А 05.17.01
О-361

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԿՐԹՈՒԹՅԱՆ ԵՎ ԳԻՏՈՒԹՅԱՆ
ՆԱԽԱՐԱՐՈՒԹՅՈՒՆ
ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՃԱՐՏԱՐԱԳԻՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆ

Հովհաննիսյան Մարտուն Ռաֆայելի

ԲԻՍՄՈՒԹ-ԲՈՐԱՏԱՅԻՆ ԵՎ ՏԵԼՈՒՐ-ՄՈԼԻԲԴԱՏԱՅԻՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ՀԻՄՔՈՎ ԴՅՈՒՐԱՀԱԼ ԿԱՊԱԿՑՈՂ ԱՊԱԿԻՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄ

Ե.17.01-«Անօրգանական նյութերի տեխնոլոգիա» մասնագիտությամբ
տեխնիկական գիտությունների թեկնածուի գիտական աստիճանի
հայցման ատենախոսության

ՍԵՂՄԱԳԻՐ

ԵՐԵՎԱՆ 2009

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ИНЖЕНЕРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ АРМЕНИИ

Оганесян Мартун Рафаелович

РАЗРАБОТКА ЛЕГКОПЛАВКИХ ПРИПОЕЧНЫХ СТЁКОЛ НА ОСНОВЕ ВИСМУТБОРАТНЫХ И ТЕЛЛУРМОЛИБДАТНЫХ СИСТЕМ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.01- "Технология неорганических материалов"

ЕРЕВАН 2009

© National Library of Armenia OCR by Portmind

Ատենախոսության թեման հաստատվել է Հայաստանի Պետական Ճարտարագիտական Համալսարանում

Գիտական ղեկավար՝ տեխնիկական գիտությունների թեկնածու, դոցենտ Ն.Բ. Կնյազյան

Պաշտոնական ընդիմախոսներ՝ քիմիական գիտությունների դոկտոր, պրոֆեսոր Բաբայան Հ.Գ.

տեխնիկական գիտությունների թեկնածու Ջավադյան Վ.Գ.

Առաջատար կազմակերպություն՝ Ռուս-Հայկական (Սլավոնական) համալսարանի էլեկտրոնային սարքավորումների կառույցի եւ նյութերի տեխնոլոգիայի ամբիոն

Պաշտպանությունը կայանալու է «11» սեպտեմբերի 2009թ., ժամը 15^{00}-ին Հայաստանի պետական Ճարտարագիտական Համալսարանում գործող ԲՈՀ-ի 057 մասնագիտական խորհրդի նիստում (0009, Երեւան, Տերյան փ., 105):

Ատենախոսությանը կարելի է ծանոթանալ ՀՊՃՀ-ի գրադարանում:

Սեղմագիրն առաքված է «03» հուլիսի 2009թ

057 մասնագիտական խորհրդի գիտական քարտուղար, ք.գ.թ., դոցենտ՝ Ա.Մ. Կալպակյան

Тема диссертационной работы утверждена в Государственном Инженерном Университете Армении

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент **Н.Б. Князян**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор **Г.Г. Бабаян**

кандидат технических наук **В.Г. Джавадян**

Ведущая организация: Кафедра технологии материалов и структур электронной техники Российско-Армянского (Славянского) университета

Защита диссертации состоится "11" сентября 2009г. в 15^{00} часов на заседании Специализированного совета ВАК 057 Государственного Инженерного Университета Армении (0009, г.Ереван, ул.Теряна, 105).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГИУА.

Автореферат разослан "03" июля 2009г.

Учёный секретарь Специализированного совета к.х.н., доцент А.М. Калпакян

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ԱԶԳԱՅԻՆ ԳՐԱԴԱՐԱՆ
ՀԱՄԱՐ
3135-2009

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Развитие электронной техники сопровождается интенсивными исследованиями по созданию оксидных припоечных стёкол и стеклокомпозиций различного функционального назначения с широким интервалом герметизации или спекания. Начиная с 90-х годов прошлого столетия велись интенсивные исследования бессвинцовых легкоплавких стекол(ЛС) на основе систем $ZnO-B_2O_3$, $ZnO-P_2O_5$, $SnO-P_2O_5$, $SnO-ZnO-P_2O_5$, $Bi_2O_3-B_2O_3$, $Bi_2O_3-B_2O_3-ZnO$. Однако ужесточившиеся экологические требования, приведшие с июня 2006 года к ограничению или запрету на использование в изделиях электронной техники токсичных материалов, включая PbO сделали особо актуальной проблему создания бессвинцовых аналогов припоечных материалов.

