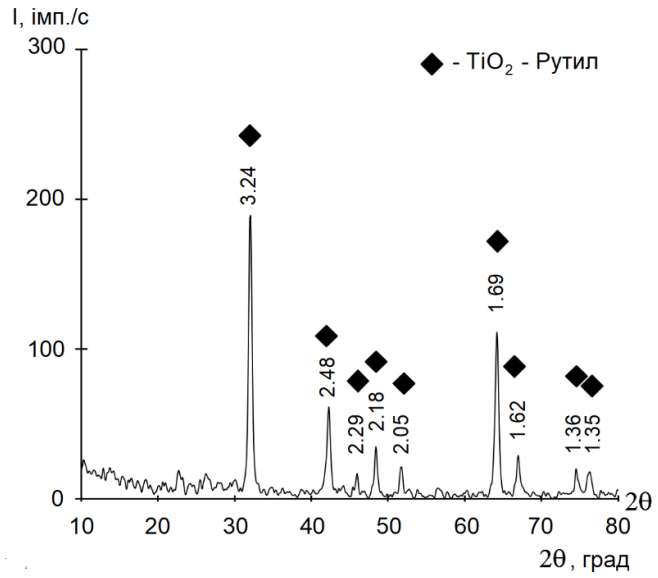


Рисунок 4.3 – Рентгенограма порошку Ti_2O_3 нагрітого до 700°С

Дилатометричні дослідження в температурному інтервалі від 20 до 520°С показали, що отриманий спечений зразок Ti_2O_3 на відміну від більшості склоподібних і керамічних матеріалів при нагріванні до 400-425°С не розширюється, а стискається (рис. 4.4). При цьому необхідно зазначити, що зміни відносних лінійних розмірів дослідного зразка, як при нагріванні, так і при охолодженні описуються S-подібною кривою.

Результати розрахунку значень ТКЛР, які отримані з використанням зазначеної кривої, наведені в табл. 4.1.

З даних табл. 4.1 видно, що значення ТКЛР при нагріванні спека до температури 425°С є від'ємним і в температурному інтервалі 125-225°С має найбільше значення. Такий зворотній процес стиску та розширення отриманого матеріалу, мабуть, пов'язано з імовірним модифікаційним перетворенням α-$Ti_2O_3 \leftrightarrow \beta$-$Ti_2O_3$ при температурі 180°С і подальшим поверхневим окисленням $Ti_2O_3 \rightarrow Ti_3O_5$ понад 350°С, що підтверджується зміною ходу дилатометричної і диференційно-термічної кривих при цій температурі, а також зміною забарвлення зразка з темно-фіолетового до насиченого синього кольору.

Таблиця 4.1 – Середні значення ТКЛР спеченого Ti_2O_3 в різних температурних інтервалах

№ п/п	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	Температурний інтервал, °С
1	-65	20 - 125
2	-340	125 - 225
3	-93	225 - 325
4	-1	325 - 425
5	57	425 - 520

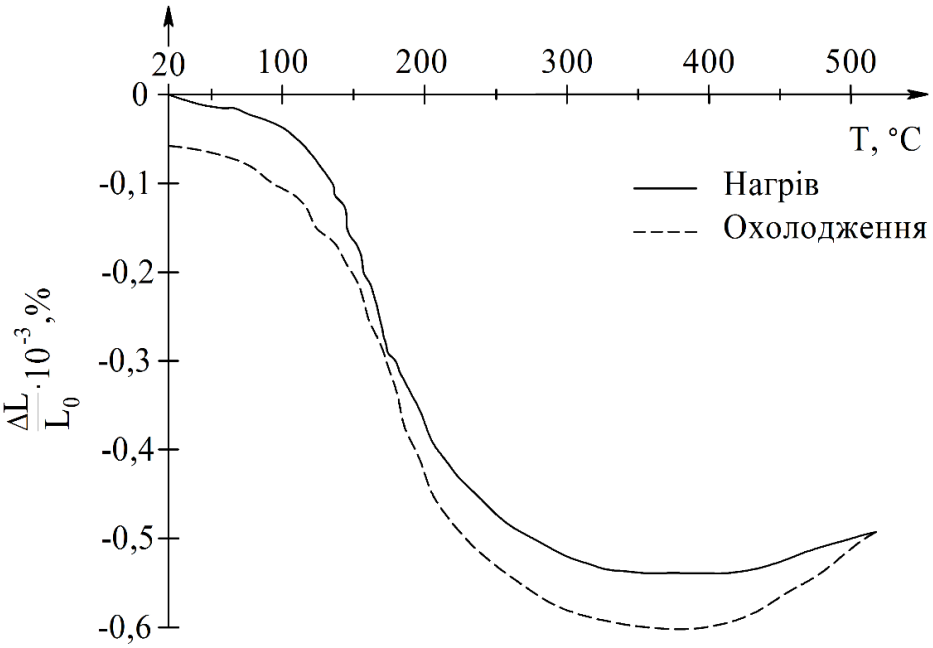


Рисунок 4.4 – Вплив температури на зміну відносних лінійних розмірів спеченого зразка Ti_2O_3

Результати досліджень показали, що дослідний титан(III) оксид, характеризується від'ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 20-425ºС і є стійким до окислення при нагріванні до температури 620ºС, внаслідок чого він може бути використаний в якості добавки регулюючої теплове розширенням композиційних склоприпоїв на основі легкоплавкого скла.

4.2 Умови синтезу кристалічного наповнювача титанату свинцю

Титанат свинцю широко застосовується в якості кристалічного наповнювача композитів або кристалічної фази, яка викристалізовується зі скла

(у випадку ситалів) з метою зниження їх коефіцієнту лінійного розширення [46-53].

Умови синтезу титанату свинцю істотно впливають на його властивості, що природно зв'язати зі змінами структури $PbTiO_3$. В залежності від структури (тетрагональна чи кубічна), коефіцієнт об’ємного розширення $PbTiO_3$ може змінюватись від від’ємного ($-199 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}) до позитивного ($39 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}) значення. За нормальних умов, $PbTiO_3$ має тетрагональну структуру. Вище точки Кюрі (490°C), тетрагональний $PbTiO_3$ переходить в кубічну структуру, яка характеризується позитивним значенням ТКЛР [42].

У роботі титанат свинцю був отриманий твердофазним спіканням порошків титан(IV) оксиду та свинець(II) оксиду в кількостях, які відповідають наступній реакції:

$$PbO + TiO_2 \rightarrow PbTiO_3$$

Суміш порошків діоксиду титану та свинцевого глету змішували в кульовому млині впродовж 60 хв. Отриману шихту випалювали в корундових тиглях в електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами при температурі 850ºC впродовж 45 год [139].

Згідно даним рентгенофазового аналізу (рис. 4.5) в отриманому матеріалі, єдиною кристалічною фазою є $PbTiO_3$.

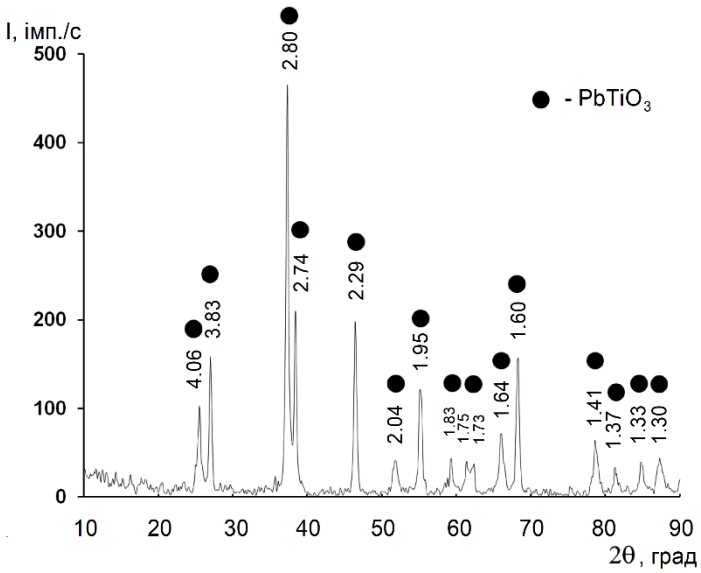


Рисунок 4.5 – Рентгенограма порошку $PbTiO_3$

Результати дериватографічних досліджень порошку $PbTiO_3$ представлені на рис. 4.6.

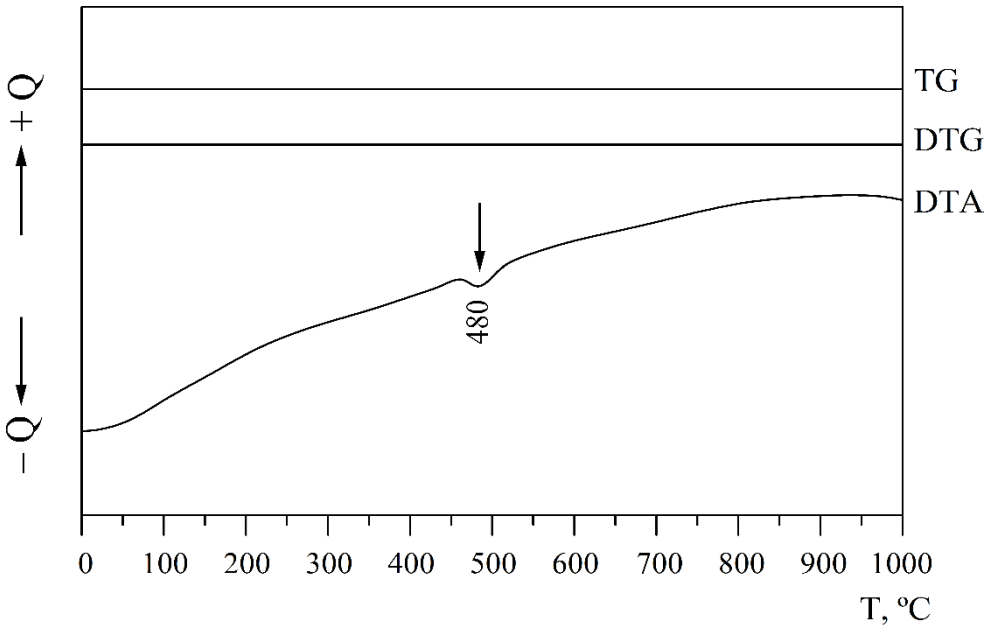


Рисунок 4.6 – Диференційно-термічні дослідження порошку $PbTiO_3$

Хід кривої DTA показує, що при нагріванні порошку $PbTiO_3$ до температури 1000ºС в ньому протікає одна ендотермічна реакція при температурі 480ºС, яка пов'язана з його структурним фазовим переходом в кубічну фазу [42].

Дилатометричні дослідження в температурному інтервалі від 0 до 600°С показали, що дослідний зразок $PbTiO_3$ на відміну від Ti_2O_3 при нагріванні до 170°С розширюється, а не стискається (рис. 4.7).

При цьому необхідно зазначити, що зміни відносних лінійних розмірів дослідного зразка титанату свинцю, як і у випадку титан(III) оксиду, при нагріванні описуються S-подібною кривою.

Розрахунок значень ТКЛР наведених в табл. 4.2 проведено в температурних інтервалах, які характеризуються різкою зміною ходу температурної кривої лінійного розширення зразка $PbTiO_3$.

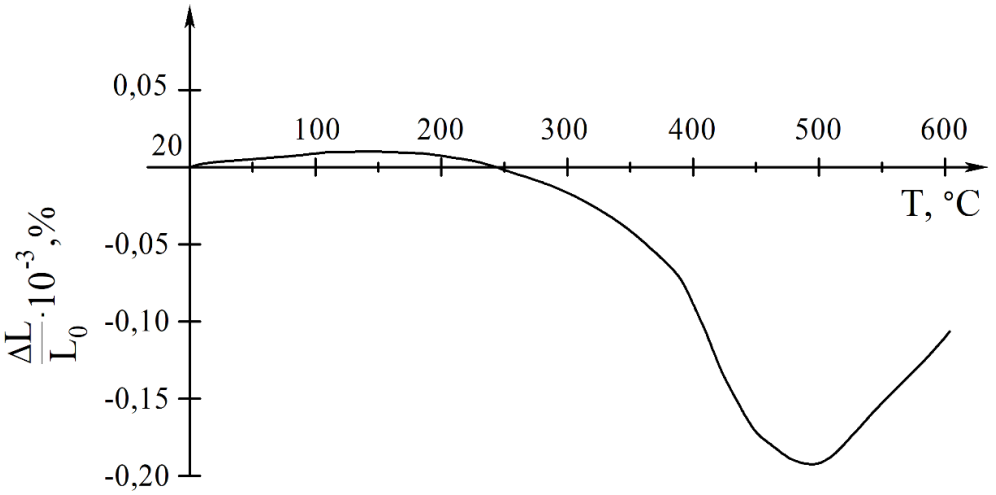


Рисунок 4.7 – Вплив температури на зміну відносних лінійних розмірів спеченого зразка $PbTiO_3$

Таблиця 4.2 – Середні значення ТКЛР спеченого $PbTiO_3$ в різних температурних інтервалах

№ п/п	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}	Температурний інтервал, °С
1	10	20 - 170
2	-43	170 - 390
3	-79	390 - 490
4	59	490 - 600

Результати досліджень показали, що титанат свинцю характеризується низьким позитивним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–170ºС і від'ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 170–490ºС, внаслідок чого він також може використовуватись в якості добавки, регулюючої теплове розширенням порошкових композицій для спаювання.

4.3 Дослідження властивостей легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю

Для отримання при температурі ≤450ºС узгоджених за ТКЛР спаїв корундової кераміки (ВК–94, ВК–95) з різними сплавами (29НК, 42Н та

іншими), як правило, використовують порошкові композиційні суміші легкоплавкого скла з кристалічними речовинами, які відрізняються низькими значеннями ТКЛР. До таких речовин можна віднести $PbTiO_3$ і Ti_2O_3, які в інтервалі температур 20–200ºС мають відповідно середні значення ТКЛР: $-10\cdot10^{-7}$ K^{-1} і $-194\cdot10^{-7}$ K^{-1}.

У зв'язку з цим метою даного етапу було дослідити можливість отримання легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі порошкових композицій легкоплавкого скла №25 складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю для з'єднання при температурі до 450ºС конструкційних матеріалів з низькими значеннями ТКЛР ($(50–65)\cdot10^{-7}$ K^{-1}).

Для виготовлення композиційних склоприпоїв, склади яких наведено в табл. 4.3, використовували попередньо подрібнене в планетарному млині до питомої поверхні ~ 2500 $см^2/г$ легкоплавке скло №25. Кристалічні компоненти композиційних склоприпоїв титан(III) оксид і титанат свинцю, також були подрібнені до питомої поверхні 1500 – 2000 $см^2/г$.

Таблиця 4.3 – Склад і властивості композиційних склоприпоїв

№ п/п	Вміст компонентів, мас.%			Властивості склоприпоїв			
	Скло	Ti_2O_3	$PbTiO_3$	ТКЛР, $\alpha_{20-200}\cdot10^7$, K^{-1}	t_d,ºС	lgρ (150ºС), Ом·см	Текучість, L, мм
1	100	–	–	105	300	11,1	8,8
2	95	5	–	71	310	11,7	8,7
3	92	8	–	50	310	11,5	8,5
4	90	10	–	36	310	11,1	8,4
5	87	13	–	29	320	10,9	8,2
6	85	15	–	26	325	10,7	8,0
7	82	18	–	19	325	10,4	7,6
8	80	20	–	1	325	10,2	7,2
9	90	–	10	95	315	11,7	9,0
10	80	–	20	80	320	11,6	8,5
11	70	–	30	76	320	11,5	8,2
12	60	–	40	69	325	11,5	7,6
13	50	–	50	53	325	11,5	6,9

Термографічні дослідження (рис. 4.8) порошкових композицій показали, що температура склування (t_g) вихідного скла та композицій на його основі дорівнює ~ 300°С. Значення t_g склоприпоїв в середньому на 15-30ºС нижче їх дилатометричної температури початку розм'якшення (t_d).

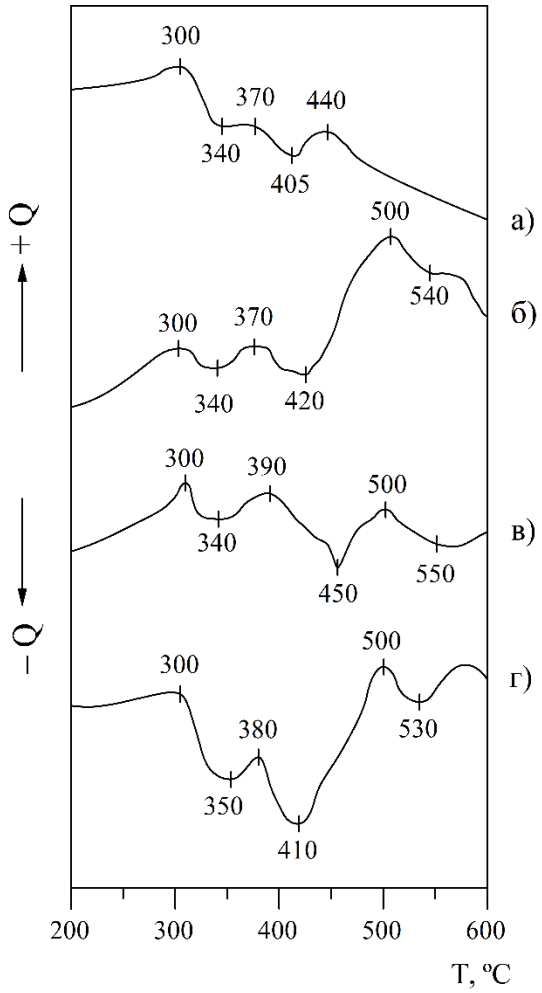


Рисунок 4.8 – Термограми порошків: а) вихідного скла; б) склоприпою з 30 мас.% $PbTiO_3$, в) склоприпою з 50 мас.% $PbTiO_3$; г) склоприпою з 20 мас.% Ti_2O_3

Нагрівання порошку скла вище температури t_d викликає його спікання (335-370ºС) і при температурі вище 405ºС кристалізацію (екзотермічний ефект з максимумом при 440ºС), що підтверджується даними РФА (рис. 4.9). Незначної інтенсивності дифракційні максимуми на рентгенограмі, відносяться до оксидів свинцю PbO і PbO_2.

Нагрівання порошкових композицій вихідного скла з наповнювачами Ti_2O_3 (рис. 4.8, г) та $PbTiO_3$ (рис. 4.8, б і 4.8, в) вище температури t_d викликає їх спікання в інтервалі температур 335–390ºС. Введення до складу порошкової композиції зазначених добавок також сприяє зсуву інтервалу кристалізації скла в область більш високих температур (450–530ºС). Враховуючи, що кристалізація скла, як правило, знижує розтікання розплаву скла по поверхні кераміки, то можна припустити, що найбільш прийнятною температурою отримання спаїв на основі дослідного скла є температура 420–450ºС.

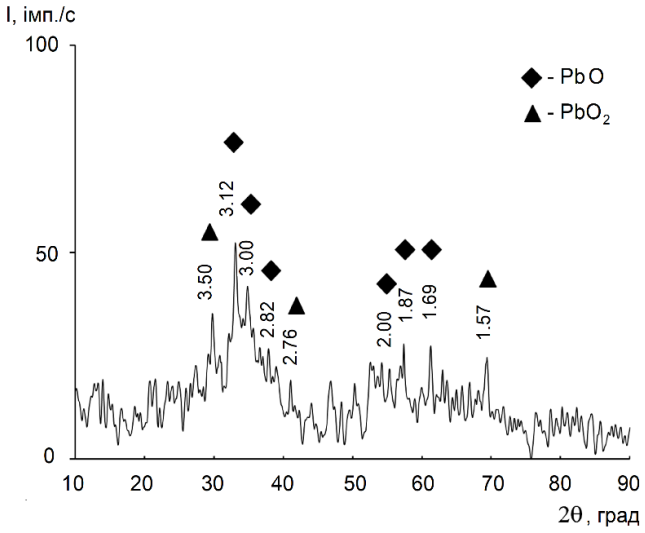


Рисунок 4.9 – Рентгенограма порошку вихідного скла після термообробки при 440ºС впродовж 1 год

Утворення за вказаної температури можливих продуктів хімічної взаємодії між розплавом скла та кристалічними наповнювачами оцінювали за даними РФА (рис. 4.10) та ІЧ-спектроскопії (рис. 4.11). Як видно з даних рис. 4.10, кристалофазовий склад дослідних склоприпоїв складається тільки з кристалічних речовин, які входять до складу порошкових композицій, тобто титанату свинцю та титан(III) оксиду. При цьому необхідно відзначити низьку інтенсивність дифракційних максимумів на рентгенограмі склоприпою №8 який містить 20 мас.% Ti_2O_3 (рис. 4.10, в), що дозволяє припустити про часткове розчинення титан(III) оксиду в розплаві скла.