Основным препятствием для разработки новых составов ЛС является недостаточное количество исследованных фазовых диаграмм и новых бесщелочных стекол эвтектических составов, способных обеспечить низкотемпературное растекание. Не менее актуальной задачей является выявление новых низкотемпературных кристаллических соединений стехиометрических составов, используемых в качестве наполнителей при разработке низкотемпературных стеклокристаллических материалов (СКМ).

Детальное изучение литературных источников привело к выбору таких направлений, как исследование диаграмм состояния и стеклообразования ранее не исследованной системы $ZnO-MoO_3-TeO_2$ с целью выявления глубоких тройных эвтектик с температурой ликвидуса ($T_л$) <500^0C и разработки ЛС.

Отсутствие диаграммы состояния стеклообразующей системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ препятствовало разработке новых ЛС и СКМ. Уникальностью системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ является наличие 12-ти бинарных соединений и 12-ти легкоплавких эвтектик в бинарных системах $BaO-B_2O_3$, $Bi_2O_3-B_2O_3$ и четырёх легкоплавких тройных соединений, выявленных в 2005-2006 гг. Предполагая существование большого количества тройных легкоплавких эвтектик, для исследования была выбрана тройная система $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$. Выбор также основывался на выявленной ранее различными авторами высокой склонности к стеклообразованию системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$.

Цель и задачи работы. Целью диссертационной работы является всестороннее изучение новых стеклообразующих систем, предназначенных для разработки легкоплавких стеклообразных, стеклокристаллических и керамических материалов.

Для достижения поставленной цели в работе были намечены и решены следующие задачи:

- исследование систем $ZnO-MoO_3-TeO_2$ и $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ с целью построения диаграмм состояния и стеклообразования, выявления новых химических соединений и легкоплавких тройных эвтектик;
- исследование влияния состава синтезированных стёкол на термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР);

© National Library of Armenia

• исследование закономерностей изменения дилатометрических и диэлектрических характеристик стехиометрических соединений изученных систем;

• разработка ЛС с низкой температурой оплавления на основе выявленных эвтектических составов;

• разработка легкоплавких стеклокомпозиций с использованием синтезированных новых ЛС и керамического материала с отрицательным ТКЛР.

Научная новизна работы

1. Впервые изучена фазовая диаграмма системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$, выявлены два новых конгруэнтно плавящихся при 725 и 695°С тройных соединения $BaBi_2B_2O_7$ и $BaBi_{10}B_6O_{25}$, 16 тройных эвтектик ($E_1...E_{16}$), имеющих интервал изменения $T_л$ от 585 до 750°С.

2. Построена диаграмма стеклообразования системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ в зависимости от скорости охлаждения расплава.

3. Впервые изучена и построена фазовая диаграмма системы $ZnO-MoO_3-TeO_2$, выявлены новое тройное соединение $ZnTeMo_2O_9$, 7 тройных эвтектик ($E_1...E_7$) с интервалом изменения $T_л$ от 480 до 595°С.

4. Построена диаграмма стеклообразования системы $ZnO-MoO_3-TeO_2$ в зависимости от скорости охлаждения расплава.

5. Построены диаграммы изменения ТКЛР стёкол систем $ZnO-MoO_3-TeO_2$ и $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ и исследованы закономерности изменения дилатометрических свойств закристаллизованных стёкол, соответствующих по составу двойным и тройным соединениям исследованных систем.

Практическая ценность работы. На основании изученных и построенных нами диаграмм состояния и стеклообразования систем $ZnO-MoO_3-TeO_2$ и $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ создана основа для разработки новых составов легкоплавких бессвинцовых стекол, стеклокерамических и керамических материалов.

На основе легкоплавких эвтектик в системе $ZnO-MoO_3-TeO_2$ разработано стекло ЛС-140 с Tg=300°С, ТКЛР=$140\cdot10^{-7}K^{-1}$ и с температурой полного растекания 420...440°С на подложках из оконного стекла, алюмооксидной керамики и монокристаллического кремния.

В системе $ZnO-MoO_3$ получен керамический материал $ZnMoO_4$(ZM) с отрицательным ТКЛР (20-300°С)=$(-3)\cdot10^{-7}K^{-1}$, диэлектрической проницаемостью (частота 10^6 Гц, комнатная температура) равной 9,42, и низкими диэлектрическими потерями $tg\delta=2\cdot10^{-4}$.

На основе стекла ЛС-140 и керамического наполнителя(КН) из фракционированного порошка ZM разработана стеклокомпозиция СК-86 с ТКЛР $86\cdot10^{-7}K^{-1}$, имеющая полное растекание на оконном стекле при температурах 440...460°С.

В системе $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ получено легкоплавкое стекло М-12, которое прошло положительную технологическую апробацию в ООО "Монокристалл" (г.Ставрополь, РФ) в составе бессвинцовых алюминиевых паст для тыльной металлизации кремниевых солнечных элементов. В НПП Материаловедения (г. Ереван) отработана технология крупнолабораторной варки стекла М-12 в кварцевом тигле ёмкостью 1 л.

Апробация результатов. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на XXI Международном конгрессе по стеклу (Франция, 2007г.), Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2007г.), 15-ом симпозиуме МНТЦ-Корея: "Будущее развитие технологии материалов для электроники" (Южная Корея, 2007г.), 6-й Международной конференции по боратам (Япония, 2008г), XXI Международном конгрессе по кристаллографии (Япония, 2008г.), Первой научной конференции Армянского Химического Общества (Ереван, 2008г.).

Публикации. По результатам выполненного исследования опубликовано 7 научных работ (4 научных статьи, 3 тезиса докладов), список которых приводится в конце автореферата.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, основных выводов, списка использованной литературы из 109 наименований. Работа изложена на 140 страницах, содержит 84 рисунка, 11 таблиц. Диссертация написана на русском языке.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, представлены научная новизна и практическое значение работы, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе (литературный обзор) проводится критический обзор работ в области разработки ЛС и дается анализ диаграмм состояния систем, составляющих основу тройной системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$. Приводятся сведения об исследованных разрезах в тройной системе и соединениях выявленных в этой системе в 2004-2007 гг., дается анализ диаграмм состояния бинарных систем концентрационного треугольника тройной системы $ZnO-MoO_3-TeO_2$.

Рассмотрены структурные особенности основных стеклообразователей B_2O_3 и TeO_2 и влияние оксидов модификаторов на структуру и стеклообразующую способность бинарных и более сложных боратных и теллуритных систем.

Во второй главе приводится методика исследования расплавов, стекол и СКМ. В качестве исходных материалов при приготовлении шихт использованы борная кислота, углекислый барий, оксиды висмута, теллура, цинка и молибдена квалификаций «хч» и «осч». Варка стекол проводилась в тиглях из кварцевого стекла при температурах 900...1200°С в электрической печи Nabertherm HT 04/17. Шихта засыпалась в предварительно нагретые кварцевые тигли и выдерживалась в печи от

© National Library of Armenia

15 до 30 мин. при температурах варки для получения гомогенного расплава. Область стеклообразования в исследуемых системах определялась визуально отливкой 15…20г расплава на холодную металлическую плиту и закалкой расплава способом сверхбыстрого охлаждения. При разных скоростях охлаждения расплава визуально и рентгенофазовым анализом (РФА) изучалось наличие в стеклах зародышей кристаллических фаз. Образцы стекол, полученные в виде штабиков и дисков, отжигались в муфельной печи при температурах, соответствующих вязкости стекол ~10^{13} Па·с, определённых из кривых дифференциально-термического анализа (ДТА). Составы стёкол контролировались методом химического анализа. Переход диоксида кремния из тигля варочного сосуда в расплав не превышал 0,5…1,0 масс.%.

Измерения ДТА проводились на дериватографе Q-1500 фирмы МОМ в тиглях из Al_2O_3 со скоростью нагрева 10^0/мин, воспроизводимость измерений термических эффектов составляла $\pm5^0$C.

Рентгенограммы порошков закристаллизованных стёкол и керамических материалов снимались на дифрактометре ДРОН-3 с медным излучением и никелевым фильтром при скорости съемки 2^0/мин. При расшифровке рентгенограмм была использована база данных ICDD PDF-2 за 2008 год.

ТКЛР стекол, закристаллизованных стекол и керамического материала (КМ) измерялся на вертикальном кварцевом дилатометре ДКВ-4 со скоростью подъема температуры 3^0/мин, который отградуирован по эталонному образцу монокристаллического сапфира. Дилатометрические температуры стеклования (T_g) и начала деформации ($T_{н.д.}$) стекол определялись по кривым относительного удлинения стёкол. Точность измерения составляла: для ТКЛР- $\pm5\cdot10^{-7}$ K^{-1}; для T_g и $T_{н.д.}$- $\pm5^0$C.

Плотность стекол и фракционированных порошков синтезированных материалов определялась пикнометрическим методом в очищенном керосине с точностью $\pm0{,}003$ г/см^3.

Температурная зависимость электросопротивления, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов в твёрдом состоянии измерялась на LCR-метре фирмы QuadTech, одновременно на частотах 10^2…10^6 Гц. Для изучения электрических параметров образцы изготавливались в виде плоскопараллельных дисков толщиной 1…2 мм и диаметром 16…20 мм с серебряными электродами, нанесенными методом вакуумного напыления.