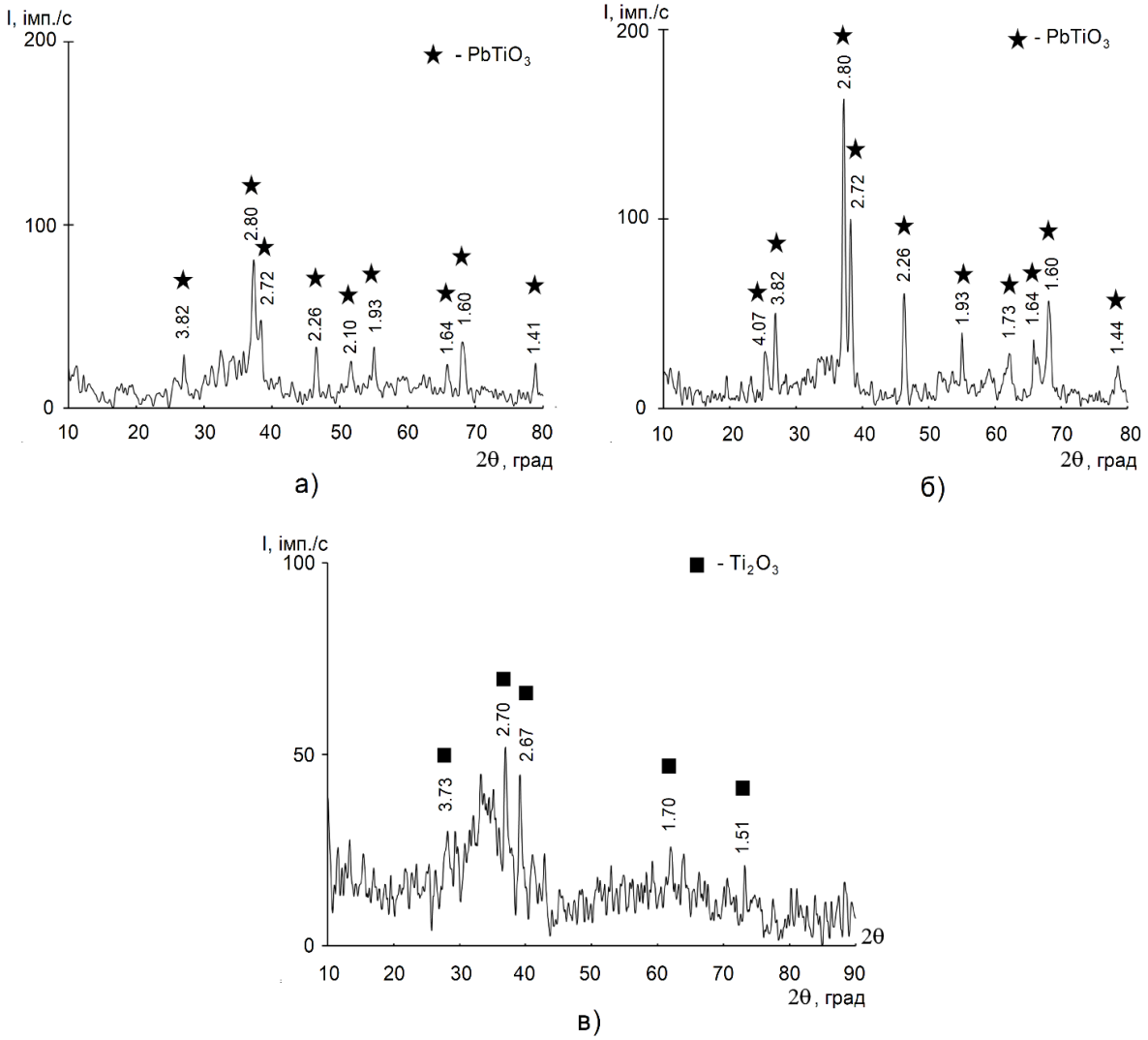


Рисунок 4.10 – Рентгенограми склоприпоїв на основі порошкових композицій з вмістом: а) 30 мас.% $PbTiO_3$; б) 50 мас.% $PbTiO_3$; в) 20 мас.% Ti_2O_3

Дані спектрів поглинання інфрачервоних променів (рис. 4.11) дозволяють оцінити зміни в будові аніонного каркаса вихідного скла (рис. 4.11, а) при взаємодії його розплаву з кристалічним титан(III) оксидом (рис. 4.11, б, в).

Часткове розчинення титан(III) оксиду в розплаві скла (рис. 4.11, б) призводить до зменшення загальної інтенсивності смуг в області 1300–1500 $см^{-1}$ і їх зсув ближче до 1200 $см^{-1}$, що ймовірно пов'язано з валентними коливаннями борокисневих зв'язків в групах $[BO_3]$ і $[BO_4]$. Наявність смуги поглинання з максимумом 1083 $см^{-1}$ свідчить про збільшення груп $[BO_4]$ внаслідок переходу $[BO_3]$ в $[BO_4]$.

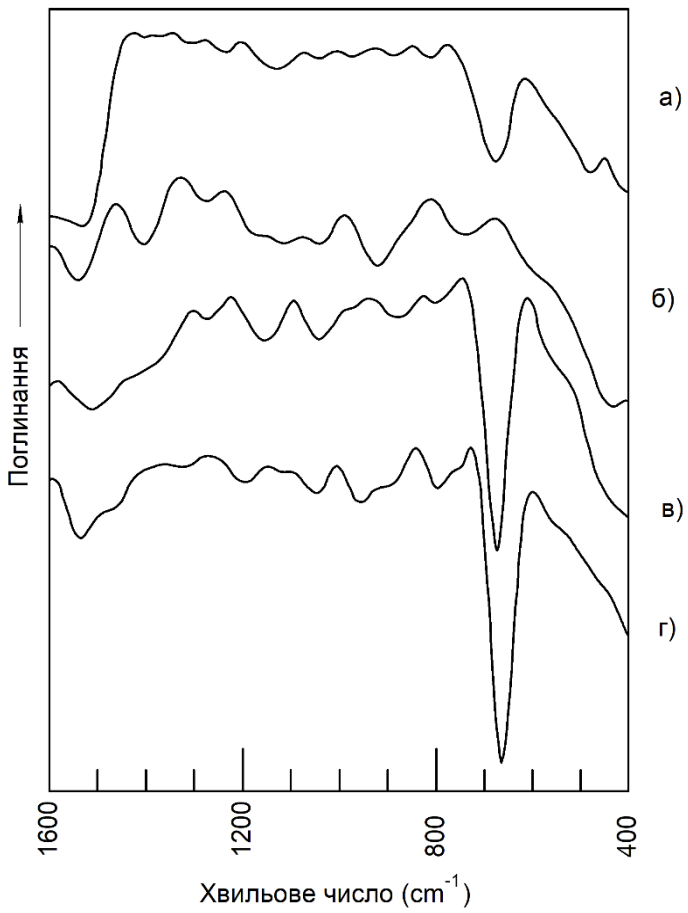


Рисунок 4.11 – ІЧ-спектри поглинання: а) вихідного скла; б) склоприпою з 10 мас.% Ti_2O_3; в) склоприпою з 20 мас.% Ti_2O_3; г) титан(III) оксиду

Поява нового піку поглинання з максимумом 742 $см^{-1}$, характерного для коливання зв'язків Ti-O в групах $[TiO_4]$, свідчить про часткове розчинення кристалічного наповнювача в розплаві вихідного скла. Отже, часткове розчинення Ti_2O_3 в розплаві скла сприяє зміцненню структурного каркаса вихідного скла внаслідок утворення тетраедрів $[BO_4]$ і $[TiO_4]$ [146-149].

В ІЧ-спектрах склоприпою (рис. 4.11, в), який містить 20 мас.% Ti_2O_3 простежується наявність інтенсивної смуг поглинання в області 550-650 $см^{-1}$, обумовленої переважно деформаційними коливання зв'язків Ti–O в групах $[TiO_6]$ [147, 148]. Наявність цих груп також характерна для кристалічного титан(III) оксиду (рис. 4.11, г).

Таким чином, з огляду на дані РФА та ІЧ-спектроскопії, дослідні склоприпої можна розглядати як композиційні матеріали, властивості яких

знаходяться в адитивній залежності від вмісту в їх складі склоподібної і кристалічної фази, і оцінюються середньозваженими значеннями.

Результати експериментальних досліджень властивостей склоприпоїв показують, що введення до їх складу кристалічних наповнювачів титанату свинцю або титан(III) оксиду сприяє значному зниженню значень ТКЛР і текучості дослідних припоїв (табл. 4.3).

При цьому встановлено, що експериментальні значення ТКЛР склоприпоїв в залежність від вмісту в їх складі титанату свинцю досить точно апроксимуються рівнянням прямої (рис. 4.12, пряма 1). Крім того, ці значення є рівними розрахунковим величинам, які отримані зі значень ТКЛР вихідного скла та титанату свинцю (рис. 4.12, пряма 2). Отже, можна зробити висновок, що значення ТКЛР склоприпоїв з наповнювачем $PbTiO_3$, знаходяться в адитивній залежності від вмісту в їх складі склоподібної і кристалічної фази. Це є непрямим підтвердженням того, що при температурах спікання порошкової композиції між розплавом скла та кристалами титанату свинцю відсутня хімічна взаємодія.

Навпаки, при спіканні склоприпоїв, які містять в якості наповнювач титан(III) оксид, відбувається часткове його розчинення в розплаві скла. Внаслідок цього фактичний вміст кристалічного Ti_2O_3 в зазначених склоприпоях значно менше, ніж у вихідній порошковій композиції. Тому залежність експериментальних значень ТКЛР (рис. 4.12, пряма 4) склоприпоїв від вмісту Ti_2O_3 відрізняється значним відхиленням від даних рохрахованих за правилом адитивності (рис. 4.12, пряма 3). Для цих склоприпоїв експериментальні значення ТКЛР можуть бути рівні середньозваженим розрахунковим значенням лише в тому випадку, якщо розрахунок ТКЛР здійснювати за адитивною формулою з подвоєним вмістом Ti_2O_3. Дані рис. 4.12 показують, що пряма 5, яка отримана відповідно до такої формули, досить точно апроксимує залежність експериментальних значень ТКЛР склоприпоїв від вмісту Ti_2O_3 (до 20 мас.%) у складі порошкової композиції.

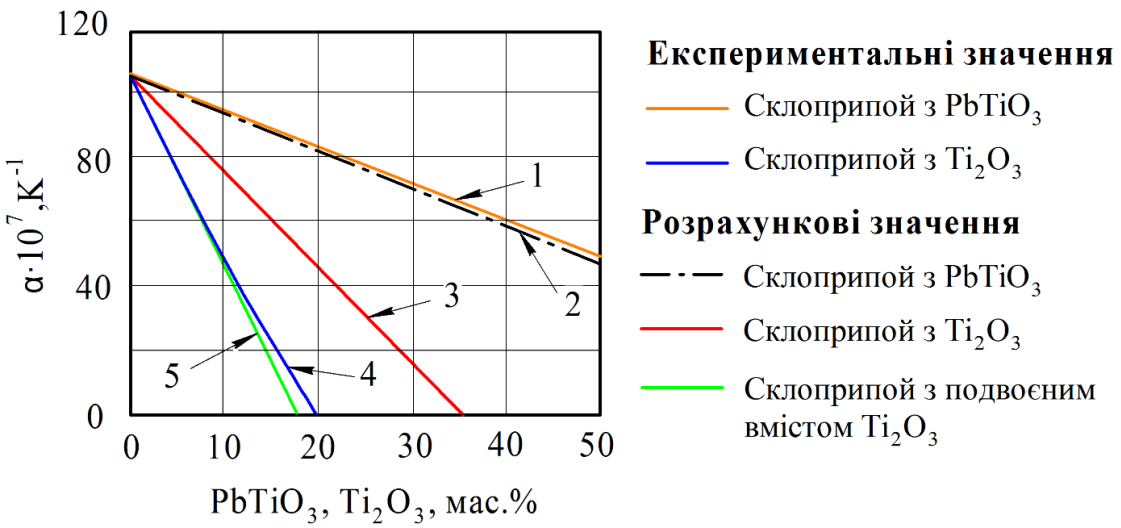


Рисунок 4.12 – ТКЛР склоприпоїв в залежності від вмісту в порошкових композиціях $PbTiO_3$ (1, 2) і Ti_2O_3 (3, 4, 5)

Встановлено, що для отримання погодженого за ТКЛР ($(50\text{-}65)\cdot10^{-7}$ K^{-1}) металокерамічного спаю необхідно до складу порошкової композиції ввести значно меншу кількість Ti_2O_3 (5-8 мас.%), ніж $PbTiO_3$ (40-50 мас.%). Крім того, необхідно відзначити, що наповнювач Ti_2O_3 в зазначеній кількості в порівнянні з наповнювачем $PbTiO_3$ викликає незначне зниження текучості склоприпою по поверхні кераміки (рис. 4.13). Це також, як і у випадку з ТКЛР, пов'язане з частковим розчиненням титан(III) оксиду в розплаві скла.

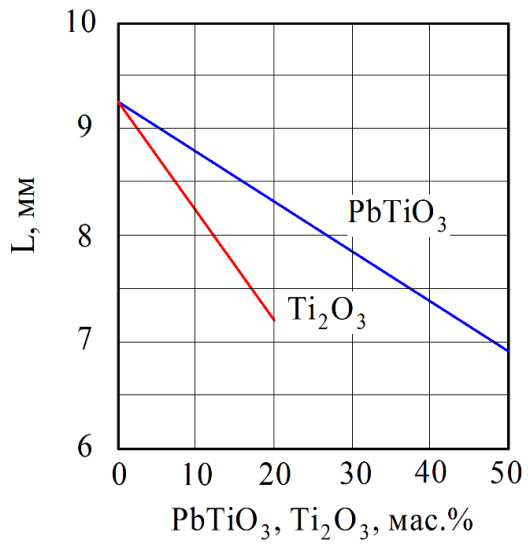


Рисунок 4.13 – Текучість склоприпоїв в залежності від вмісту в порошкових композиціях $PbTiO_3$ і Ti_2O_3

Якщо припустити, що після термообробки порошкової композиції в склоприпоях залишається 40-50 мас.% Ti_2O_3, від введеної вихідної кількості, то текучість склоприпоїв, які містять $PbTiO_3$, буде порівняна з текучістю склоприпоїв, отриманих з порошкових композицій з подвоєним вмістом титан(III) оксиду. Отже, текучість дослідних склоприпоїв визначається, перш за все, складом залишкової склофази та не залежить від виду кристалічного наповнювача.

4.4 Висновки

На основі проведених теоретичних та експериментальних досліджень встановлено, що зразки титан(III) оксиду, які отримані випалом однорідної суміші порошків титан(IV) оксиду та металевого титану в атмосфері високого вакууму при температурі 1450ºС, характеризуються від'ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–425ºС. При цьому визначено, що порошок титан(III) оксиду, є досить стійким до окислення при нагріванні його до 620ºС, при більш високій температурі спостерігається інтенсивне окислення Ti_2O_3 до TiO_2. При термічній обробці дослідних зразків в інтервалі температур 350–620°С, візуально встановлено зміна їх забарвлення від темно-фіолетового до насиченого синього кольору.

Показано можливість отримання при температурі ≤450ºС металокерамічних спаїв між конструкційними матеріалами з низькими значеннями ТКЛР ($(50–65)\cdot10^{-7}$ K^{-1}) з порошкових композицій на основі легкоплавкого скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю. Встановлено, що ведення до складу порошкової композиції на основі легкоплавкого скла в якості наповнювача Ti_2O_3 дозволяє знизити ТКЛР склоприпою від $105\cdot10^{-7}$ K^{-1} до $1\cdot10^{-7}$ K^{-1}, а при введенні в якості наповнювача $PbTiO_3$ – до $53\cdot10^{-7}$ K^{-1} при однакових температурах спаювання. За даними РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено, що при спіканні порошкових композицій відбувається часткове розчинення

титан(III) оксиду в розплаві скла, а також відсутність хімічної взаємодії між розплавом скла та титанатом свинцю. Зазначено, що найбільш перспективним компонентом порошкової композиції на основі легкоплавкого скла є титан(III) оксид, невелика добавка якого (5–8 мас.%) забезпечує найбільшу текучість склоприпою та отримання погодженого за ТКЛР металокерамічного спаю алюмооксидної кераміки ВК–94 зі сплавом "ковар" при температурі 420ºС.

Матеріали досліджень, які наведені в розділі 4 опубліковані в роботах [43, 140-145].

РОЗДІЛ 5
БЕЗБАРВНЕ ОПТИЧНЕ СКЛО З ПІДВИЩЕНИМ ПРОПУСКАННЯМ В ОБЛАСТІ СПЕКТРА ВІД 2,7 ДО 5,5 мкм

5.1 Розробка математичних моделей для розрахунку оптичних сталих стекол в базовій оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$

Створення нових складів стекол із заданими значеннями оптичних сталих, таких як показник заломлення n_d, середня дисперсія (n_F-n_C) і коефіцієнт дисперсії $\nu_d=(n_d-1)/(n_F-n_C)$, проводять, як правило, дослідно-експериментальним шляхом. Цей шлях вимагає значних матеріальних витрат, які можна зменшити за рахунок використання розрахункових методів попередньої оцінки зазначених властивостей. Однак для оптичних стекол з високим вмістом PbO, до складу яких в значній кількості також можуть входити GeO_2, La_2O_3, Ga_2O_3, Bi_2O_3, TeO_2, CdO та інші оксиди, відомі методи розрахунку n_d, (n_F-n_C) і ν_d не придатні [70, 150, 151].

Тому метою наступного етапу роботи було для стекол у базовій оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ розробити математичні моделі для розрахунку в залежності від їх складу оптичних сталих, таких як показник заломлення n_d, середня дисперсія (n_F-n_C) і коефіцієнт дисперсії ν_d [151-153].

Розробку математичних моделей проводили методом множинної кореляції [122-124]. Для опису залежностей між властивостями і складами багатокомпонентних стекол використовували рівняння регресії такого вигляду:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^{n} b_i x_i \tag{5.1}$$

де $\hat{y}$ – розрахункове значення властивості скла;

b_i – коефіцієнти регресії;

x_i – вміст компонентів у склі, мол. %.

Значення коефіцієнтів регресії оцінювали методом найменших квадратів [124] на основі трьох експериментальних вибірок складів стекол з відомими значеннями оптичних сталих n_d, (n_F-n_C) і ν_d, які були складено з використанням електронної бази даних SciGlass [23].

Точність апроксимації рівнянням регресії (5.1) експериментальних значень оптичних сталих оцінювали порівнянням залишкових дисперсій $S^2_{зал}$ (3.5) з дисперсіями відносно середніх значень S^2_y (3.3). Чим більше значення S^2_y перевищує значення $S^2_{зал}$, тим точніше рівняння регресії апроксимує експериментальні дані.

Результати статистичного аналізу вихідних експериментальних вибірок, а також межі вмісту компонентів у склі наведені в табл. 5.1 і 5.2.

Таблиця 5.1 – Коефіцієнти регресії і їх середньоквадратичні відхилення для розрахунку оптичних сталих стекол за рівнянням (5.1)

№ п/п	Оксид	Показник заломлення, $n_i \cdot 10^2$	Середня дисперсія, $\Delta n_i \cdot 10^3$	Коефіцієнт дисперсії, $\nu_i \cdot 10^2$	Межі вмісту компонентів, мол.%
1	Al_2O_3	1,514 ± 0,019	3321 ± 306	61,6 ± 1,1	0-20
2	B_2O_3	1,411 ± 0,004	-1623 ± 84	50,2 ± 0,3	0-60
3	BaO	1,857 ± 0,035	4724 ± 322	52,8 ± 1,3	0-20
4	Bi_2O_3	3,165 ± 0,064	22006 ± 2134	-40,1 ± 7,6	0-10 (5*)
5	CdO	2,105 ± 0,040	4656 ± 500	14,4 ± 1,9	0-20
6	Ga_2O_3	1,631 ± 0,025	1735 ± 336	36,1 ± 1,4	0-20
7	GeO_2	1,665 ± 0,004	1095 ± 78	35,1 ± 0,3	0-70
8	K_2O	1,285 ± 0,035	-1879 ± 732	59,4 ± 2,9	0-10
9	La_2O_3	2,525 ± 0,068	2552 ± 762	26,5 ± 3,1	0-12
10	Li_2O	1,853 ± 0,063	5069 ± 755	23,3 ± 3,3	0-10
11	Na_2O	1,607± 0,032	1436 ± 483	24,7 ± 2,0	0-10
12	PbO	2,365 ± 0,003	9507 ± 66	0,7 ± 0,2	10-85 (70*)
13	SiO_2	1,437 ± 0,003	-1174 ± 60	42,3 ± 0,2	0-60
14	SrO	1,872 ± 0,212	4672 ± 917	30,9 ± 6,9	0-6
15	TeO_2	1,901 ± 0,048	6413 ± 852	15,9 ± 3,4	0-10
16	TiO_2	2,389 ± 0,037	11484 ± 543	-11,4 ± 2,2	0-10
17	ZnO	1,941 ± 0,017	3246 ± 227	30,8 ± 1,0	0-20
18	ZrO_2	2,243 ± 0,072	5270 ± 821	32,6 ± 3,9	0-9

* Межі вмісту компонентів для розрахунку (n_F-n_C) і ν_d

Необхідно при цьому зазначити, що стекла, які увійшли в експериментальну вибірку, відрізняються високими середніми значеннями показника заломлення (n_d = 1,848 ± 0,12) в поєднанні з низькими значеннями коефіцієнта дисперсії (ν_d = 25,6 ± 5,9). Відповідно до діаграми Аббе оптичне скло з таким поєднанням n_d і ν_d може бути віднесено до класу важких флінтів (ТФ), надважких флінтів (СТФ) або важких баритових флінтів (ТБФ) [74].