Растекаемость стекол изучалась методом "стоячей капли", который заключался в измерении диаметра капли образца прессованного порошка стекла диаметром 8 мм и весом 2 г после термической обработки в электрической печи Naber с программным управлением.

Исследование температурной зависимости краевого угла смачивания проводилось в электрической горизонтальной трубчатой печи с присоединенными проектором, осветительным и фотографирующим устройствами. Расчёты краевого угла смачивания проводили компьютерной обработкой проекции капли на экране,

образовавшейся в результате растекания и смачивания подложки образцом прессованного порошка стекла диаметром 8 мм и весом 2г.

В третьей главе представлены результаты построения диаграмм состояния тройных систем $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ и $ZnO-MoO_3-TeO_2$.

Для построения диаграмм состояния тройных систем была проведена триангуляция систем $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ и $ZnO-TeO_2-MoO_3$. Концентрационный треугольник $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ разделен на следующие элементарные треугольники: $BiBO_3$-F-C, $BiBO_3$-F-$Bi_4B_2O_9$, $BiBO_3$-C-$Bi_3B_5O_{12}$, F-E-C, C-BaB_2O_4-E, C-$Bi_3B_5O_{12}$-D, $Bi_4B_2O_9$-F-Bi_2O_3, E-Bi_2O_3-F, C-BaB_2O_4-$Ba_2B_{10}O_{17}$, $Ba_2B_{10}O_{17}$-D-C, $Ba_2B_{10}O_{17}$-D-B_2O_3, $Bi_3B_5O_{12}$-D-$Bi_2B_8O_{15}$, D-$Bi_2B_8O_{15}$-B_2O_3.

В первую очередь была проведена коррекция диаграммы бинарной системы Bi_2O_3-B_2O_3, т.к. не был известен характер и $T_{пл}$ центрального соединения ортобората висмута $BiBO_3$ бинарной системы. В результате коррекции выявлены его конгруэнтный характер плавления при температуре 690 ± 5^0C и эвтектический состав e_3(48.5Bi_2O_3•51.5 B_2O_3 мол.%) с $T_{пл}$=665±5°C, образованный между $BiBO_3$и $Bi_3B_5O_{12}$. Очерчено поле первичной кристаллизации $BiBO_3$, которое ограничено эвтектиками e_2 и e_3 (рис.1).

Методами РФА и ДТА изучены фазовые равновесия 12-ти псевдобинарных разрезов, а также сечений элементарных треугольников системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$: $BiBO_3$-BaB_2O_4, $Bi_4B_2O_9$-$BaBi_2B_2O_7$, $BiBO_3$-$BaBi_{10}B_6O_{25}$, $BaBi_{10}B_6O_{25}$–$BaBi_2B_4O_{10}$, $BaBi_2B_4O_{10}$–50%BaO•50%Bi_2O_3, BaB_2O_4-Bi_2O_3, $Bi_3B_5O_{12}$- $BaBi_2B_4O_{10}$, $BaBi_2B_4O_{10}$-89.9BaO•10.1Bi_2O_3, $Bi_3B_5O_{12}$-$BaBiB_{11}O_{19}$, $BaBiB_{11}O_{19}$-$Ba_2B_{10}O_{17}$, $BaBi_2B_4O_{10}$-$Ba_2B_{10}O_{17}$, $BaBi_2B_4O_{10}$-BaB_4O_7.

В результате проведенных исследований построена диаграмма состояния системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ (рис.2); обнаружены два новых тройных соединения $BaBi_{10}B_6O_{25}$ и $BaBi_2B_2O_7$, плавящихся конгруэнтно при 690 и 725^0C соответственно, и определены рентгеновские характеристики, которые отсутствуют в новейшей базе данных. По виду хода кривой ликвидуса предполагается существование нового третьего тройного соединения $BaBi_8B_2O_{16}$, плавящегося инконгруэнтно при 725^0C и имеющего $T_л$=780^0C. Выявлено 16 тройных эвтектических составов E_1…E_{16}, имеющих $T_л$ в интервале 585…750^0C.

Концентрационный треугольник $ZnO-MoO_3-TeO_2$ разделен на восемь элементарных треугольников: B-MoO_3-Te_2MoO_7, B-A-Te_2MoO_7, A-Te_2MoO_7-TeO_2, A-$ZnTeO_3$-TeO_2, B-$ZnMoO_4$-MoO_3, A-$ZnMoO_4$-B, A-$ZnMoO_4$-ZnO, A- $ZnTeO_3$-ZnO.

Методами РФА и ДТА изучены фазовые равновесия семи псевдобинарных разрезов, а также сечений элементарных треугольников системы $ZnO-MoO_3-TeO_2$: $ZnTeO_3$-MoO_3, Te_2MoO_7-B, Te_2MoO_7-A, $ZnMoO_4$-TeO_2, B-$ZnMoO_4$, Te_2MoO_7-$ZnMoO_4$, Te_2MoO_7-ZnO.

В результате проведенных исследований построена диаграмма состояния системы $ZnO-TeO_2-MoO_3$ (рис.2); обнаружено новое тройное соединение $ZnTeMo_2O_9$, плавящееся конгруэнтно при 620^0C, и определены его рентгеновские характеристики.

© National Library of Armenia

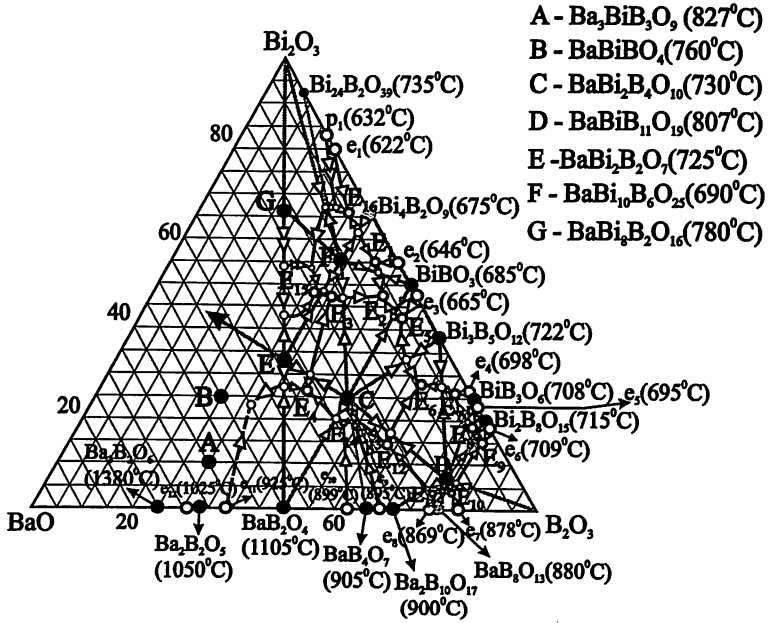

Рис.1. Диаграмма состояния системы BaO-B_2O_3-Bi_2O_3

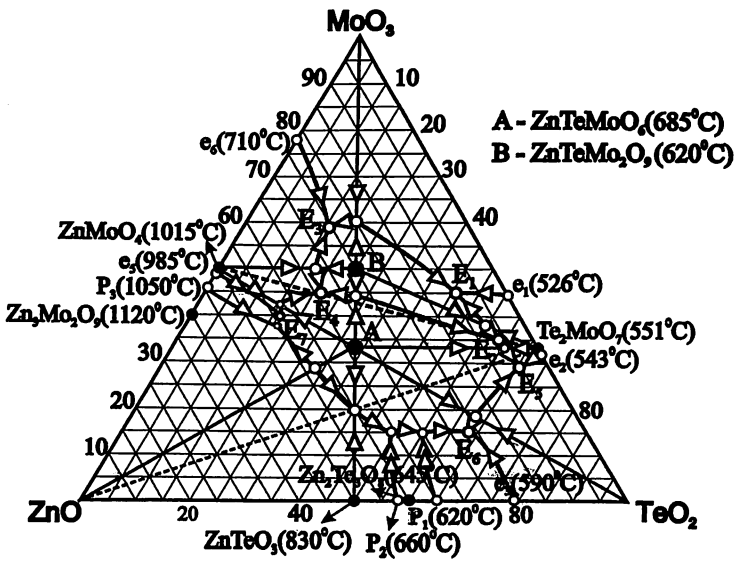

Рис.2. Диаграмма состояния системы ZnO-MoO_3-TeO_2

Очерчены поля кристаллизации основных соединений системы: TeO_2, MoO_3, ZnO, Te_2MoO_7, $ZnMoO_4$, $Zn_2Te_3O_8$, $ZnTeO_3$, $ZnTeMoO_6$ и $ZnTeMo_2O_9$. Выявлено семь тройных эвтектических составов $E_1 \ldots E_7$, имеющих $T_л$ в интервале 480…595°C.

В четвертой главе представлены результаты исследования стеклообразования, физико-химических свойств стёкол и стехиометрических соединений изученных систем.