Таблиця 5.2 – Числові характеристики експериментальних вибірок

№ п/п	Найменування оптичних сталих	Обсяг вибірки, n	Інтервал значень оптичних сталих	Вибіркове середнє значення, $\bar{y}$	Середньо-квадратичне відхилення, S_y
1	Показник заломлення, n_d	861	1,540 – 2,249	1,848	0,126
2	Середня дисперсія, $(n_F - n_C)$	375	$(130 – 636) \cdot 10^{-4}$	$334 \cdot 10^{-4}$	$97 \cdot 10^{-4}$
3	Коефіцієнт дисперсії, ν_d	394	14 - 46	25,61	5,88

Значення коефіцієнтів регресії в рівняннях (5.1) для розрахунку оптичних сталих стекол в залежності від їх складу наведені в табл. 5.1. З даних табл. 5.3 видно, що розроблені рівняння адекватно описують експериментальні дані та дозволяють з досить високою точністю розраховувати оптичні сталі n_d, (n_F-n_C) і ν_d для стекол у зазначених межах вмісту компонентів.

Таблиця 5.3 – Результати статистичного аналізу рівнянь регресії

№ п/п	Найменування оптичних сталих	Вибіркова дисперсія, S_y^2	Залишкова дисперсія, $S_{зал}^2$	Критерій Фішера, F_p	Середнє відхилення $\hat{y}_i - y_i$
1	Показник заломлення, n_d	0,01575	0,00031	50,8	±0,014
2	Середня дисперсія, $(n_F - n_C)$	$9409 \cdot 10^{-4}$	$207 \cdot 10^{-4}$	45,5	$\pm 11{,}1 \cdot 10^{-4}$
3	Коефіцієнт дисперсії, ν_d	34,57	0,336	102,9	±0,4

Зазначене підтверджується також результатами розрахунку оптичних сталих для окремих практичних складів свинцевовмісних стекол (табл. 5.4). Підвищити точність розрахунку оптичних сталих стекол можливо за рахунок підвищення порядку апроксимуючого рівняння.

Таблиця 5.4 – Хімічні склади стекол і значення їх оптичних властивостей

№ п/п	Вміст компонентів , мол.%						Експериментальні значення			Розрахункові значення		
	PbO	B_2O_3	SiO_2	GeO_2	Ga_2O_3	La_2O_3	n_d	$(n_F - n_C)$	ν_d	n_d	$(n_F - n_C)$	ν_d
1	66,0	34,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,030	565,0	18,2	2,022	555,0	18,4
2	42,4	22,6	0,0	30,1	0,0	4,8	1,947	411,7	23,0	1,946	411,5	23,5
3	50,3	0,0	49,7	0,0	0,0	0,0	1,906	419,4	21,6	1,904	419,9	21,4
4	46,9	11,9	41,2	0,0	0,0	0,0	1,871	364,4	23,9	1,869	378,0	23,7
5	20,0	0,0	0,0	70,0	10,0	0,0	1,801	281,2	28,5	1,802	284,1	28,3
6	40,1	5,4	54,5	0,0	0,0	0,0	1,798	302,2	26,4	1,807	308,5	26,1

У зв'язку з тим, що коефіцієнти регресії в рівняннях (5.1) є оцінками парціальних внесків оксидів у властивості оптичного скла [154, 155], то аналіз їх значень може бути основою вибору найбільш бажаних компонентів і їх кількісного вмісту в складах зазначених вище флінтів із заданим комплексом оптичних сталих, а також інших властивостей.

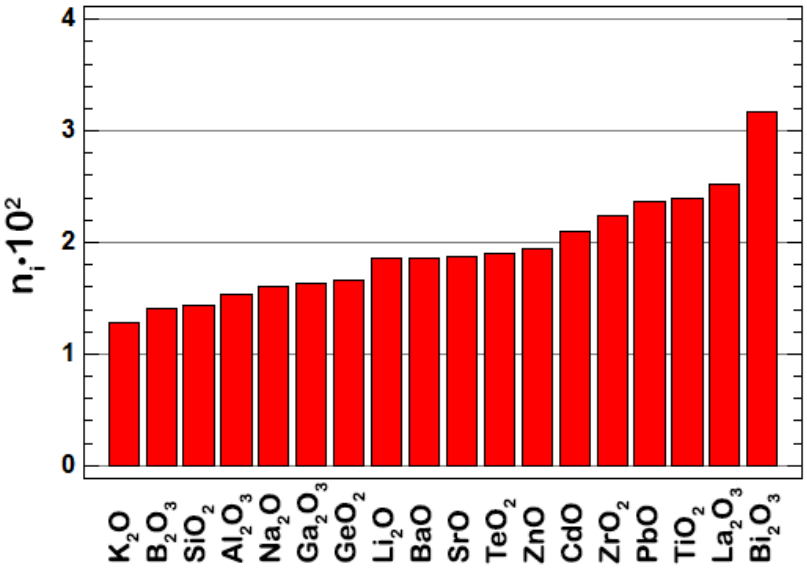
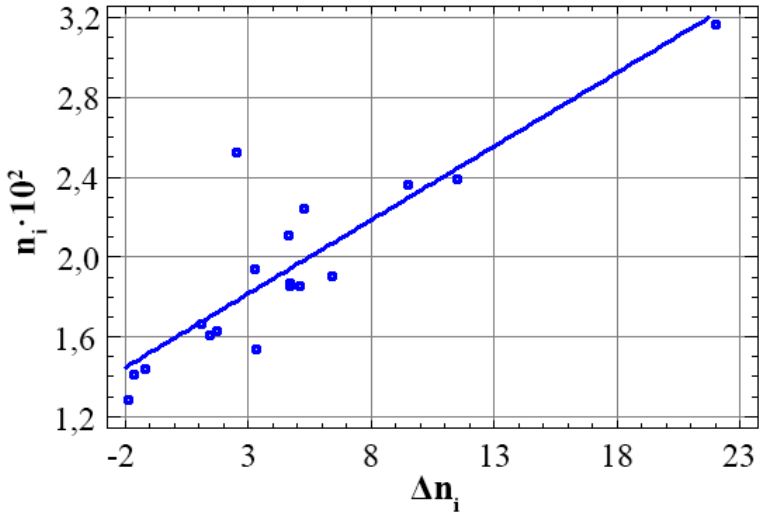


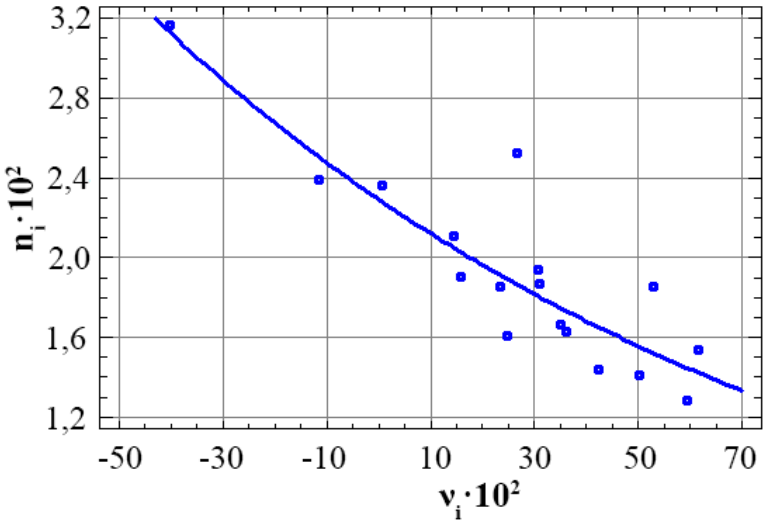
Рисунок 5.1 – Послідовність розташування оксидів за величиною їх внеску в значення показника заломлення скла

З графіка, наведеного на рис. 5.1, видно, що за ступенем збільшення показника заломлення свинцевовмісних стекол оксиди-склоутворювачі розташовуються в такій послідовності: B_2O_3 < SiO_2 < GeO_2. До компонентів стекол, які найбільшою мірою сприяють збільшенню їх показника заломлення, відносяться оксиди наступного ряду: CdO < ZrO_2 < PbO < TiO_2 < La_2O_3 < Bi_2O_3.

Зважаючи на кореляційну залежність, представлену на рис. 5.2, зазначені компоненти в свинцевовмісних стеклах сприяють також збільшенню середньої дисперсії і зменшенню коефіцієнта дисперсії.



а)



б)

Рисунок 5.2 – Кореляція між парціальними внесками оксидів в значення показника заломлення та середньої дисперсії (а), показника заломлення та коефіцієнта дисперсії (б)

Розроблені методом множинної кореляції математичні моделі, для багатокомпонентних стекол в базовій оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$, адекватно описують експериментальні дані та дозволяють розраховувати оптичні постійні стекол зі середньоквадратичними відхиленнями $n_d = \pm 0{,}014$, $(n_F\text{-}n_C) = \pm 11{,}1 \cdot 10^{-4}$, $\nu_d = \pm 0{,}4$. Зазначена точність є достатньою для вирішення різних практичних завдань, які пов'язані з вибором складів оптичних стекол з заданим комплексом оптичних властивостей.

5.2 Дослідження властивостей стекол в оксидній системі $PbO\text{-}B_2O_3\text{-}SiO_2\text{-}GeO_2$

Вітчизняні підприємства з виробництва сучасних оптико-електронних приладів використовують спеціальне безбарвне оптичне скло марки ТБФ512, яке відрізняється підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,0 мкм та має межу пропускання ($\lambda_{гр}$) в діапазоні довжин хвиль 0,4–5,0 мкм (рис. 5.3). За межу пропускання прийнято довжину хвилі, при якій коефіцієнт пропускання скла товщиною 2 мм дорівнює 50% [74, 156].

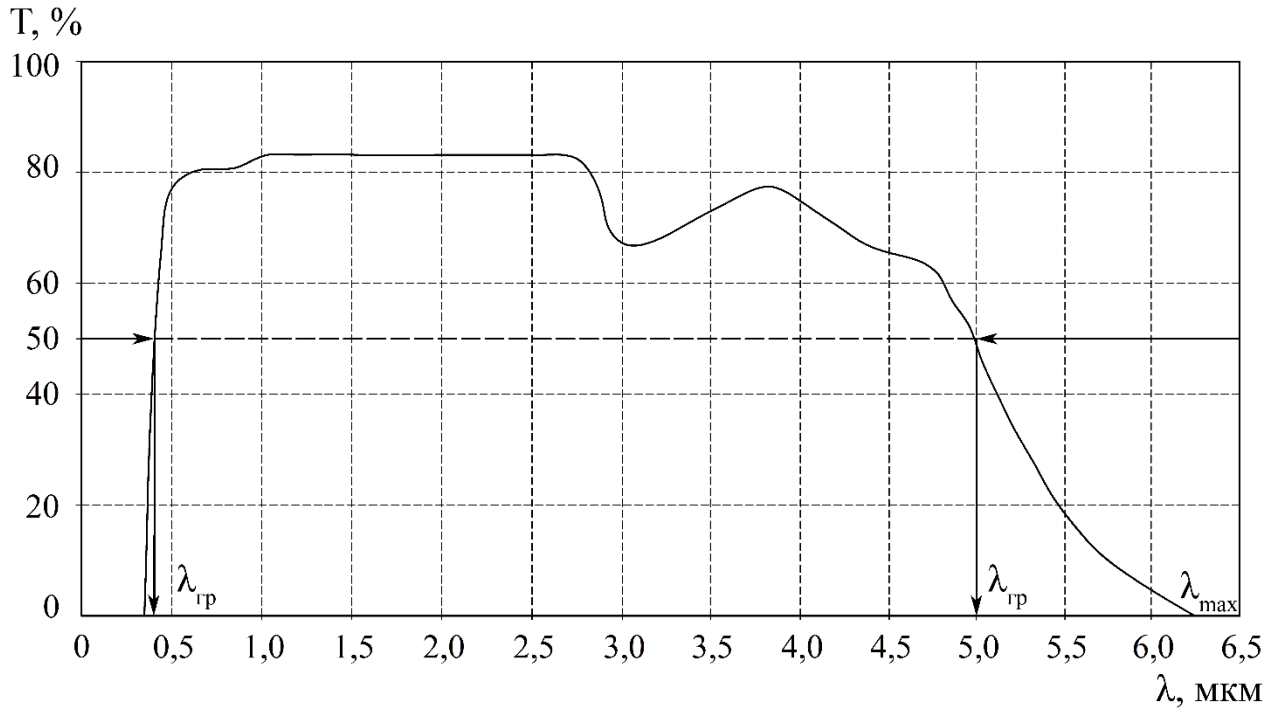


Рисунок 5.3 – Спектр пропускання скла марки ТБФ512 (товщина 2 мм)

Офіційним нормативним документом на скло марки ТБФ512 є ОСТ 3–4773–80 [157]. Основні фізико-хімічні властивості цього скла наведені в табл. 5.5. Скло з указаними властивостями в Україні не виробляється, а єдиною країною імпортером цього скла була Російська Федерація. Крім того це скло є дуже кошторисним, а його експлуатаційні показники не завжди знаходяться на необхідному високому рівні.

Таблиця 5.5 – Властивості безбарвного оптичного скла марки ТБФ512

Показник заломлення n_i: - n_e для зеленної лінії *e* (λ = 546,0 нм) - n_d для жовтої лінії d (λ = 587,5 нм) - $n_{632.8}$ для червоної лінії (λ = 632,8 нм)	 1,9557 ± 0,01 1,9458 ± 0,01 1,9375 ± 0,01
Середня дисперсія: - $n_F – n_C$ - $n_{F'} – n_{C'}$	 0,041750 ± 0,001 0,042491 ± 0,001
Коефіцієнт дисперсії: – ν_e – ν_d	 22,49 22,66
ТКЛР, $\alpha_{20\text{-}200} \cdot 10^7$, K^{-1}	93
t_g, ºC	375
Щільність, г/см^3	6,23

Оптичне скло зі схожими властивостями створено в системах з високим вмістом оксидів свинцю, теллуру, вісмуту або германію [85-97]. Однак теллуритні стекла непрозорі для видимого світла [85-87], а скло з високим вмістом оксиду вісмуту характеризується високою кристалізаційною здатністю та обмеженою прозорістю. Отримання стабільних стекол зі схожими властивостями можливо в оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ [151-153].

Розрахунок оптимального кількісного вмісту оксидів в базових оптичних стеклах проводився на ЕОМ методом лінійного програмування на основі отриманих рівнянь регресії (табл. 5.1, ДОДАТОК А). При пошуку оптимальних складів розглядалися всі стекла, розрахункові значення оптичних сталих яких потрапляють в задані межі (n_d = 1,945±0,01; (n_F - n_C) = 418±10; ν_d = 22,66).

Оптимальні склади оптичних стекол (табл. 5.6), що потрапляють в зазначені межі, були отримані в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$. Крім зазначених компонентів стекла в невеликих кількостях містили також La_2O_3, Al_2O_3, ZnO, BaO, K_2O, Na_2O.

Розрахункові та експериментально встановлені значення властивостей дослідних стекол наведені в табл. 5.7.

Таблиця 5.6 – Хімічний склад дослідних оптичних стекол

№ скла	Вміст компонентів, мол. %						
	PbO	B_2O_3	SiO_2	GeO_2	ZnO+BaO	K_2O+Na_2O	$La_2O_3+Al_2O_3$
PbB1	56,7	33,6	7,5	0,0	1,8	0,0	0,4
PbB2	53,9	34,0	0,0	12,1	0,0	0,0	0,0
PbSi1	49,6	0,0	31,9	11,3	7,2	0,0	0,0
PbSi2	52,1	0,0	37,1	0,0	8,1	2,7	0,0
PbGe1	40,0	0,0	0,0	60,0	0,0	0,0	0,0
PbGe2	52,0	0,0	0,0	32,0	0,0	0,0	16,0

Таблиця 5.7 – Властивості дослідних оптичних стекол

Марка або № скла	Властивості скла						
	n_d	$n_F - n_C$	ν_d	$n_{632,8}$	d, г/см^3	t_g, ºC	$\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}
ТБФ-512	1,946	418	22,66	1,938	6,23	375	93
PbB1	1,956	420	22,76	1,962	6,26	370	101
PbB2	1,953	420	21,66	1,970	6,22	375	103
PbSi1	1,948	452	21,11	1,937	6,28	380	95
PbSi2	1,941	460	20,44	1,966	6,31	360	106
PbGe1	1,945	443	21,52	1,952	6,24	400	88
PbGe2	1,951	473	20,05	1,979	6,15	390	94

Згідно технічних умов стандарту, оптичне скло, яке розроблюється, повинно бути безбарвним. В залежності від вмісту оксиду свинцю в складі дослідних стекол їх колір змінюється від безбарвного до темно-помаранчевого (рис. 5.4).

Рисунок 5.4 – Зразки дослідних оптичних стекол

Візуальна оцінка дослідних стекол показала, що безбарвне оптичне скло отримано в складах з високим вмістом оксиду германію (60 мол.%). Стандартом допускається наявність жовтого відтінку, характерного для складів PbB2 та PbGe2, якщо він не впливатиме на пропускання скла у видимій та ближній інфрачервоній областях спектра.

В залежності від вмісту основних склоутворюючих оксидів B_2O_3, SiO_2 та GeO_2 прозорість дослідних стекол в інфрачервоній області спектра змінюється від 3,5 мкм до 6,0 мкм.

Так, скло PbB1 та PbB2 (рис. 5.5), яке містить у своєму складі B_2O_3, характеризується обмеженою межею пропускання до ~2,7 мкм, далі починається сильна смуга поглинання присутніх у склі вільних гідроксильних груп. Прозорість оптичних стекол, повністю закінчується в області ~3,5 мкм.

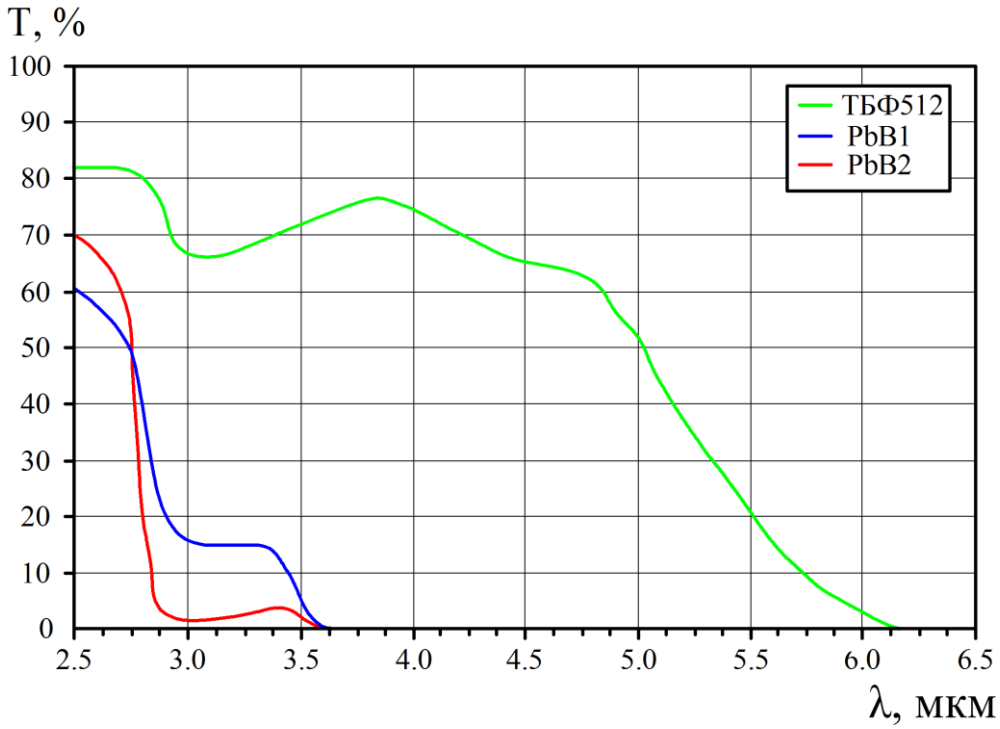


Рисунок 5.5 – ІЧ-спектри пропускання стекол PbB1 та PbB2

Часткова або повна заміна B_2O_3 на SiO_2 дозволяє розширити прозорість скла PbSi1 до λ_{max} = 5,0 мкм. Однак через смуг поглинання в області 2,8–3,2 мкм та 4,25 мкм, які пов'язані з валентними коливаннями вільних і сильно зв'язаних гідроксильних груп, межа пропускання скла PbSi1 закінчується в області $\lambda_{гр}$ = 2,7 мкм.