Диаграммы стеклообразования в исследованных тройных системах BaO-B_2O_3-Bi_2O_3 и ZnO-MoO_3-TeO_2 (рис.3) построены при использовании контролируемых скоростей охлаждения расплавов до 10, 10^2, и ($10^3 \ldots 10^4$) °/с. Термин "диаграмма" а не "область" стеклообразования учитывает взаимосвязь между диаграммой состояния и стеклообразующей способностью системы.

Область стабильных стёкол включает бинарные соединения BaB_4O_7, $Ba_2B_{10}O_{17}$, BaB_8O_{13}, $Bi_4B_2O_9$, $BiBO_3$, $Bi_3B_5O_{12}$, BiB_3O_6 и $Bi_2B_8O_{15}$ в системах BaO-B_2O_3 и Bi_2O_3-B_2O_3. В системе BaO-Bi_2O_3-B_2O_3 известны четыре тройных соединений: $BaBi_2B_4O_{10}$, $BaBiB_{11}O_{19}$, $BaBi_2B_2O_7$ и $BaBi_{10}B_6O_{25}$, плавящихся конгруэнтно при 730, 807, 725 и 695°C соответственно. По нашим данным, $BaBiBO_4$ плавится инконгруэнтно при 710°C и имеет $T_л$ - 780°C, а $Ba_3BiB_3O_9$ плавится инконгруэнтно при 827°C и имеет $T_л$ - 865°C. Все шесть тройных соединений вместе с выявленными нами 16-тью эвтектическими составами с $T_{пл}$ 585…750°C образуют "плато" с низкими температурами ликвидуса, которое ответственно за формирование области стабильных стёкол в тройной системе BaO-B_2O_3-Bi_2O_3. В системе также имеется традиционная для боратных систем область стабильной ликвации, которая ограничивается составами, содержащими более 84 мол.% B_2O_3.

В бинарных системах MoO_3-TeO_2 и ZnO-TeO_2 стабильные стёкла (скорость охлаждения расплава до 10°/с) получены в эвтектических и прилегающих к ним областях составов, содержащих 25…45мол.% MoO_3 и 20…35мол.% ZnO.

Эти области составов включают низкотемпературные эвтектики e_1 ($T_л$-526°C) и e_2 ($T_л$-543°C), ограничивающие поле кристаллизации соединения Te_2MoO_7 ($T_{пл}$-551°C) на диаграмме состояния бинарной системы MoO_3-TeO_2, эвтектику e_3 с $T_л$-590°C и перитектику P_1 с $T_л$-620°C на диаграмме состояния бинарной системы ZnO-TeO_2.

Известные в тройной системе ZnO-MoO_3-TeO_2 два тройных соединения $ZnTeMoO_6$ и $ZnTeMo_2O_9$ находятся в области образования стабильных стёкол.

Образуемые между собой и бинарными соединениями семь эвтектик способствуют расширению границ стеклообразования. Область стабильных стёкол ограничивается составами имеющими $T_л$=526…600°C. При увеличении содержания TeO_2, MoO_3 и ZnO растет $T_л$ и уменьшается стеклообразующая способность расплавов: стекла получаются при охлаждении расплавов со скоростью ($10^2 \ldots 10^4$)°/с, или стеклообразование прекращается из-за кристаллизации расплавов.

© National Library of Armenia

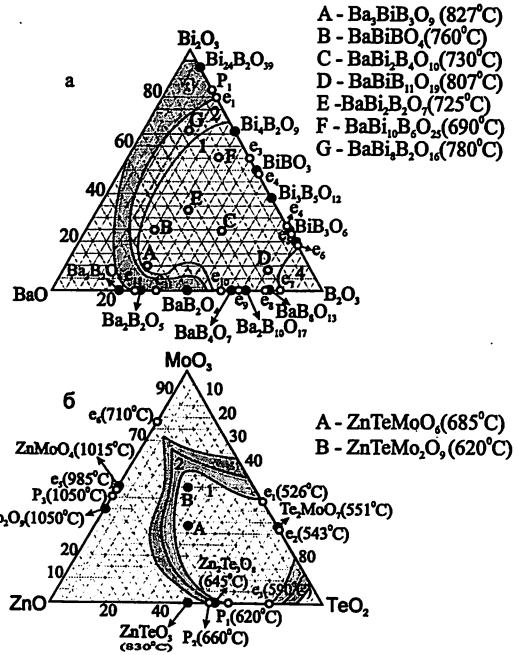

Рис.3. Диаграммы стеклообразования в тройных системах $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ (а) и $ZnO-MoO_3-TeO_2$ (б)