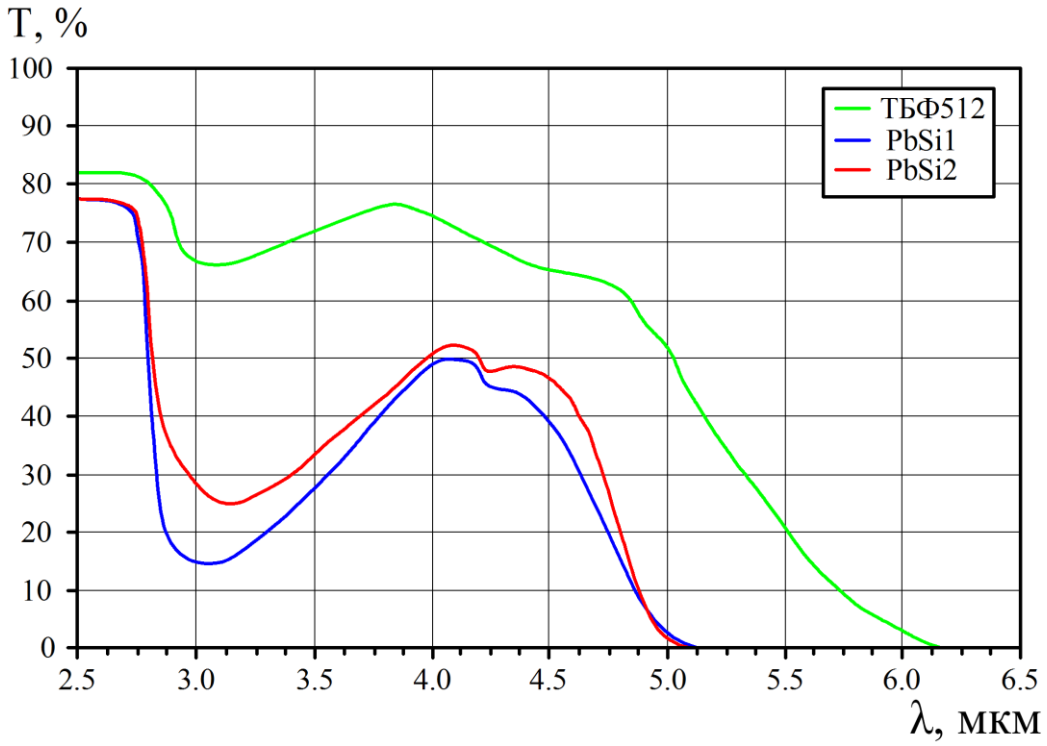


Рисунок 5.6 – ІЧ-спектри пропускання стекол PbSi1 та PbSi2

Високу прозорість в інфрачервоній області спектра мають стекла PbGe1 та PbGe2 на основі склоутворюючого оксида GeO_2, які прозорі до λ_{max} = 6,0 мкм. Межа пропускання цих стекол закінчується в області смуг поглинання вільних і сильно зв'язаних гідроксильних груп в структурі скла, максимум поглинання яких знаходиться в області довжин хвиль 3,0 і 4,3 мкм відповідно.

Аналіз ІЧ-спектрів пропускання стекол в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ показав, що вони мають обмежену межу пропускання в інфрачервоній області спектра до $\lambda_{гр}$ = 2,7 мкм, через смуги поглинання гідроксильних груп в області 2,8–3,2 мкм та 4,25 мкм.

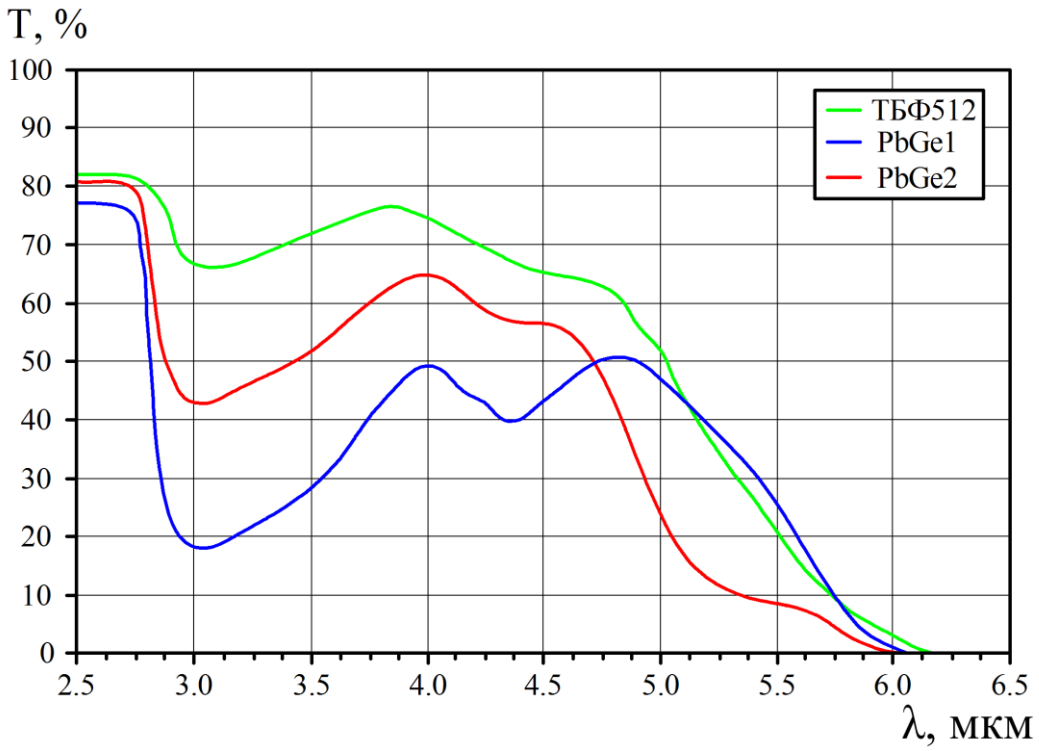


Рисунок 5.7 – ІЧ-спектри пропускання стекол PbGe1 та PbGe2

Використовуючи спеціальні технологічні прийоми можна усунути домішки води з розплаву скла та ліквідувати вказані смуги поглинання гідроксильних груп.

5.3 Дослідження впливу добавок фторидів на властивості та ефективність зневоднення дослідних стекол в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$

Видалення зі структури скла гідроксильних груп досить складна технологічна задача, яка вимагає створення спеціальних умов варіння скла. Оптичне скло з мінімальною кількістю домішок гідроксильних груп отримують: при варінні скла в вакуумі або в сухій атмосфері; при бурлінні розплаву скла осушеним киснем або азотом; при введенні в скляну шихту добавок фторидів або хлоридів [102-110].

Після ряду експериментів досягти високого рівня зневоднення скла на необхідному вимогами рівні вдалося за допомогою фторидного методу [107].

Механізм зневоднення цього методу ґрунтується на хімічній реакції, яка протікає в розплаві скла:

$$–OH_{розп} + F^-_{розп} \rightarrow –O^-_{розп} + HF\uparrow \qquad (5.2)$$

Вплив добавок фторидів на ефективність зневоднення дослідних стекол, досліджували на складах (PbB2, PbSi1 і PbGe1) з різним вмістом основних слоутворюючих оксидів. Оксиди свинцю, барію та цинку заміняли фторидами так, щоб при заміні фтору на кисень у склі його хімічний склад (табл. 5.8) відповідав вихідному складу скла. Експериментально встановлені значення властивостей дослідних стекол наведені в табл. 5.9.

Введення невеликої кількості добавок фтору до складу дослідних стекол сприяє різкому зниженню їх показника заломлення та температури склування, а також підвищенню ТКЛР та зменшенню інтенсивності забарвлення (рис. 5.8).

Рисунок 5.8 – Зразки дослідних оптичних стекол

Таблиця 5.8 – Хімічний склад дослідних оптичних стекол

№ скла	Хімічний склад скла, мол. %					
	PbO	B_2O_3	SiO_2	GeO_2	ZnO+BaO	F^-
PbB2	53,9	34,0	0,0	12,1	0,0	0,0
PbBF2	52,3	34,0	0,0	12,1	0,0	1,6
PbSi1	49,6	0,0	31,9	11,3	7,2	0,0
PbSiF1	48,2	0,0	31,9	11,3	7,0	1,6
PbGe1	40,0	0,0	0,0	60,0	0,0	0,0
PbGeF1	38,4	0,0	0,0	60,0	0,0	1,6
PbGeF2	37,0	0,0	0,0	60,0	0,0	3,0

Таблиця 5.9 – Властивості дослідних оптичних стекол

Марка або № скла	Властивості скла			
	$n_{632,8}$	d, г/см^3	t_g, °C	$\alpha \cdot 10^7$, K^{-1}
ТБФ-512	1,937	6,23	375	93
PbB2	1,970	6,22	375	103
PbBF2	1,934	6,21	335	105
PbSi1	1,937	6,28	380	95
PbSiF1	1,920	6,26	360	97
PbGe1	1,952	6,25	400	88
PbGeF1	1,936	6,24	365	92
PbGeF2	1,921	6,20	315	95

В залежності від природи основного склоутворюючого оксиду в складі дослідного скла, введення добавок фтору має різний вплив на зміну інтенсивності смуг поглинання "води".

При введенні фтору до складу боратного скла PbB2 (рис. 5.9) спостерігається зменшення вмісту в склі домішок «води» у формі вільних гідроксильних груп, про що свідчить зниження інтенсивності смуги поглинання (в 9 разів) з максимумом в області 2,9 мкм і її зсувом в довгохвильову область.

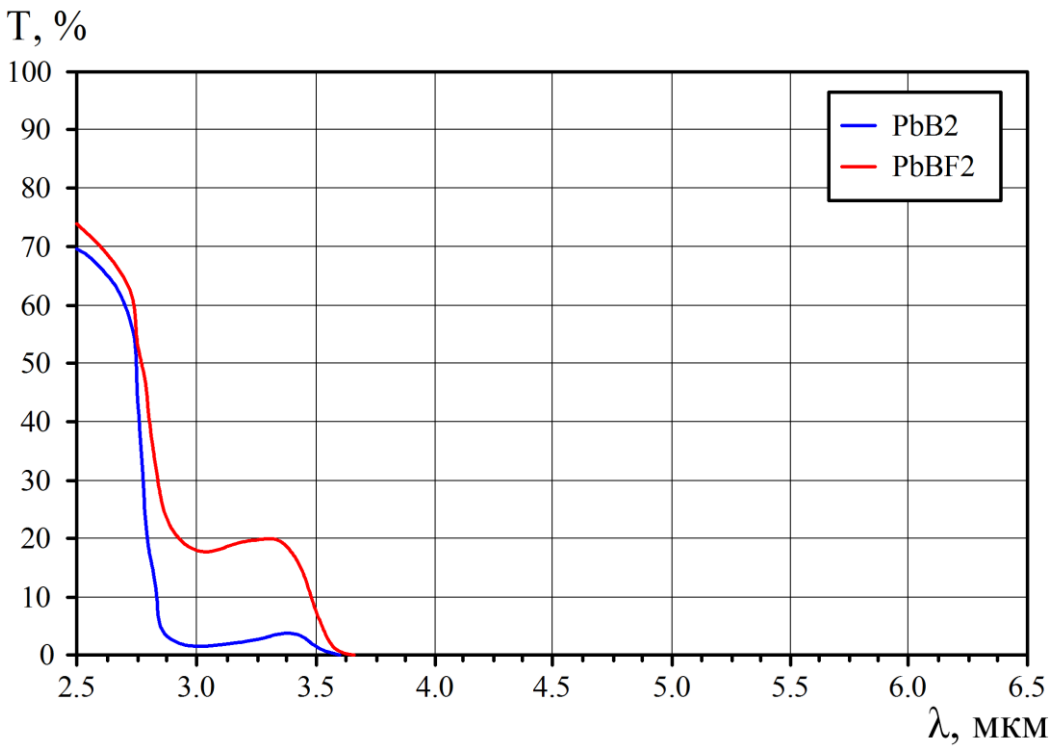


Рисунок 5.9 – ІЧ-спектри пропускання стекол PbB2 та PbBF2

З рис. 5.5 та 5.9 видно, що прозорість оптичних стекол, які містять у своєму складі B_2O_3 повністю закінчується в області ~3,6 мкм. За даними різних авторів [74, 98-100], обмежена прозорість в ІЧ-області спектра боровмісних стекол може бути пов’язана, як з високими частотними коливаннями зв'язків B–O, так і коливаннями зв'язків O–H в гідроксильних групах, з'єднаних водневими зв'язками з немостиковими атомами кисню.

Введення до складу силікатного скла PbSi1 (рис. 5.10) фтору сприяло зменшенню інтенсивності смуг поглинання «води», як у формі вільних гідроксильних груп з максимумом в області 3,0 мкм, так і у формі сильно зв'язаних гідроксильних груп з максимумом в області 4,25 мкм. Однак через смугу поглинання в області ~4,45 мкм, яку більшість авторів [100-103] пов’язують з коливаннями зв'язків Si–O, прозорість оптичних стекол, які містять у своєму складі SiO_2 повністю закінчується в області ~5 мкм.

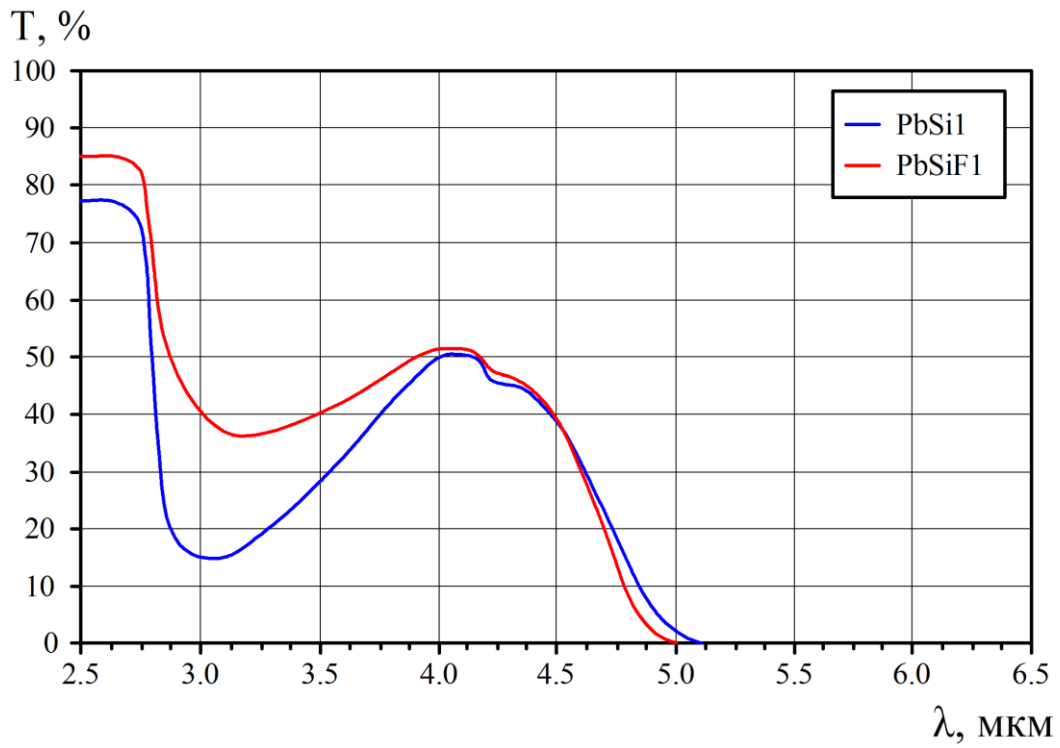


Рисунок 5.10 – ІЧ-спектри пропускання стекол PbSi1 та PbSiF1

Досягти високого рівня зневоднення та розширити межу пропускання на необхідному вимогами рівні вдалося введенням невеликої кількості добавок

фтору до складу свинцевогерманатного скла PbGe1. При введенні фтору до складу дослідного скла (рис. 5.11) спостерігається різке зменшення вмісту в склі домішок «води», як у формі вільних, так і у формі сильно зв'язаних гідроксильних груп. Введення аніону F^- до складу даного скла сприяло розширенню його межі пропускання в інфрачервоній області спектра до $\lambda_{гр}$ = 5,5 мкм, а також призвело до збільшення його прозорості до λ_{max} = 6,2 мкм.

Подальше збільшення вмісту фтору в дослідному склі PbGeF2 суттєво не впливає на інтенсивність смуг поглинання гідроксильних груп і межу пропускання скла, проте призводить до зменшення його показника заломлення, щільності та температури склування.

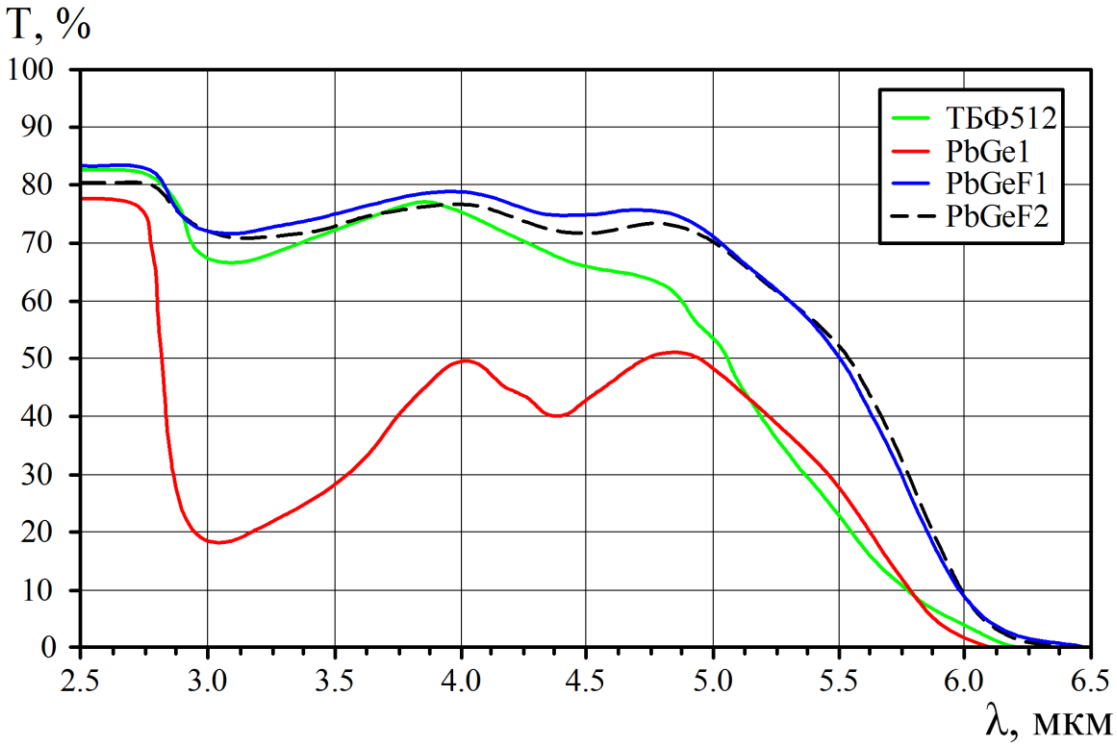


Рисунок 5.11 – ІЧ-спектри пропускання стекол PbGe1 та PbGeF1

Дослідне скло PbGeF1 у порівняні зі склом марки ТБФ512 (рис. 5.12) відрізняється підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм та має більш широку межу пропускання інфрачервоних променів до 5,5 мкм, проти 5,0 мкм для скла марки ТБФ512.