1-стёкла, получаемые охлаждением со скоростью до 10 ^{0}/с; 2- стёкла, получаемые охлаждением со скоростью до ~10^2 ^{0}/с; 3-стёкла, получаемые охлаждением со скоростью до (10^3...10^4) ^{0}/с; 4-область стабильной ликвации

Исходя из полученных данных, можно к исследованным нами системам применить критерий Роусона ("эффект температуры ликвидуса"), позволяющий выявить существование условных стеклообразователей: TeO_2, MoO_3, Bi_2O_3. Каждый из этих оксидов в отдельности стёкол не образует, однако они способны к стеклообразованию при снижении $T_л$ системы и образовании эвтектик в результате введения второго (третьего) оксида. В исследованных нами системах наиболее устойчивые к кристаллизации стёкла образуются близ бинарных и тройных эвтектик и в областях с низкой температурой ликвидуса. Сочетание данного критерия с повышенными скоростями охлаждения расплавов, при которых подавляются зародышеобразование и рост кристаллов, приводит к дополнительному эффекту и значительному усилению стеклообразующей способности расплавов исследованных систем. Нельзя исключить также то, что тройные соединения, занимая доминирующее положение в центре систем, способствуют изменению состава кристаллизующихся из расплава фаз от менее устойчивых двойных, к более

устойчивым тройным барийвисмутборатам или цинктеллурмолибдатам, имеющим повышенную стеклообразующую способность.

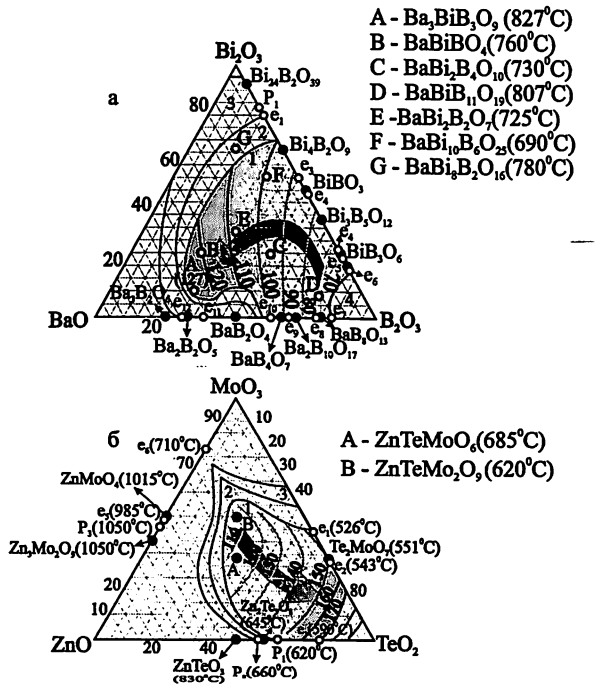

Рис.4. Линии с равными ТКЛР стекол систем $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ (а) и $ZnO-MoO_3-TeO_2$ (б)

Исследование закономерностей изменения дилатометрических характеристик стёкол систем $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ и $ZnO-MoO_3-TeO_2$, а так же закристаллизованных стёкол составов, соответствующих двойным и тройным соединениям, известным в системах, является важным для будущих разработок новых стеклообразных и стеклокристаллических материалов.

Построенные диаграммы стеклообразования в тройных системах в зависимости от скорости охлаждения расплавов (рис.4 а,б) позволяют оценить реальные возможности создания практических стекол, для которых можно получить монолитные образцы и измерить величины ТКЛР.

В бинарных системах $BaO-B_2O_3$ и $Bi_2O_3-B_2O_3$ увеличение содержания оксидов бария и висмута приводит к увеличению ТКЛР стекол. Такая же корреляция наблюдается для стекол тройной системы $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$: совместное присутствие BaO и Bi_2O_3 и увеличение их содержания приводит к увеличению величины ТКЛР стекол от 70 до $127 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ (рис.4 а).

© National Library of Armenia

В бинарных системах MoO_3-TeO_2 и ZnO-TeO_2 увеличение содержания оксидов молибдена и цинка приводит к снижению ТКЛР ($\alpha_{20-200}\cdot10^{-7}K^{-1}$) для стекол бинарной системы MoO_3-TeO_2 от 170 до $150\cdot10^{-7}K^{-1}$, а для стёкол системы ZnO-TeO_2 от 170 до $160\cdot10^{-7}K^{-1}$ (Рис.4 б). Та же тенденция наблюдается для стекол тройной системы ZnO-MoO_3-TeO_2: совместное присутствие ZnO и MoO_3 и увеличение их содержания также приводят к уменьшению величины ТКЛР от 170 до $110\cdot10^{-7}K^{-1}$ (рис.4 б).