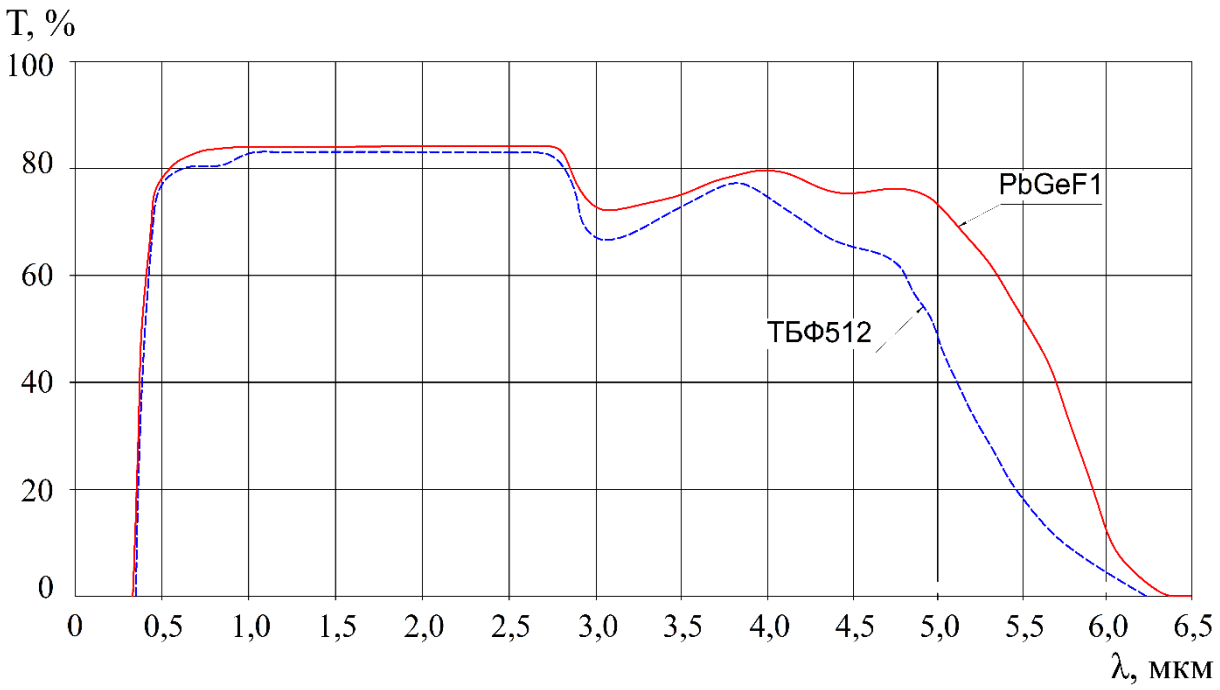


Рисунок 5.12 – Спектри пропускання оптичного скла PbGeF1 та ТБФ512

Згідно результатів проведених досліджень та виробничих випробувань в умовах ДП "Ізюмський приладобудівний завод" встановлено, що безбарвне оптичне скло PbGeF1 за своїми спектральними та основними фізико-хімічними властивостями відповідає вимогам ОСТ 3–4773–80 (ДОДАТОК В).

5.4 Вплив умов варки на властивості безбарвного оптичного скла PbGeF1

Проведені попередні дослідження (розділ 3.3) показали, що температурно-часові умови варіння істотно впливають на фізико-хімічні властивості скла, отриманого в тиглях з різних матеріалів (платинових та керамічних). Для промислового виробництва дослідного оптичного скла PbGeF1 необхідно розробити такий температурно-часовий режим варіння, який би забезпечив економічно доцільний процес отримання скла з оптимальними фізико-хімічними властивостями та високими показниками якості.

Крім вимог до спектральних та основних фізико-хімічних властивостей, безбарвне оптичне скло нормують ще і за показниками якості:

– оптична однорідність;

– беззвиленність;
– пузирність;
– подвійне променезаломлення.

Залежно від технологічних умов варки причини утворення неоднорідності у склі можуть бути хімічного або фізичного походження. Хімічні неоднорідності – звилини та пузирі виникають у процесі варіння та виготовлення скла та обумовлені роз'їданням стінок тигля, випаровуванням окремих компонентів та поганою гомогенізацією розплаву. Фізична неоднорідність здебільшого пов'язана з наявністю в заготівках скла залишкових напруг внаслідок швидкого охолодження під час відпалу, які в свою чергу викликають появу подвійного променезаломлення [158, 159].

Беззвиленність і подвійне променезаломлення дозволяють швидко оцінити оптичну однорідність скла, і як правило, є достатніми критеріями оцінки його якості.

У зв'язку з цим метою наступного етапу роботи було встановлення впливу температурно-часових умов варіння на фізико-хімічні та якісні характеристики безбарвного оптичного скла PbGeF1, отриманого як в платиновому, так і в керамічних тиглях.

Як відомо, основним фактором, який прискорює процес скловаріння, є висока температура. Однак, як показали наші дослідження [131, 132], збільшення температури варіння в порівнянні зі збільшенням часу витримки призводить до більш активної взаємодії розплаву скла з матеріалом тигля, що негативно позначається на властивостях синтезованого скла. У зв'язку з цим, нижня температура варки оптичного скла PbGeF1 визначалася умовою отримання візуально проваренного та освітленого скла в платиновому тиглі. Експериментально встановлені значення властивостей дослідних стекол наведені в табл. 5.10.

Таблиця 5.10 – Вплив температури варіння (τ = 60 хв) на фізико-хімічні властивості скла PbGeF1

t, ºC	$n_{632,8}$	t_g, ºC	d, г/см^3
950	1,928	350	6,20
1050	1,936	365	6,24
1150	1,946	380	6,26

Проведені дослідження показали істотну відмінність у властивостях оптичного скла PbGeF1, синтезованого впродовж 60 хв в платиновому тиглі при різних температурах. Так, скло, варка якого відбувалася при температурі 950ºC, характеризувалося зниженими фізико-хімічними властивостями та низьким пропусканням (рис. 5.13) в діапазоні довжин хвиль 2,7–3,5 мкм, що опосередковано дозволяє судити про низьку швидкість протікання хімічної реакції (5.2) в розплаві скла внаслідок його високої в'язкості.

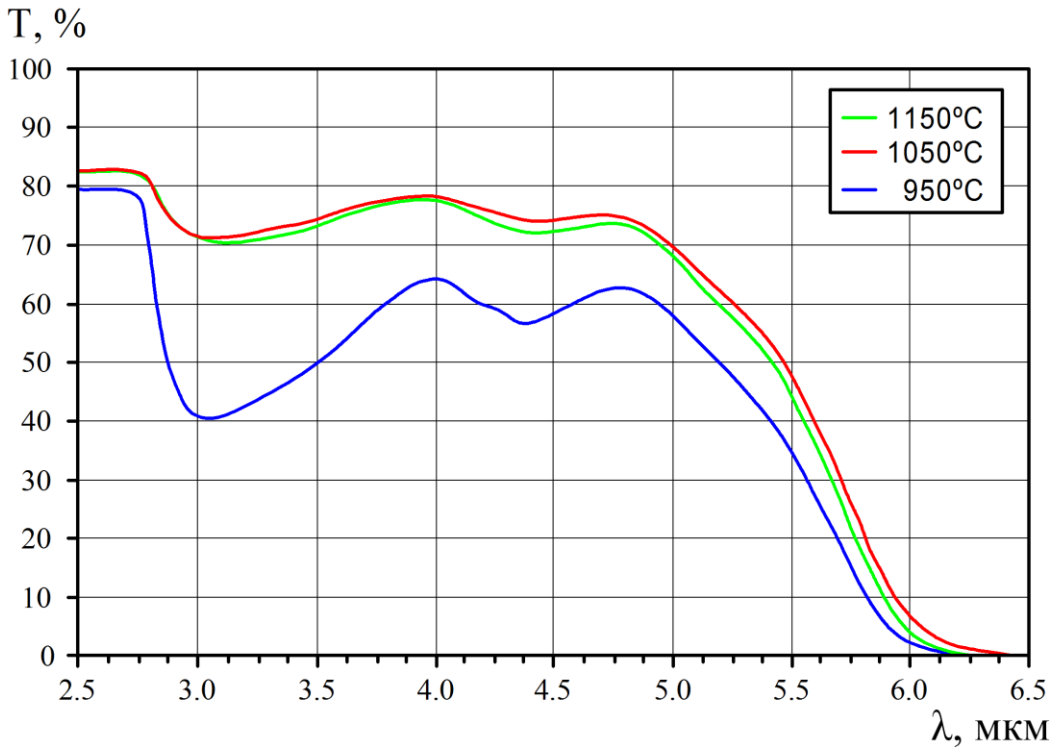


Рисунок 5.13 – Вплив температури варіння на ІЧ-спектри пропускання оптичного скла PbGeF1

Прозоре та вільне від газових включень оптичне скло з відповідними до вимог фізико-хімічними характеристиками та показниками якості отримано в процесі варки в платиновому тиглі в продовж 60 хв при температурі 1050 ºС. Збільшення температури варки суттєво не впливає на кількість «води» у склі, однак призводить до збільшення його показника заломлення, щільності та t_g, що свідчить про зменшення кількості фтору в дослідному склі.

Тривалість варіння оптичного скла залежить від температури варки, об’єму скла, а також від його хімічного та зернового складу [158, 159]. Збільшення тривалості варіння скла може негативно вплинути на властивості синтезованого скла внаслідок випаровування окремих компонентів та активної взаємодії шихти та розплаву скла з матеріалом керамічного тигля. У зв'язку з цим в роботі було досліджено вплив тривалості варіння скла PbGeF1 при температурі 1050°С в тиглях з різних матеріалів на його властивості (табл. 5.11).

Таблиця 5.11 – Вплив тривалості варіння (t = 1050ºС) на фізико-хімічні властивості скла PbGeF1, отриманого в платиновому (1), корундовому (2) та кварцовому (3) тиглях

τ, хв	$n_{632,8}$			t_g, ºС			d, г/см^3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
60	1,936	1,901	1,920	365	400	380	6,24	5,74	6,02
120	1,960	1,884	1,911	380	430	390	6,25	5,52	5,98

Збільшення тривалості варіння в платиновому тиглі з 60 до 120 хв при температурі 1050°С, призводить до збільшення основних фізико-хімічних характеристик, незначним зменшенням межі пропускання з 5,5 до 5,4 мкм та збільшення вмісту в склі домішок «води» у формі вільних гідроксильних груп (рис. 5.14), про що свідчить збільшення інтенсивності смуги поглинання з максимумом в області 3,0–3,1 мкм та її зсувом в довгохвильову область.

При збільшенні часу варіння скла PbGeF1 в платиновому тиглі на залишковий вміст «води» в ньому впливає «волога» атмосфера печі, яка при зменшенні "води" в розплаві забезпечує протікання зворотнього процесу [160]:

$$H_2O_{атмосфера} + -O^-_{розплав} \rightarrow 2(-OH_{розплав}) \qquad (5.3)$$

Оцінка якісних характеристик зразків оптичного скла PbGeF1 синтезованих в платиновому тиглі при різних температурно-часових умовах, показала високу оптичну однорідність, відсутність звилин та пузирів в дослідних зразках оптичного скла.

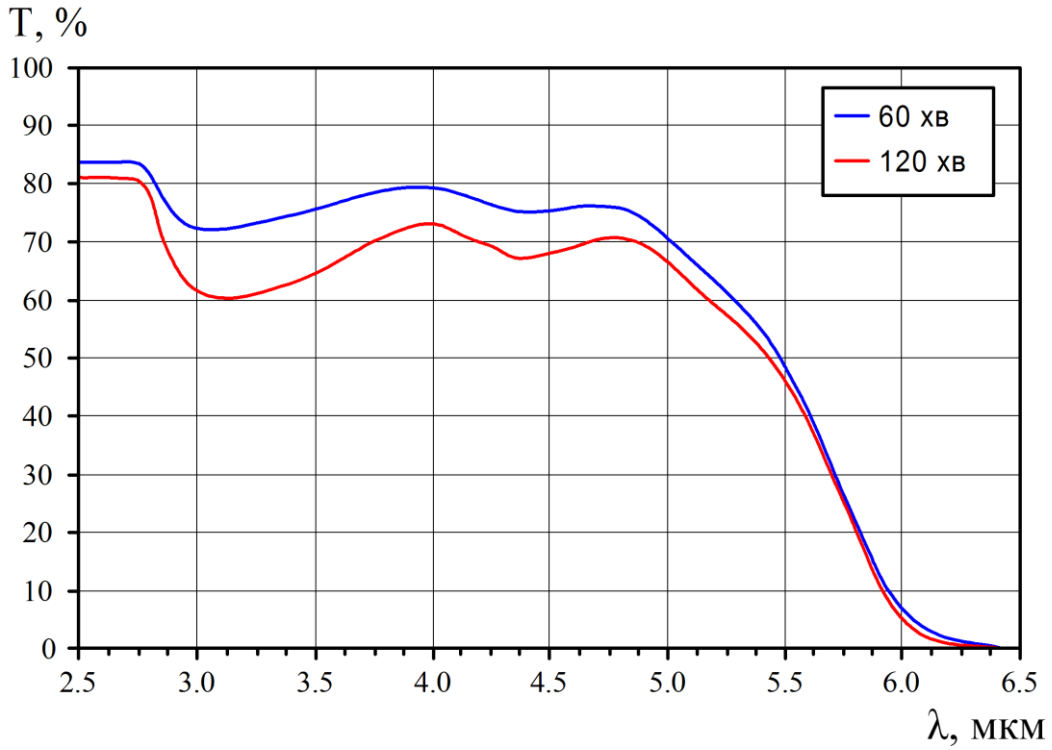


Рисунок 5.14 – Вплив тривалості варіння оптичного скла PbGeF1 в платиновому тиглі на його ІЧ-спектри пропускання

Значення властивостей скла PbGeF1, синтезованого в платиновому тиглі, істотно відрізняються від значень властивостей скла, синтезованого в корундовому та кварцовому тиглях.

Варка оптичного скла PbGeF1 в корундовому тиглі призводить до збільшення температури розм’якшення та зниження значень показника заломлення та щільності скла (табл. 5.11), що може свідчити про перехід домішок Al_2O_3 в склоутворюючий розплав внаслідок його активної взаємодії з поверхнею корундового тигля. Крім того, варіння оптичного скла в корундовому тиглі впродовж 60-120 хв при температурі 1050ºС, призводить до зменшення межі пропускання (рис. 5.15) скла з 5,5 до 5,1–5,25 мкм. Збільшення тривалості варіння в корундовому тиглі, порівнюючи з платиновим, не призводить до збільшення вмісту в склі домішок «води» у формі вільних гідроксильних груп.

Оцінка якісних характеристик зразків оптичного скла PbGeF1 синтезованих в корундовому тиглі, показала наявність звилин та пузирів в дослідних зразках оптичного скла, утворення яких імовірно обумовлено роз'їданням стінок керамічного тигля.

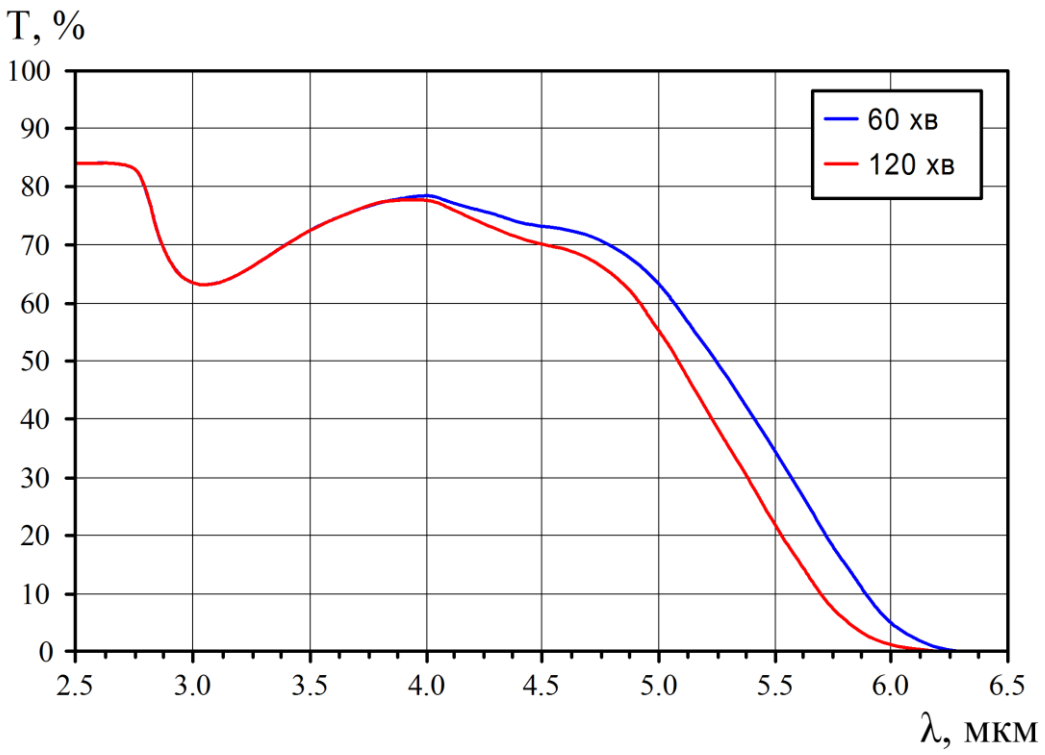


Рисунок 5.15 – Вплив тривалості варіння оптичного скла PbGeF1 в корундовом тиглі на його ІЧ-спектри пропускання

Варка оптичного скла PbGeF1 в кварцовому тиглі так само, як і в корундовому, призводить до збільшення температури розм'якшення та зниження показника заломлення та щільності скла, через імовірний перехід домішок SiO_2 в розплав скла внаслідок його активної взаємодії з поверхнею тигля. До того ж, варка оптичного скла в кварцовому тиглі при температурі 1050ºС, призводить до збільшення вмісту в склі домішок «води» у формі вільних гідроксильних груп (рис. 5.16), що підтверджується збільшенням інтенсивності поглинання в діапазоні довжин хвиль 2,7–4,0 мкм та зменшення межі пропускання інфрачервоних променів в цілому до 4,6–4,75 мкм. Оцінка якісних характеристик зразків оптичного скла PbGeF1, синтезованих в кварцовому тиглі, показала відсутність пузирів та наявність звилин, які негативно впливають на оптичну однорідність дослідного скла.

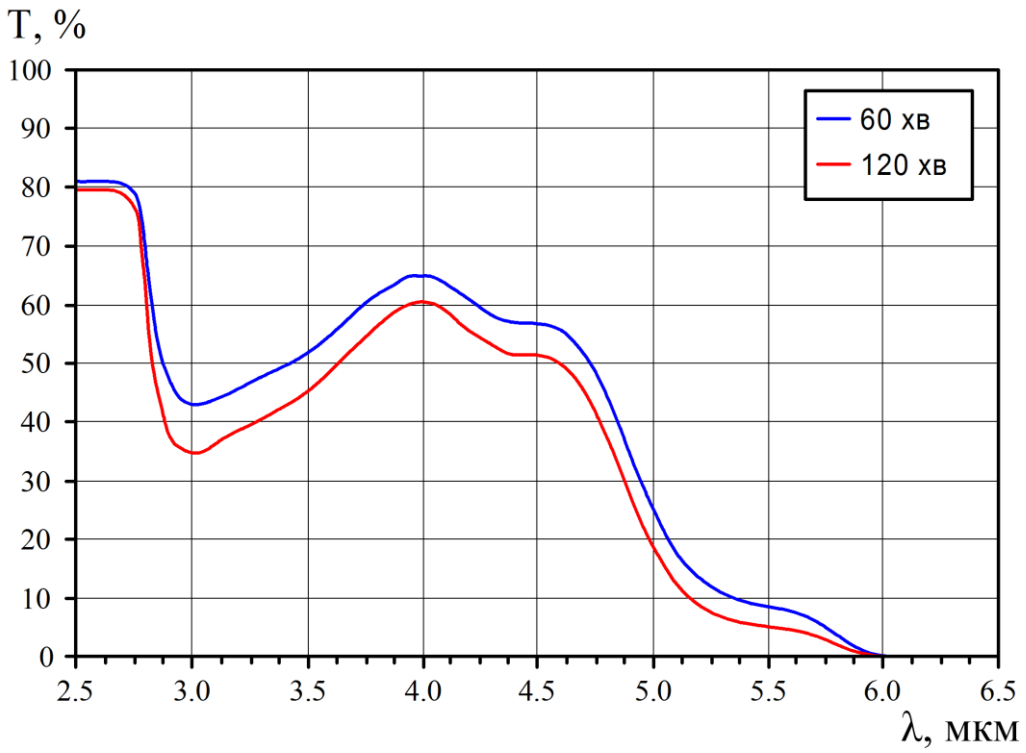


Рисунок 5.16 – Вплив тривалості варіння оптичного скла PbGeF1 в кварцовому тиглі на його ІЧ-спектри пропускання

Отже можна зробити висновок, щоб забезпечити отримання оптичного скла PbGeF1 з відповідними до вимог стандарту фізико-хімічними

властивостями та показниками якості, процес його варіння слід проводити в платиновому тиглі при відносно невисокій температурі (не більше 1050°С) і по можливості за короткий проміжок часу (але не менше 60 хв).

За результатами проведених досліджень запропонована технологічна блок-схема отримання безбарвного оптичного скла PbGeF1 (рис.5.17) у вигляді заготовок діаметром 30 мм та товщиною 5-10 мм відповідно до вимог стандарту ОСТ 3–4773–80.

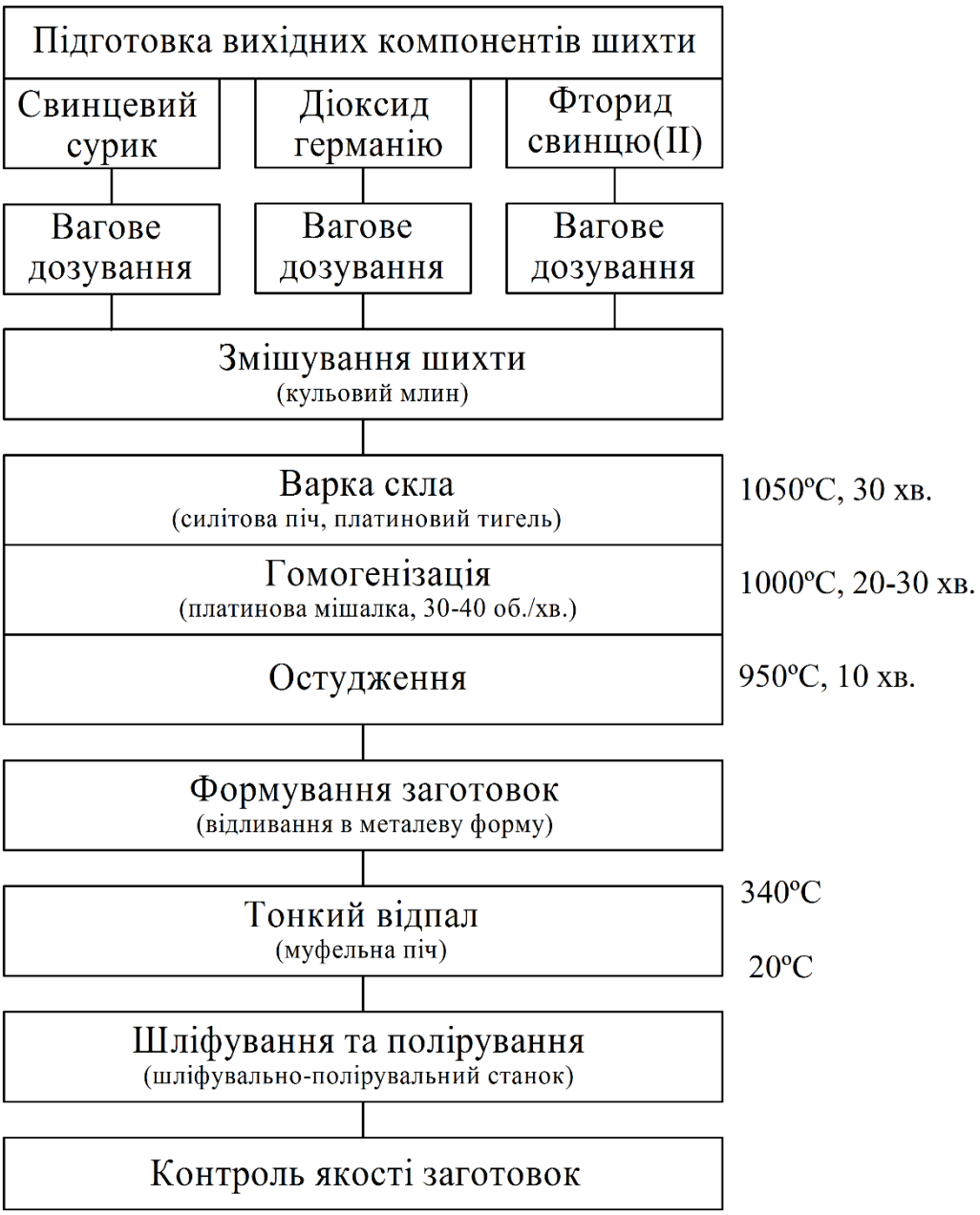


Рисунок 5.17 – Технологічна блок-схема отримання безбарвного оптичного скла PbGeF1

5.5 Висновки

Для багатокомпонентних стекол в базовій оксидній системі PbO-B_2O_3-SiO_2-GeO_2 експериментально-статистичними методами розроблено математичні моделі, які адекватно описують експериментальні дані та дозволяють при розробці нових складів оптичних стекол розраховувати з досить високою точністю оптичні сталі n_d, (n_F - n_C) і ν_d.

Обґрунтовано вибір складів і встановлено основні технологічні параметри виготовлення безбарвного оптичного скла в системі PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2 з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм та комплексом фізико-хімічних властивостей та показників якості, які повністю відповідають вимогам стандарту.

Встановлено ефективність використання добавок фторидів у складі дослідних стекол в системі PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2 з метою зменшення домішок води та усунення смуги поглинання гідроксильних груп. Показано, що в залежності від вмісту та природи основного склоутворюючого оксиду межа пропускання дослідних стекол в інфрачервоній області спектра змінюється від 2,7 мкм до 5,5 мкм, що перевищує показники відомого оптичного скла ТБФ512.

Встановлено вплив температурно-часових умов варіння безбарвного оптичного скла PbGeF1 в платиновому, корундовому і кварцовому тиглях на його фізико-хімічні та якісні характеристики. Зазначено, що для забезпечення отримання оптичного скла PbGeF1 з комплексом фізико-хімічних властивостей та показників якості, які відповідають вимогам стандарту, процес його варіння слід проводити в платиновому тиглі при відносно невисокій температурі (не більше 1050°C) та за короткий проміжок часу (але не менше 60 хв).

Матеріали досліджень, які наведені в розділі 5 опубліковані в роботах [121, 151-153].

РОЗДІЛ 6
ВИРОБНИЧІ ВИПРОБУВАННЯ

6.1 Виробничі випробування легкоплавкого композитного склоприпою

В період січень – лютий 2020 року в умовах НВП ТзОВ «Стеліт» були проведенні виробничі випробування металокерамічних вузлів, спаяних легкоплавким композитним склоприпоєм, який був розроблений в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» на кафедрі хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів.

Мета випробувань: визначити можливість використання легкоплавкого композитного склоприпою для одержання герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК-94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах.

Технологічний процес виготовлення легкоплавкого композитного склоприпою включав такі операції:

Варка скла. Скло складу, мол. %: PbO – 55, ZnO – 5, B_2O_3 – 25, SiO_2 – 15 варили в платиновому тиглі в електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами при температурі 950°C впродовж 30 хв. Вироблення скла проводили шляхом відливання розплаву скла на металеву плиту, після чого скло піддавали сухому помелу в фарфоровому кульовому млині до повного проходження через сито № 009.

Виготовлення композиційної суміші. На основі отриманого порошку скла готували композиційна суміш, яка містила, мас. %: скло – 92; Ti_2O_3 – 8. Титан(III) оксид попередньо був подрібнений до питомої поверхні 1500 – 2000 см^2/г. Шихту композиційної суміші готували змішуванням вихідних порошкових компонентів в кульовому млині до отримання однорідної суміші.

Виготовлення пасти. Для нанесення склоприпою на з'єднувальні поверхні металокерамічного вузлу, готували пасту з порошкової композиції склоприпою та зв'язки на основі терпеніолу з 5% етилцелюлози. Вміст зв'язки в пасті - 15%.

Пайку металокерамічних вузлів проводили за наступною технологією:

Підготовка поверхонь металокерамічних вузлів. Перед спаюванням поверхні кераміки та ковару попередньо підлягали очищенню та знежиренню. Керамічну частину корпусу знежирювали ізопропіловим спиртом. Рамку з ковару травили в суміші 10% соляної і 10% азотної кислот при 70ºС з подальшою нейтралізаціє, промивкою та сушкою.

Збірка металокерамічних вузлів. Збірку металокерамічних вузлів проводили з одночасним нанесенням пасти склоприпою на з'єднувані поверхні кераміки та ковару та подальшим їх сушінням при температурі 100ºС впродовж 20-30 хв.

Пайка металокерамічних вузлів. Пайку вузлів здійснювали в муфельній печі при температурі 420ºС впродовж 30 хв з повільним охолодженням до температури 300ºС зі швидкістю 2ºС/хв і подальшим інерційним охолодженням разом з піччю.

Спаяні за вищенаведеною технологією металокерамічні вузли в кількості 50 штук випробували на герметичність; вплив зміни температур (4 цикли від мінус 60°С до плюс 150°С); вплив багаторазових ударів (4000 ударів при прискоренні 150 м/с^2 та тривалості ударного імпульсу 5 мс) і на віброміцність (в двох взаємно перпендикулярних напрямках в діапазоні частот 2000 Гц з амплітудою прискорення 200 м/с^2) відповідно до ГОСТ 20.57.406-81.

Після проведення вищевказаного циклу випробувань герметичними були 47 зразків. На підставі отриманих результатів випробувань зроблено висновок про можливість використання легкоплавкого композитного склоприпою розробленого в ДВНЗ УДХТУ для одержання герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК-94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах.

6.2 Виробничі випробування безбарвного оптичного скла

В період жовтень – листопад 2017 року на базі ДП «Ізюмський приладобудівний завод» були проведені дослідно-виробничі випробування безбарвного оптичного скла складу PbGeF1 з метою встановлення можливості його використання для виготовлення оптичних деталей приладів, які працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

Оптичне скло для випробувань виготовляли за технологічною схемою, приведеною в розділі 5 у вигляді заготовок діаметром 30 мм та товщиною 5-10 мм відповідно до вимог стандарту ОСТ 3–4773–80.

Варку оптичного скла PbGeF1 для випробувань здійснювали в умовах ДВНЗ УДХТУ в платиновому тиглі об'ємом 300 мл в електричній печі з карбідокремнієвими нагрівачами при температурі 1050ºС впродовж 60 хв. Заготовки оптичного скла виготовляли методом лиття розплаву скла в стальні форми певної конфігурації з подальшим їх тонким відпалом в муфельній печі при температурі 340ºС.

Для перевірки на відповідність розробленого оптичного скла вимогам стандарту ОСТ 3-4773-80 вся партія заготовок, виготовлених зі скла однієї варки та одного відпалу, проходила приймально-здавальні випробування.

За результатами проведених випробувань встановлені такі значення властивостей розробленого оптичного скла:

- показник заломлення n_e = 1,955±0,010;
- робочий діапазон довжин хвиль 0,4 – 5,5 мкм;
- спектральний показник поглинання – I категорія.

Результати випробувань показали, що оптичне безбарвне скло, яке розроблене в ДВНЗ УДХТУ, за основними фізико-хімічним характеристиками відповідає вимогам, які висуваються до оптичних деталей приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено науково-практичну задачу розробки фізико-хімічних основ технології легкоплавких стекол і композиційних склоприпоїв в оксидних системах $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ та $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$, які володіють комплексом спеціальних властивостей і застосовуються в приладобудуванні, електронній та електротехнічній промисловостях.

За результатами досліджень сформульовано наступні висновки:

1. Експериментальними дослідженнями встановлено умови склоутворення, області склоутворюючих розплавів і фізико-хімічні властивості стекол в системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$, як основи для одержання металокерамічних спаїв з наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 30–56, ZnO 5–20, B_2O_3 15–40, SiO_2 5–25. Узагальнення залежностей основних фізико-хімічних властивостей дослідних стекол від їх хімічного складу виконано за допомогою адитивних формул. Встановлено, що найменшою в’язкістю розплавів дослідних стекол, яку оцінювали їх текучістю при температурі 450ºС по поверхні алюмооксидної кераміки, характеризувалися стекла з дилатометричною температурою розм’якшення не більше 340°С та з низькою кристалізаційною здатністю. Хімічний склад стекол, які є найбільш перспективними для одержання металокерамічних спаїв при температурі ≤450ºС, обмежений наступним вмістом компонентів (мол.%): PbO 49–55, ZnO 5–14, B_2O_3 25–35, SiO_2 5–15.

2. Встановлено вплив хімічного складу і температурно-часових умов варіння скла в платиновому, корундовому і кварцовому тиглях на фізико-хімічні властивості легкоплавких стекол в оксидній системі $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$ з вмістом 55 мол.% PbO. Показано, що синтезоване в платиновому тиглі скло при різних температурно-часових умовах має найбільш стабільні фізико-хімічні характеристики та низьку температуру розм'якшення (~380°С) без слідів кристалізації після термічної обробки. Встановлено, що варіння скла в

корундовому та кварцовому тиглях в однакових температурно-часових умовах призводить до зниження ТКЛР та щільності скла та збільшення температури розм'якшення скла до 450–480°С внаслідок зміни його хімічного складу та кристалізації скла при термічній обробці.

3. Експериментальними дослідженнями встановлено, що зразки титан(III) оксиду, які отримані випалом однорідної суміші порошків титан(IV) оксиду та металевого титану в атмосфері високого вакууму при температурі 1450ºС, характеризуються від'ємним тепловим розширенням в інтервалі температур 20–425ºС. В температурному інтервалі 125–225°С матеріал характеризується найбільшим від'ємним значенням коефіцієнта теплового розширення, яке дорівнює $-340 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}. При цьому визначено, що порошок титан(III) оксиду, є досить стійким до окислення при нагріванні його до 620ºС, при більш високій температурі спостерігається інтенсивне окислення Ti_2O_3 до TiO_2.

4. Обґрунтовано вибір складів і встановлено основні технологічні параметри виготовлення легкоплавких композиційних склоприпоїв на основі порошкових композицій легкоплавкого скла складу $55PbO–5ZnO–25B_2O_3–15SiO_2$ та кристалічного наповнювача титан(III) оксиду або титанату свинцю для отримання при температурі ≤450ºС металокерамічних спаїв між конструкційними матеріалами з низькими значеннями ТКЛР. Встановлено, що ведення до складу порошкової композиції на основі легкоплавкого скла в якості наповнювача Ti_2O_3 дозволяє знизити ТКЛР склоприпою від $105 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} до $1 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}, а при введенні в якості наповнювача $PbTiO_3$ – до $53 \cdot 10^{-7}$ K^{-1} при однакових температурах спаювання. За даними РФА та ІЧ-спектроскопії встановлено, що при спіканні порошкових композицій відбувається часткове розчинення титан(III) оксиду в розплаві скла, а також відсутність хімічної взаємодії між розплавом скла та титанатом свинцю. Зазначено, що найбільш перспективним компонентом порошкової композиції на основі легкоплавкого скла є титан(III) оксид, невелика добавка якого (5–8 мас.%) забезпечує найбільшу текучість

склоприпою та отримання погодженого за ТКЛР металокерамічного спаю алюмооксидної кераміки ВК–94 зі сплавом "ковар" при температурі 420ºС.

Розроблені легкоплавкі композиційні склоприпої пройшли успішні виробничі випробування в умовах НВП ТзОВ «Стеліт», які підтвердили можливість їх використання для одержання герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК–94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах.

5. Для багатокомпонентних стекол в базовій оксидній системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ експериментально-статистичними методами розроблено математичні моделі, які адекватно описують експериментальні дані та дозволяють при розробці нових складів оптичних стекол розраховувати з досить високою точністю оптичні сталі n_d, $(n_F - n_C)$ і ν_d.

6. Обґрунтовано вибір складів і встановлено основні технологічні параметри виготовлення безбарвного оптичного скла з підвищеним пропусканням інфрачервоних променів в діапазоні довжин хвиль 2,7–5,5 мкм з відповідними до вимог стандарту фізико-хімічними властивостями та показниками якості. Встановлено вплив добавок фторидів на властивості та ефективність зневоднення дослідних стекол в системі $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$. Зазначено, ефективність використання добавок фторидів у складі дослідних стекол з метою зменшення інтенсивності смуг поглинання гідроксильних груп та розширення межі пропускання свинцевогерманатних стекол в інфрачервоній області спектра до 5,5 мкм. Встановлено, що в залежності від вмісту та природи основного склоутворюючого оксиду межа пропускання дослідних стекол в інфрачервоній області спектра змінюється від 2,7 мкм до 5,5 мкм.

Проведені дослідно-виробничі випробування розробленого безбарвного оптичного скла в умовах ДП "Ізюмський приладобудівний завод" підтвердили можливості його використання для виготовлення оптичних деталей приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній областях спектра.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Джуринский К. Б. Стекла зарубежных компаний для электронной техники. *Производство электроники: технологии, оборудование, материалы*. 2009. № 5. С. 45–52.

2. Павлушкин Н. М., Журавлев А. К. Легкоплавкие стекла : монография. Москва : Энергия, 1970. 144 с.

3. Springer Handbook of Glass / J. D. Musgraves et. al. Switzerland : Springer, 2019. 1819 p.

4. Геодакян Д. А., Петросян Б. В., Степанян С. В., Варданян Р. А., Геодакян К. Д. Легкоплавкие свинецсодержащие стекла. *Изв. НАН РА и ГИУА*. 2007. № 3. С. 441-447.

5. Геодакян Д. А., Петросян Б. В., Степанян С. В., Геодакян К. Д. Исследование возможности замены высокосвинцовых стекол в легкоплавких стеклоприпоях менее токсичными стеклами. *Стекло и керамика*. 2009. № 11. С. 15–18.

6. Бобкова Н. М. Легкоплавкие стекла на основе свинцово-боратных систем. *Стекло и керамика*. 2009. № 6. С. 12–15.

7. Геодакян Д. А., Петросян Б. В., Геодакян К. Д. Проектирование и синтез легкоплавких стеклоприпоев с предварительно заданными свойствами. *Стекло и керамика*. 2007. № 9. С. 27–33.

8. Калинин В. Б., Княжер Г. Б., Лаптев А. Г., Сигаев В. Н., Шашков А. Ю. Новые наполнители для легкоплавких припоечных стеклокомпозиций. *Электронная промышленность*. 1987. № 6. С. 31-34.

9. Любимов М. Л. Спаи металла со стеклом : монография. Москва : Энергия, 1968. 280 с.

10. Роус Б. Стекло в электронике : монография. Москва : Советское радио, 1969. 356 с.

11. Solar cell contacts with nickel intermetallic compositions : пат. 9818890 США. № 61/635,255; заявл. 18.04.2012 ; опубл. 14.11.2017. 16 с.

12. А.с. 977420 СССР, МПК^3 С 03 С 3/12. Стекло / В. З. Петрова, И. О. Стернюк, О. В. Бобицкая, Ю. В. Шевченко, Б. Я. Яковлев. № 3294439/29–33 ; заявл. 03.04.81 ; опубл. 30.11.82, Бюл. № 44.

13. А.с. 775061 СССР, МПК^3 С 03 С 3/12. Легкоплавкое стекло / Н. Н. Ермоленко, З. Ф. Манченко, В. Н. Самуйлова, В. И. Шамкалович. № 2660267/29–33 ; заявл. 21.08.78 ; опубл. 30.10.80, Бюл. № 40.

14. Manthina V., Song G., Singh P., Mahapatra M. K. Silica- free sealing glass for sodium- beta alumina battery. *International Journal of Applied Ceramic Technology*. 2015. Vol. 16, No. 3. P. 887-895.

15. А.с. 827431 СССР, МПК^3 С 03 С 3/12. Стекло / Г. П. Седмале, Р. А. Цимдиньш, У. Я. Седмалис, А. Я. Спуньге, Э. В. Рыков. № 2769242/29–33 ; заявл. 25.05.79 ; опубл. 07.05.81, Бюл. № 17.

16. Low melting vanadate glasses : пат. 3885975 США. № 247118; заявл. 24.04.1972 ; опубл. 27.05.1975. 10 с.

17. Low temperature sealing glass composition : пат. 5116786 США. № 07/651/784 ; заявл. 07.11.1991 ; опубл. 26.05.1992. 5 с.

18. Shelby J. E., Characterization of glass microstructure by physical property measurements. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1982. Vol. 49. P. 287-298.

19. Klyuev V. P., Bulaeva A. V. Viscosity and thermal expansion of Pb borate glasses in the glass transition region. *Fizika i Khimiya Stekla*. 1980. Vol. 6, No. 6. P. 674-678.

20. George H. B. et al. A structural analysis of the physical properties of bismuth and lead based glasses. *Physics and chemistry of glasses*. 1999. Vol. 40, No. 6. P. 326-332.

21. Samsoen M. O. Vitreous State and Expansion of Glass. *Ann. phys*. 1928. Vol. 9. P. 35-127.

22. Cheng Chang-yin, Sichuan Q. The structure and properties of glasses in the ternary system $PbO-Al_2O_3-B_2O_3$. *Journal of The Chinese Ceramic Society*. 1979. Vol. 1. P. 1-5.

23. SciGlass, Database and Information System, Profesional Version 7.6. Premium edition, Newton : ITC, 2008. URL: http://www.sciglass.info

24. Geller R. F., Bunting E. N. The system $PbO-B_2O_3$. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1937. Vol. 18. P. 585-593.

25. Ermolaeva A. I. Glass Formation and Properties of Glasses in the PbO–ZnO–B_2O_3 System. *Glass Physics and Chemistry.* 2001. Vol. 27. P. 306–315.

26. Dale A. E., Stanworth J. E. The Development of Some Very Soft Glasses, *J. Soc. Glass Technol*. 1949. Vol. 33. P. 167–175.

27. Dale A. E., Stanworth J. E. A Note on Very Soft Glasses and Some of Their Electrical Applications. *J. Soc. Glass Technol*. 1948. Vol. 32. P. 147–153.

28. Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. І. Хімічна стійкість стекол в системі $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$. *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали III Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2020 р.). Вінниця, 2020. С. 131.

29. Trubnikov I. L. Thermal expansion, vitrification temperature, and corrosion behavior of lead-borosilicate glasses. *Refract Ind Ceram.* 2000. Vol. 41. P. 169–171.

30. Khanna A., Saini A., Chen B., González F., Ortiz B. Structural characterization of PbO–B_2O_3–SiO_2 glasses. *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2014. Vol. 55., №. 2. P. 65-73.

31. Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Shilov A. L., Shugurov S. M. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties of melts in the PbO- B_2O_3- SiO_2 system. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2013. Vol. 27, №. 13. P. 1559-1566.

32. Kim K. S., Bray P. J. Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the $PbO-B_2O_3-SiO_2$ system. *J. Chem. Phys*. 1976. Vol. 64. P. 4459-4465.

33. Ершов О. С., Маркова Т. П., Шультс М. М. Электропроводность стекол в системе $PbO-B_2O_3-SiO_2$. *Электронная техника*. 1971. № 14. С. 29-32.

34. Mennig M., Kalleder A., Schmidt H. Preparation and characterisation of thermomechanical properties of sol-gel derived glasses in the $PbO-SiO_2-B_2O_3-ZnO$ system. *Fundamentals of glass science and technology*. 1995. Vol. 68, No. C1. P. 401-408.

35. А.с. 1539173 СССР, МПК^3 С 03 С 3/12. Стекло / И. Н. Савелов, И. А. Тихонов, А. Б. Бутылкин, Н. Н. Савелов. № 4289450/23–33 ; заявл. 27.07.87 ; опубл. 30.01.90, Бюл. № 4.

36. Бережной А. И. Ситаллы и фотоситаллы : монография. Москва : Машиностроение, 1966. 348 с.

37. Substrate for a plasma display panel and low melting point glass composition : пат. 5948537 США. № 09/047,313 ; заявл. 25.03.1998 ; опубл. 07.09.1999. 8 с.

38. Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В. Стеклоцементы для вакуумплотных спаев. *Труды БГТУ*. 2015. № 3. С. 3-8.

39. Takenaka K. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2012. Vol. 88. P. 1-11.

40. Mary T. A., Evans J. S. O., Vogt T., Sleight A. W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8. *Science*. 1996. Vol. 272. P. 90–92.

41. Джабаров С. Г., Козленко Д. П., Кичанов С. Е., Белушкин А. В., Савенко Б. Н., Мехтиева Р. З., Лате К. Влияние высокого давления на переход сегнетоэлектрик - параэлектрик в $PbTiO_3$. *Физика твердого тела*. 2011. Т. 53. №. 11. С. 2185-2189

42. Zhu J., Zhang J., Xu H., Vogel S. C., Jin C., Frantti J., Zhao Y. Pressure-induced reversal between thermal contraction and expansion in ferroelectric $PbTiO_3$. *Scientific reports*. 2014. Vol. 4, No. 1. P. 3700-3706.

43. Носенко А. В., Гордеев Ю. С., Голеус В. И. Отрицательное тепловое расширение оксида титана(III). *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 1. С. 87-91.

44. Калинин В. Б., Княжер Г. Б., Лаптев А. Г., Сигаев В. Н., Шашков А.Ю. Новые наполнители для легкоплавких припоечных стеклокомпозиций. *Электронная промышленность*. 1987. № 6. С. 31-34.

45. Чакветадзе Д. К. Припоечные композиты на основе стекол систем $PbO-B_2O_3$ и $R_2O–SnO–P_2O_5$ (R=Li, Na, K) : дис. … канд. тех. наук : 05.17.11 / Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. Москва, 2019. 141 с.

46. Чакветадзе Д. К., Спиридонов Ю. А., Наумова К. В., Сигаев В. Н. Легкоплавкие стеклокомпозиции для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий в широком интервале значений ТКЛР. *Успехи в химии и химической технологии*. 2015. № 7. С. 84-86.

47. Чакветадзе Д.К., Спиридонов Ю.А., Савинков В.И., Карпов Е.Н., Зинина Э.М., Сигаев В.Н. Влияние гранулометрического состава титаната свинца на ТКЛР легкоплавких стеклокомпозиционных материалов для вакуумплотного низкотемпературного спаивания изделий из корунда. *Стекло и керамика*. 2017. № 5. С. 34-37.

48. Hermetic sealing composition : пат. 5916832 США. № 09/047,313 ; заявл. 25.03.1998 ; опубл. 07.09.1999. 6 с.

49. Sealing glass compositions : пат. 4405722 США. № 109,079 ; заявл. 02.01.1980 ; опубл. 20.09.1983. 5 с.

50. Sealing composition : пат. 4115132 США. № 847,928 ; заявл. 02.11.1977 ; опубл. 19.09.1978. 5 с.

51. Hermetic sealing composition : пат. 5683948 США. № 681,961 ; заявл. 30.07.1996 ; опубл. 04.11.1997. 4 с.

52. Low temperature sealing glass : пат. 4310357 США. № 06/149,160 ; заявл. 14.05.1980 ; опубл. 12.01.1982. 3 с.

53. Композиция для легкоплавкого припоечного материала : пат. 2053211 РФ. № 5026372/33 ; заявл. 23.09.1991 ; опубл. 27.01.1996. 6 с.

54. Sealing composition : пат. 6387833 США. № 09/631,114 ; заявл. 02.08.2000 ; опубл. 14.05.2002. 6 с.

55. Sealing glass composition with lead calcium titanate filler : пат. 4710479 США. № 36,072 ; заявл. 09.04.1987 ; опубл. 01.12.1987. 4 с.

56. Рачковская Г. Е., Захаревич Г. Б. ИК спектры теллургерманатных стекол и их структура. *Журнал прикладной спектроскопии*. 2007. Т. 74. № 1. С. 78-81.

57. Tang B., Wu C., Li J., Fan Y., Hu H., Zhang L. Large-size oxyfluoride glasses used for vis–IR-transmitting windows. *Journal of non-crystalline solids*. 2009. Vol. 355, No. 37-42. P. 2006-2009.

58. Авакянц Л. И., Игнатов А. Н., Крехова Е. Ю., Молев В. И., Поздняков А. Е., Сизов С. Н., Суркова В. Ф. Оптические материалы с особыми свойствами, производимые на Лыткаринском заводе оптического стекла. *Оптический журнал*. 2013. Т. 80. № 4. С. 3-7.

59. Harris D. C. Materials for Infrared Windows and Domes : Properties and Performance. Bellingham, Washington : SPIE, 1999. 428 p.

60. Kobayashi K. Development of infrared transmitting glasses. *Journal of non-crystalline solids*. 2003. Vol. 316, No. 2-3. P. 403-406.

61. Tao G., Ebendorff-Heidepriem H., Stolyarov A. M., Danto S., Badding J. V., Fink Y., Ballato J., Abouraddy A. F. Infrared fibers. Advances in Optics and Photonics. 2015. Vol. 7, No. 2. P. 379-458.

62. Donald I. W., McMillan P. W. Infra-red transmitting materials. Part 2 Non-crystalline materials. *Journal of Materials Science*. 1978. Vol. 13, No. 11. P. 2301-2312.

63. Zhou B., Rapp C. F., Driver J. K., Myers M. J., Myers J. D., Goldstein J., Gupta S. Development of tellurium oxide and lead-bismuth oxide glasses for mid-wave infra-red transmission optics. *Proceedings of SPIE*. 2013. Vol. 8626. P. 86261-862627.

64. Optical glass : пат. 104445930 КНР. № 201410628374.8 ; заявл. 10.11.2014 ; опубл. 15.02.2017. 8 с.

65. Alkali bismuth gallate glasses : пат. 5114884 США. № 691,843 ; заявл. 26.04.1991 ; опубл. 19.05.1992. 6 с.

66. High index optical glass : пат. 3914129 США. № 286,499 ; заявл. 05.09.1972 ; опубл. 21.10.1975. 3 с.

67. High index optical glass : пат. 3826661 США. № 286,498 ; заявл. 05.09.1972 ; опубл. 30.07.1974. 5 с.

68. Чилясов А. В. Получение высокочистых теллуритных стекол систем TeO-ZnO и TeO_2-WO_3 с низким содержанием гидроксильных групп : автореф. дис. … канд. хим. наук : 02.00.01 / Институт химии высокочистых веществ РАН. Нижний Новгород, 2008. 25 с.

69. Munasinghe H. T., Winterstein-Beckmann A., Schiele C., Manzani D., Wondraczek L., Afshar S., Ebendorff-Heidepriem H. Lead-germanate glasses and fibers: a practical alternative to tellurite for nonlinear fiber applications. *Optical Materials Express*. 2013. Vol. 3, No. 9. P. 1488-1503.

70. Демкина Л. И. Физико-химические основы производства оптического стекла : монографія. Ленинград : Химия, 1976. 455 с.

71. Воронкова Е. М., Гречушников Б. П., Дистлер Г. П., Петров И. П. Оптические материалы для инфракрасной техники: монографія. Москва : Наука, 1965. 335 с.

72. ISO 20473:2007. Optics and photonics – Spectral bands. [Чинний від 2007-04-17]. International Organization for Standardisation, 2007. 8 с. (Інформація та документація. Оптика та фотоніка. Діапазони. 2007-04-17).

73. Xia C. Mid-Infrared Supercontinuum Laser System and its Biomedical Applications : Doctor of Philosophy dissertation : University of Michigan. Ann Arbor, MI, 2009. 159 с.

74. Справочник технолога-оптика : 2-е издание, исправленное и дополненное / С. А. Окатов и др.; Санкт-Петербург : Политехника, 2004. 679 с.

75. Yamane M., Asahara Y. Glasses for photonics. New York : Cambridge University Press, 2000. 271 p.

76. Федоров П. П., Закалюкин Р. М., Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. Фторидатные стекла. *Успехи химии*. 2000. Т. 69. №. 8. С. 767-779.

77. Бреховских М. Н., Федоров В. А. Стеклообразные ИК-прозрачные материалы на основе галогенидов I-IV групп. *Неорганические материалы*. 2014. Т. 50. № 9. С. 1000-1005.

78. Jacoboni C., Perrot O., Boulard B. Vapour-phase deposition of rare-earth-doped PZG glasses. *Journal of non-crystalline solids*. 1995. Vol. 184. P. 184-189.

79. Adam J. L. Fluoride glass research in France: fundamentals and applications. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2001. Vol. 107, No. 2. P. 265-270.

80. Полищук С. А., Игнатьева Л. Н., Марченко Ю. В., Бузник В. М. Оксифторидные стекла (обзор). *Физика и химия стекла*. 2011. Т. 37. № 1. С. 3-27.

81. Marczewska A., Środa M., Nocuń M. Thermal and spectroscopic characterization of gallium-tellurite glasses doped BaF_2 and PbO. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 464. P. 104-114.

82. Chung J., Watanabe Y., Yananba Y., Nakatsuka Y., Inoue H. Novel gallate- based oxide and oxyfluoride glasses with wide transparency, high refractive indices, and low dispersions. *Journal of the American Ceramic Society*. 2020. Vol. 103, No. 1. P. 167-175.

83. Dumbaugh W. H. Oxide glasses with superior infrared transmission. *Advances in Optical Materials*. 1984. Vol. 505. P. 97-101.

84. Donald I. W., McMillan P. W. Infra-red transmitting materials. Part 1 Crystalline materials. *Journal of Materials Science*. 1978. Vol. 13, No. 6. P. 1151-1176.

85. Ovcharenko N. V., Smirnova T. V. High refractive index and magneto–optical glasses in the systems TeO_2–WO_3–Bi_2O_3 and TeO_2–WO_3–PbO. *Journal of non-crystalline solids*. 2001. Vol. 291, No. 1-2. P. 121-126.

86. Интюшин Е. Б. Получение пленок вольфрам-теллуритного стекла методом ВЧ-магнетронного распыления и исследование их оптических свойств : автореф. дис. … канд. хим. наук : 02.00.01 / Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского. Нижний Новгород, 2006. 22 с.

87. Моисеев А. Н., Дорофеев В. В., Чилясов А. В., Пименов В. Г., Котерева Т. В., Краев И. А., Плотниченко В. Г., Колташев, В. В. Высокочистое

стекло состава $(TeO_2)_{0.75}(WO_3)_{0.25}$ с низкими оптическими потерями. *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47. № 6. С. 743-747.

88. Савинков В. И. Борогерманатные стекла с высоким содержанием оксидов редкоземельных элементов : автореф. дис. … канд. тех. наук : 05.17.11 / Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. Москва, 2010. 17 с.

89. Костанян К. А., Акопян А. Д., Джавадян, В. Г. Германитные стекла. *Армянский химический журнал*. 1985. Т. 38. № 1. С. 6-28.

90. Nassau K., Chadwick D. L. Nassau K., Chadwick D. L. Glass- Forming Systems Involving GeO_2 with Bi_2O_3, Ti_2O, and PbO. *Journal of the American Ceramic Society*. 1982. Vol. 65, No. 10. P. 486-491.

91. Wood D. L., Nassau K., Chadwick D. L. Optical properties of new oxide glasses with potential for long-wavelength optical fibers. Applied optics. 1982. Vol. 21, No. 23. P. 4276-4279.

92. Касымова С. С., Лунькин С. П., Милюков Е. М. Область стеклообразования и оптические свойства стекол в системе $PbO–Bi_2O_3–GeO_2$. *Физика и химия стекла*. 1976. Т. 2. № 6. С. 503-505.

93. Choi Y. G., Heo J., Ryou S. Y. Effects of GeO_2 Addition on the Stabilities of $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ Glasses. *Journal of the Korean Ceramic Society*. 1995. Vol. 32 No. 11. P. 1269-1275.

94. Dumbaugh W. H., Lapp J. C. Heavy- metal oxide glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1992. Vol. 75, No. 9. P. 2315-2326.

95. Lead gallate glasses : пат. 4483931 США. № 476,929 ; заявл. 21.03.1983 ; опубл. 20.11.1984. 7 с.

96. Infrared transmissive lead bismuthate glasses : пат. 3723141 США. № 126,798 ; заявл. 22.03.1971 ; опубл. 27.03.1973. 4 с.

97. Golis E. Physical and Structural Properties for the $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ Glasses. *Visnyk Lviv Univ. Ser. Physic*. 2007. No. 40. P. 206-210.

98. Старцев Ю. К., Голубева О. Ю. Особенности изменений свойств одно- и двущелочных боратных стекол, содержащих воду. I. Вязкость, тепловое

расширение и кинетика структурной релаксации бинарных щелочно-боратных стекол. *Физика и химия стекла*. 2002. Т. 28. № 3. С. 230-245.

99. Голубева О. Ю., Павинич В. Ф. Вода в структуре бинарных щелочно-боратных стекол по данным ИК спектроскопии. *Физика и химия стекла*. 2005. Т. 31. № 2. С. 209-218.

100. Volf M. B. Chemie skla. Prague : SNTL – Nakl. technicke literatury, 1978. 470 p.

101. Леко В. К., Чистоколова М. В., Прохоренко О. А., Мазурин О. В. Влияние состава и температуры на интенсивность полос поглощения воды в шелочно-силикатных стеклах. *Физика и химия стекла*. 1997. Т. 23. № 3. С. 308-325.

102. Сычева Г. А., Костырева Т. Г. Определение воды в стеклах на основе цинково-фосфатной системы. *Физика и химия стекла*. 2012. Т. 38. № 6. С. 864-868.

103. Аппен А. А. Химия стекла : монографія. Ленинград : Химия, 1970. 352 с.

104. Способ варки стекла в вакуумной печи : пат. 2572479 РФ. № 2014153609/03 ; заявл. 29.12.2014 ; опубл. 10.01.2016. 6 с.

105. Лазерное электрооптическое стекло и способ его изготовления : пат. 2531958 РФ. № 2012117710/03 ; заявл. 02.05.2012 ; опубл. 27.10.2014. 10 с.

106. Асеев В. А., Жукова М. Н., Никоноров Н. В., Пржевуский А. К., Федоров Ю. К., Федорова Е. М. Влияние ОН-групп на спектрально-люминесцентные свойства высококонцентрированных иттербий-эрбиевых стекол. *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. 2006. № 34. С. 74-78.

107. Татаринцев Б. В., Яхкинд А. К. Обезвоживание теллуритных стекол с использованием фторидного метода. *Физика и химия стекла*. 1976. Т. 2. № 4. С. 356-360.

108. O'Donnell M. D. Tellurite and fluorotellurite glasses for active and passive fiberoptic waveguides : Doctor of Philosophy dissertation : University of Nottingham. United Kingdom, 2004. 411 с.

109. Cleek G. W., Scuderi T. G. Effect of Fluorides on Infrared Transmittance of Certain Silicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*. 1959. Vol. 42, No. 12. P. 599-603.

110. Алексеев Н. Е., Изынеев А. А., Кравченко В. Б., Рудницкий Ю. П. Влияние концентрационного тушения и воды на энергетические характеристики стекол, активированных неодимом. *Квантовая электроника*. 1974. Т. 1. № 9. С. 2002-2008.

111. ГОСТ 10978-2014. Стекло и изделия из него. Метод определения температурного коэффициента линейного расширения [Действующий от 2015-05-06]. Москва : Стандартинформ, 2015. 11 с. (Информация и документация).

112. Рижова О. П., Михайлюта О. С., Сігунов О. О. Методи дослідження структури силікатів : навч. посіб. / ДВНЗ УДХТУ. Дніпропетровськ : ДВНЗ УДХТУ, 2012. 208 с.

113. ASTM Diffraction data cards and alphabetical and grouped numerical index of X-ray diffraction data. Philadelphia, 1977. 880 p.

114. ГОСТ 10134.1-2017. Стекло и изделия из него. Методы определения химической стойкости. Определение водостойкости при 98 °С [Действующий от 2019-03-01]. Москва : Стандартинформ, 2018. 12 с. (Информация и документация).

115. ГОСТ 23904-79. Пайка. Метод определения смачивания материалов припоями [Действующий от 2019-06-01]. Москва : Государственным комитетом СССР, 1980. 12 с. (Информация и документация).

116. ОСТ 3-3822-77. Стекло оптическое. Метод определения бессвильности в инфракрасной области спектра. Москва, 1977. 16 с.

117. ГОСТ 3522-81. Материалы оптические. Метод определения пузырности [Действующий от 2019-06-01]. Москва : Государственным комитетом СССР, 1982. 11 с. (Информация и документация).

118. ГОСТ 3519-91. Материалы оптические. Методы определения двулучепреломления [Действующий от 2019-06-01]. Москва : комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. 21 с. (Информация и документация).

119. Мазурин О. В. Электрические свойства стекол : монографія. Ленинград : Ленгосхимиздат, 1962. 162 с.

120. Cheng C. C. Refractive index measurement by prism autocollimation. *American Journal of Physics*. 2014. Vol. 82, No. 3. P. 214-216.

121. Krupych O., Martynyuk-Lototska I., Say A., Boyko V., Goleus V., Hordieiev Y., Vlokh R. Characterization of PbO-B_2O_3-GeO_2-La_2O_3 and PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO glasses: refractive, acoustic, photo-elastic and acousto-optic properties. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2020. Vol. 21, No. 1. P. 47-56.

122. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследований многокомпонентных систем : монография. Москва : Наука, 1976. 390 с.

123. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем : монография. Москва : Металлургия, 1985. 254 с.

124. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии : монография. Москва : Высшая школа, 1978. 319 с.

125. Голеус В. І., Гордєєв Ю. С., Носенко О. В. Властивості легкоплавких стекол в системі PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2. *Питання хімії та хімічної технології*. 2018. № 4. С. 92-96.

126. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А, Амелина А., Гордеев Ю. Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами. *Научные труды : Русенски университет «Ангел Кънчев»*. 2015. Т. 54. С. 96-98.

127. Легкоплавке скло для спаювання : пат. 115363 Україна. № a201510887 ; заявл. 09.11.15 ; опубл. 25.10.17, Бюл. № 20. 4 с.

128. Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. І. Багатосвинцеві легкоплавкі стекла та склокомпозиції на їх основі. *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали І Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2018 р.). Вінниця, 2018. С. 240.

129. Рубан А. С., Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Амеліна О. А. Легкоплавкі стекла для спаювання титанових вводів. Майбутній науковець – 2016 : матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Сєвєродонецьк, 2 грудня 2016 р.). Сєвєродонецьк, 2016. С. 132-134.

130. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы : монография. Москва : Мир, 1970. 312 с.

131. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Вплив умов синтезу на властивості легкоплавких стекол. Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій : матеріали міжн. наук.-практ. конференції (м. Харків, 7–8 листопада 2019 р.). Харків, 2019. С. 109.

132. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., Nosenko A. V. Effect of the melting conditions on the properties of glasses in the system $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. No. 6. P. 47-52.

133. dos Santos I. M. G., Moreira R. C. M., de Souza A. G., Lebullenger R., Hernandes A. C., Leite E. R., Paskocimas C. A., Longo E. Ceramic crucibles: a new alternative for melting of $PbO–BiO_{1.5}–GaO_{1.5}$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2003. Vol. 319. P. 304-310.

134. Sanz O., Haro-Poniatowski E, Gonzalo J., Ferna´ndez Navarro J. M. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. Vol. 352. P. 761-768.

135. Лучинский Г. П. Химия Титана : монография. Москва : Химия, 1971. 472 с.

136. Cardarelli F. Materials Handbook: A Concise Desktop Reference, 2nd ed. London : Springer, 2000. 591 p.

137. Ai-Qiong M., Ming-Xue J. The Thermodynamic Analysis on the System of TiO_2-B_2O_3-C. *School of Material Science and Engineering*. 2008. Vol. 27, No. 5. P. 957-952.

138. Chandra S. Comprehensive inorganic chemistry, 2nd ed. New Deli : New Age International Publishers, 2006. 257 p.

139. А.с. 1070867 СССР, МПК^5 С 04 В 35/46. Способ получения порошка титаната свинца / В. М. Фирсов, П. И. Литвинов, Я. Л. Рыжик, М. А. Мелива, Г. Б. Княжер, Р. А. Журавлева, А. М. Салдугей. № 3477613/33 ; заявл. 28.07.82 ; опубл. 30.07.91, Бюл. № 28.

140. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив $PbTiO_3$ на термічні властивості легкоплавкого склоприпою. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* : матеріали міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 10-11 жовтня 2018 р.). Дніпро, 2018. С. 53-54.

141. Гордеев Ю. С., Амелина А. А., Голеус В. И., Носенко А. В. Композиционные материалы на основе стекол системы PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2 для спаивания с различными металлами. *Хімія та сучасні технології* : матеріали VII міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ, 2015. С. 45-46.

142. Гордеев Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. И., Амелина А. А. Легкоплавкие стеклокомпозиции в широком интервале значений ТКЛР. *Хімія та сучасні технології* : матеріали VIII міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 116-117.

143. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив Ti_2O_3 на термічні властивості склокомпозиціних матеріалів для спаювання. VII Міжн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 11-13 квітня 2018 р.). Київ, 2018. С. 126.

144. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., Nosenko A. V. Low-melting composite glass solders with low thermal expansion. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26, No. 2. P. 375-380.

145. Легкоплавкий припій : пат. 120212 Україна. № a201712224 ; заявл. 11.12.17 ; опубл. 25.10.19, Бюл. № 20. 5 с.

146. Balachandera L., Ramadevudub G., Shareefuddina M., Sayannac R., Venudharc Y. C. IR analysis of borate glasses containing three alkali oxides. *ScienceAsia*. 2013. Vol. 39. P. 278-283.

147. Doweidar H., El-Egili K., Ramadan R., Al-Zaibani M. Structural units distribution, phase separation and properties of $PbO–TiO_2–B2O_3$ glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. Vol. 466-467. P. 37-44.

148. Naresh P., Raju G. N., Kumar V. R., Piasecki M., Kiytyk I. V., Veeraiah N. Optical and dielectric features of zinc oxy fluoro borate glass ceramics with TiO_2 as crystallizing agent. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. P. 2249-2260.

149. Savvova O.V., Shadrina G.N., Pantus D.E Features of structure formation of calcium phosphate silicate glass ceramic materials for the protection of titanium alloys. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2013, No. 5. P. 166-171.

150. Glasses and the glass transition / I. S. Gutzow et. al. New York, NY : Wiley-VCH, 2011. 408 p.

151. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S. Calculation of optical constants of glasses in the $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ oxide system. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. № 5. С. 92-96.

152. Hordieiev Y., Goleus V., Dimitrov T., Amelina A. Development of optical glass for mid-infrared transmission. *Proceedings of the University of Ruse*. 2018. Vol. 57, Book 10.3. P. 10-13.

153. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Оптичне скло для інфрачервоної техніки. *Хімія та сучасні технології :* матеріали IX міжн. наук.-техн. конф. (м. Дніпро, 24–26 квітня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 71-72.

154. Makarov R. I. Statistical Description of Technological Processes in Glass Production. *Glass and Ceramics*. 2014. Vol.71. P. 121-123.

155. Vasiljevic D. Classical and Evolutionary Algorithms in the Optimization of Optical Systems. New York : Springer Science & Business Media, 2002. 279 p.

156. ГОСТ 23136-93. Материалы оптические. Параметры [Действующий от 2018-09-12]. Минск : Издательство стандартов, 1995. 24 с. (Информация и документация).

157. ОСТ 3-4773-80. Стекло оптические бесцветное ТБФ512. Технические условия. Москва, 1981. 15 с.

158. Тимчик Г. С., Філіппова М. В., Маркін М. О. Технологія оптичного виробництва : навч. посіб. для студентів ВНЗ / Київ. політех. інст. ім. Ігоря Сікорського. Київ : НТУУ "КПІ", 2016. 168 с.

159. Ящишин Й. М., Жеплинський Т. Б., Дяківський С. І. Технологія скла у трьох частинах: Ч II Технологія скляної маси : навч. підручник. Львів : Бескид Біт, 2004. 250 с.

160. Пронкин А. А., Бегак О. Ю. О влиянии фторида бария на содержание воды в стеклах системы $Ba(PO_3)_2$-BaF_2. *Физика и химия стекла*. 1978. Т. 4. № 45. С. 606-608.

Додаток А

Програма для розрахунку оптимального складу скла з заданим комплексом властивостей

ORIGIN := 1

Рівняння для розрахунку показника заломлення:

$$nd(x) := nd \cdot x$$

Рівняння для розрахунку коефіцієнта дисперсії (число Аббе):

$$\nu(x) := \nu \cdot x$$

Рівняння для розрахунку середньої дисперсії:

$$\Delta n(x) := \Delta n \cdot x$$

Межі вмісту компонентів, мас.%:

$$\begin{pmatrix} PbO \\ Bi2O3 \\ GeO2 \\ B2O3 \\ TeO2 \\ TiO2 \\ ZnO \\ ZrO2 \\ SiO2 \\ CdO \\ BaO \\ Al2O3 \\ Na2O \\ La2O3 \\ K2O \\ Li2O \\ As2O3 \\ Sb2O3 \end{pmatrix} \quad min := \begin{pmatrix} 50 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 5 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad max := \begin{pmatrix} 80 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 4 \\ 0 \\ 15 \\ 0 \\ 5 \\ 0 \\ 5 \\ 0 \\ 5 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Цільова функція:

(Мінімальний вміст SiO_2, мас.%)

$$f(x) := x_9$$

Given

Задані обмеження на властивості скла:

1. Показник заломлення

$$nd \geq 1.94$$

$$nd \leq 1.955$$

2. Коефіцієнт дисперсії

$$v \geq 20.0$$

$$v \leq 23.5$$

3. Середня дисперсія

$$\Delta n \geq 390$$

$$\Delta n \leq 460$$

Задані обмеження на вміст компонентів:

1. Межі вмісту компонентів, мас.%:

$$x \geq min$$

$$x \leq max$$

2. Сума всіх оксидів, мас.%:

$$\sum_{i=1}^{18} x_i = 100$$

$$xx := Minimize(f, x)$$

Цільова функція (мінімальне значення SiO_2)

$$f(xx) = 15$$

Результати розрахунку складу та значень властивостей

Хімічний склад скла

мол.%

xmol =

	1	
1	52.094	PbO
2	0	Bi2O3
3	0	GeO2
4	0	B2O3
5	0	TeO2
6	0	TiO2
7	6.772	ZnO
8	0	ZrO2
9	37.11	SiO2
10	0	CdO
11	1.291	BaO
12	0	Al2O3
13	0	Na2O
14	0	La2O3
15	2.733	K2O
16	0	Li2O
17	0	As2O3
18	0	Sb2O3

мас.%

xmas =

	1	
1	78.227	PbO
2	0	Bi2O3
3	0	GeO2
4	0	B2O3
5	0	TeO2
6	0	TiO2
7	3.709	ZnO
8	0	ZrO2
9	15	SiO2
10	0	CdO
11	1.332	BaO
12	0	Al2O3
13	0	Na2O
14	0	La2O3
15	1.732	K2O
16	0	Li2O
17	0	As2O3
18	0	Sb2O3

Властивості скла

Показник заломлення скла:

nd = 1.941

Коефіцієнт дисперсії скла:

ν = 20.44

Середня дисперсія скла:

$\Delta n = 460 \cdot 10^{-4}$

Додаток Б

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор
НВП ТзОВ «Стеліт»
Осечкін І.С._____
«_7_» _квітня_ 2020 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Харченко О.В._____
«_14_» _квітня_ 2020 р.

АКТ

виробничих випробувань легкоплавкого композитного склоприпою для герметизації металокерамічних вузлів

Представники НВП ТзОВ «Стеліт» в особі головного контролера якості Прімович М.А., начальника лабораторії Осечкіна М.С., з однієї сторони, та представники ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» - д.т.н., проф. Голеус В.І. та аспіранта Гордєєв Ю.С., з другої сторони склали даний акт про наступне.

В період січень – лютий 2020 року в умовах НВП ТзОВ «Стеліт» були проведенні виробничі випробування металокерамічних вузлів, спаяних легкоплавким композитним склоприпоєм, який був розроблений в ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» на кафедрі хімічної технології кераміки, скла та будівельних матеріалів.

Мета випробувань: визначити можливість використання легкоплавкого композитного склоприпою для одержання герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК-94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах.

Технологічний процес виготовлення легкоплавкого композитного склоприпою включав такі операції:

Варка скла. Скло складу, мол. %: PbO – 55, ZnO – 5, B_2O_3 – 25, SiO_2 – 15 варилося в платиновому тиглі в електричній печі з карбідкремнієвими нагрівачами при температурі 950°С впродовж 30 хв. Виробіток скла проводився шляхом відливання розплаву скла на металеву плиту, після чого скло піддали сухому помелу в кульовому млині до проходження через сито 009;

Складання композиційної суміші. На основі отриманого порошку скла складалася композиційна суміш, яка містила, мас. %: скло – 92; Ti_2O_3 – 8. Оксид титану(III) попередньо був подрібнений до питомої поверхні 1500 ÷ 2000 $см^2/г$. Шихта композиційної суміші готувалася змішуванням вихідних порошкових компонентів в кульовому млині до отримання однорідної суміші.

Виготовлення пасти. Для нанесення склоприпою на з'єднувальні поверхні металокерамічного вузлу, готувалася паста з порошкової композиції склоприпою та зв'язки на основі терпеніолу з 5% етилцелюлози, вміст зв'язки в пасті - 15%.

Пайка металокерамічних вузлів проводилася за наступною технологією:

Підготовка поверхонь металокерамічних вузлів. Перед спаюванням поверхні кераміки та ковара попередньо підлягають очищенню та знежирення. Керамічну частину корпусу знежирювали очисткою в ізопропіловому спирті. Рамку з ковару травили в суміші 10% соляної і 10% азотної кислот при 70ºС, з подальшою нівеляцією.

Збірка металокерамічних вузлів. Збірка металокерамічних вузлів відбувалася з одночасним нанесенням пасти склоприпою на з'єднувані поверхні кераміки та ковару та подальшою їх сушкою при температурі 100ºС впродовж 20-30 хв.

Пайка металокерамічних вузлів. Пайка вузлів здійснювалася в муфельній печі при температурі 420ºС впродовж 30 хв. з повільним охолодження до температури 300ºС зі швидкістю 2ºС/хв і подальшим інерційним охолодженням разом з піччю.

Спаяні за вищенаведеною технології металокерамічні вузли в кількості 50 штук піддавалися випробуванням на герметичність; вплив зміни температур (4 цикли від мінус 60°С до плюс 150°С); вплив багаторазових ударів (4000 ударів при прискоренні 150 м/с^2 та тривалості ударного імпульсу 5 мс) і на віброміцність (в двох взаємно перпендикулярних напрямках в діапазоні частот 2000 Гц з амплітудою прискорення 200 м/с^2) відповідно до ГОСТ 20.57.406-81.

Висновок

Після проведення вищевказаного циклу випробувань герметичними були 47 зразків. На підставі отриманих результатів випробувань зроблено висновок про можливість використання легкоплавкого композитного склоприпою розробленого в ДВНЗ «УДХТУ» для одержання герметичного з'єднання алюмооксидної кераміки ВК-94 зі сплавом "ковар" в металокерамічних вузлах.

Від НВП ТзОВ «Стеліт»
Головиний контролер якості, к.т.н.
Прімович М.А._____
Начальник лабораторії
Осечкіна М.С. _____

Від ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Зав. кафедри ХТКС та БМ, д.т.н., проф.
Голеус В.І. _____
Аспірант кафедри ХТКС та БМ
Гордєєв Ю.С. _____

Додаток В

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Директор
ДП «Ізюмський приладобудівний завод»
Філоненко С.В. _____
«14» березня 2018 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ:

Проректор з наукової роботи
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Харченко О.В. _____
«20» березня 2018 р.

Акт
виробничих випробувань оптичного скла

Представники ДП «Ізюмський приладобудівний завод» в особі Заступника директора - головного конструктора Коваленко В.В. та головного технолога оптичного скловиробництва Олим С. О., з однієї сторони, та представники ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» - д.т.н., проф. Голеус В.І. та м.н.с., аспірант Гордєєв Ю.С., із другої сторони склали даний акт про те, що в період жовтень – листопад 2017 року на базі ДП «Ізюмський приладобудівний завод» були проведенні дослідно-промислові випробування оптичного безкольорового скла, яке було розроблене в ДВНЗ «УДХТУ» на кафедрі хімічної технології кераміки та скла.

Оптичне скло для випробувань виготовлялось в умовах ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет» (м. Дніпро) у вигляді заготовок діаметром 30 мм та товщиною 5-10 мм.

За результатами проведених випробувань встановленні такі значення властивостей розробленого оптичного скла:

- показник заломлення n_e = 1,955±0,010;
- робочий діапазон довжин хвиль 0,4 - 5,5 мкм;
- спектральний показник поглинання – I категорія.

Висновок

Оптичне безкольорове скло, розроблене в ДВНЗ «УДХТУ» по основним фізико-хімічним характеристикам відповідає вимогам, які пред'являються до оптичного скла, яке використовується при виготовленні оптичних деталей приладів, що працюють у видимій і ближній інфрачервоній області спектра.

Від ДП «Ізюмський: приладобудівний завод»

Заступник директора-
Головний конструктор
Коваленко В.В. _____

Головний технолог
оптичного скловиробництва
Олим С. О. _____

Від ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»:

Зав. кафедри ХТКС, д.т.н., проф.
Голеус В.І. _____

М.н.с., аспірант кафедри ХТКС
Гордєєв.Ю.С. _____

Додаток Г

ЗАТВЕРДЖУЮ

Перший проректор ДВНЗ УДХТУ

д-р тех. наук., доцент

Зайчук О.В. _____

«26» травня 2020 р.

Акт

впровадження в навчальний процес ДВНЗ УДХТУ

результатів дисертаційної роботи Гордєєва Юрія Сергійовича

«Легкоплавкі стекла та матеріали на основі свинцевоборатної та свинцевогерманатної систем»

Цим актом засвідчується, що результати дисертаційної роботи Гордєєва Юрія Сергійовича впроваджено в навчальний процес кафедри хімічних технологій кераміки, скла та будівельних матеріалів ДВНЗ УДХТУ. Теоретичні та експериментальні результати, які отримані в ході досліджень, використані в курсах лекцій, практичних і лабораторних заняттях з дисциплін «Фізико-хімічні основи технології тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів», «Науково-дослідна та асистентська практики», «Виробництво скла, склокристалічних матеріалів та виробів з них», «Виробництво захисних та інших функціональних покриттів на металах та кераміці».

Результати досліджень Гордєєва Ю.С., які наведені в дисертаційній роботі, мають практичну значимість при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Декан факультету хімічних технологій
та екології, к.х.н., доцент Сухомлин Д.А.

Начальник навчально-наукового центру Смотраєв Р.В.

Додаток Д

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Носенко А. В., Гордеев Ю. С., Голеус В. И. Отрицательное тепловое расширение оксида титана(III). *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 1. С. 87-91.

2. Голеус В. І., Гордєєв Ю. С., Носенко О. В. Властивості легкоплавких стекол в системі $PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2$. *Питання хімії та хімічної технології*. 2018. № 4. С. 92-96.

3. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S. Calculation of optical constants of glasses in the $PbO–B_2O_3–SiO_2–GeO_2$ oxide system. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. № 5. С. 92-96.

4. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., Nosenko A. V. Low-melting composite glass solders with low thermal expansion. *Functional Materials*. 2019. Vol. 26, No. 2. P. 375-380.

5. Goleus V. I., Hordieiev Yu. S., Nosenko A. V. Effect of the melting conditions on the properties of glasses in the system $PbO–ZnO–B_2O_3–SiO_2$. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2019. No. 6. P. 47-52.

6. Krupych O., Martynyuk-Lototska I., Say A., Boyko V., Goleus V., Hordieiev Y., Vlokh R. Characterization of $PbO-B_2O_3-GeO_2-La_2O_3$ and $PbO-B_2O_3-SiO_2-ZnO$ glasses: refractive, acoustic, photo-elastic and acousto-optic properties. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2020. Vol. 21, No. 1. P. 47-56.

7. Голеус В., Димитров Ц., Носенко А, Амелина А., Гордеев Ю. Легкоплавкие стеклокомпозиционные материалы для спаивания с различными металлами и сплавами. *Научни трудове на Русенски университет. Серия 10.1. Химични технологии*. 2015. Т. 54. С. 96-98.

8. Hordieiev Y., Goleus V., Dimitrov T., Amelina A. Development of optical glass for mid-infrared transmission. *Proceedings of the University of Ruse*. 2018. Vol. 57, Book 10.3. P. 10-13.

9. Пат. 115363 Україна, МПК C03C 27/04 (2006.1), C03C 3/074 (2006.01) Легкоплавке скло для спаювання / Носенко О.В., Голеус В.І., Амеліна О.А., Гордєєв Ю.С. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2015 10887 ; заявл. 09.11.15 ; опубл. 25.10.17, Бюл. № 20. 4 с.

10. Пат. 120212 Україна, МПК C03C 27/04 (2006.1), C03C 3/074 (2006.01) Легкоплавкий припій / Голеус В.І., Носенко О.В., Гордєєв Ю.С., Амеліна О.А. ; заявник та власник патенту ДВНЗ УДХТУ. – № а 2017 12224 ; заявл. 11.12.17 ; опубл. 25.10.19, Бюл. № 20. 5 с.

11. Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. І. Багатосвинцеві легкоплавкі стекла та склокомпозиції на їх основі. *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали І Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2018 р.). Вінниця, 2018. С. 240.

12. Рубан А. С., Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Амеліна О. А. Легкоплавкі стекла для спаювання титанових вводів. *Майбутній науковець – 2016* : матеріали всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Сєвєродонецьк, 2 грудня 2016 р.). Сєвєродонецьк, 2016. С. 132-134.

13. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Вплив умов синтезу на властивості легкоплавких стекол. *Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій* : матеріали міжн. наук.-практ. конференції (м. Харків, 7–8 листопада 2019 р.). Харків, 2019. С. 109.

14. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив $PbTiO_3$ на термічні властивості легкоплавкого склоприпою. *Фізико-хімічні проблеми технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів* : матеріали міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 10-11 жовтня 2018 р.). Дніпро, 2018. С. 53-54.

15. Гордеев Ю. С., Амелина А. А., Голеус В. И., Носенко А. В. Композиционные материалы на основе стекол системы PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2 для спаивания с различными металлами. *Хімія та сучасні технології :* матеріали VII міжн. наук.-техн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених (м. Дніпропетровськ, 27–29 квітня 2015 р.). Дніпропетровськ, 2015. С. 45-46.

16. Гордеев Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. И., Амелина А. А. Легкоплавкие стеклокомпозиции в широком интервале значений ТКЛР. *Хімія та сучасні технології :* матеріали VIII міжн. наук.-техн. конференції (м. Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.). Дніпро, 2017. С. 116-117.

17. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І., Носенко О. В. Вплив Ti_2O_3 на термічні властивості склокомпозиціних матеріалів для спаювання. VII Міжн. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 11-13 квітня 2018 р.). Київ, 2018. С. 126.

18. Гордєєв Ю. С., Голеус В. І. Оптичне скло для інфрачервоної техніки. *Хімія та сучасні технології :* матеріали IX міжн. наук.-техн. конф. (м. Дніпро, 24–26 квітня 2019 р.). Дніпро, 2019. С. 71-72.

19. Гордєєв Ю. С., Носенко О. В., Голеус В. І. Хімічна стійкість стекол в системі PbO-ZnO-B_2O_3-SiO_2. *Хімічні проблеми сьогодення* : матеріали III Міжн. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених (м. Вінниця, 27–29 березня 2020 р.). Вінниця, 2020. С. 131.