Наибольший интерес представляют данные измерения ТКЛР продуктов кристаллизации стёкол, соответствующих бинарным и тройным соединениям. Образцы закристаллизованных стёкол системы BaO-Bi_2O_3-B_2O_3 имеют более низкие величины ТКЛР, чем исходные стекла. Полученные стеклокристаллические материалы имеют ТКЛР, равные: $49{,}8\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образцов состава $BaBiB_{11}O_{19}$ (750^0C-18ч), $78\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образцов $BaBi_2B_4O_{10}$(630^0C-12ч), $96\cdot10^{-7}$ K^{-1} - для образцов состава $BaBi_2B_2O_7$(640^0C-18ч), $97\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образцов $BaBi_{10}B_6O_{25}$(610^0C-18ч), $110{,}8\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образцов $BaBiBO_4$(450^0C-18ч) и $109{,}8\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образцов состава $Ba_3BiB_3O_9$(690^0C-18ч). Увеличение содержания оксидов бария и висмута в составе тройных соединений приводит к увеличению их ТКЛР.

Образцы закристаллизованных стёкол системы ZnO-MoO_3-TeO_2 также имеют более низкие величины ТКЛР, чем исходные стекла. Полученные стеклокристаллические материалы имеют ТКЛР(α_{20-300}), равные: $137\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образца состава Te_2MoO_7 (370^0C-12ч), $99{,}5\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образца состава $ZnTeMoO_6$(380^0C-18ч), $76\cdot10^{-7}K^{-1}$ - для образца состава $ZnTeMo_2O_9$(490^0C-12ч). Образец кристаллического $ZnMoO_4$ имеет отрицательные величины ТКЛР в интервале температур до 600^0C.

Диэлектрические характеристики являются важнейшими для материалов электронной техники. Синтезированные СКМ, полученные кристаллизацией стёкол стехиометрических составов системы BaO-Bi_2O_3-B_2O_3, имеют широкий диапазон изменения диэлектрической постоянной (ε) на частоте 10^6 Гц от 5,21 для $BaBiB_{11}O_{19}$ (690^0C-20ч) до 19,69 для $BaBi_2B_2O_7$ (560^0C-20ч). СКМ имеют диэлектрические потери (tgδ), изменяющиеся от сверхнизких 0,0009 ($BaBi_2B_4O_{10}$, 620^0C-20ч) до умеренных: 0,002 ($BaBiB_{11}O_{19}$,690^0C-20ч); 0,0025 ($BaBi_2B_2O_7$, 560^0C-20ч), 0,005 ($BaBi_{10}B_6O_{25}$, 610^0C-24ч) и 0,0063($Ba_3BiB_3O_9$, 670^0C-24ч). Лишь у образца состава $BaBiBO_4$(480^0C-24ч) диэлектрические потери находятся выше допустимого уровня и tgδ=0,049.

Полученные кристаллизацией стёкол стехиометрических составов системы ZnO-MoO_3-TeO_2 СКМ имеют величины диэлектрической постоянной (ε) на частоте 10^6 Гц 10,235 для $ZnTeMo_2O_9$ (480^0C- 24ч) и 11,048 для $ZnTeMoO_6$(420^0C-24ч). Эти тройные соединения имеют невысокие величины диэлектрических потерь (tgδ), равные 0,002 и 0,0045 соответственно.

Важнейшей характеристикой керамических и стеклокерамических материалов электронной техники является температурный коэффициент изменения диэлектрической постоянной (ТКε). Из синтезированных нами СКМ образцы $BaBi_2B_4O_{10}$(620^0C-20ч), $BaBi_2B_2O_7$(560^0C-20ч) и $BaBi_{10}B_6O_{25}$(610^0C-24ч) имеют низкие значения ТКε, равные соответственно 0,000156, 0,000141 и 0,000115. Образцы $Ba_3BiB_3O_9$ (670 ^{0}C-24ч), $BaBiB_{11}O_{19}$(690^0C-20ч) и $BaBiBO_4$(480^0C-24ч) имеют более

высокие значения ТКε, равные соответственно 0,000318, 0,000686 и 0,000852. Образец состава $ZnTeMo_2O_9$ (480^0C-24ч) имеет отрицательную величину ТКε, равную -0,001232, а образец $ZnTeMoO_6$ (420^0C-24ч) - низкую величину ТКε, равную 0,000219.

Хорошие диэлектрические характеристики имеет образец керамики состава $ZnMoO_4$: ε=9,42, tgδ=0,0002 и ТКε равный 0,00026. Учитывая практически нулевой ТКЛР керамики в интервале 20-120^0C, можно говорить о ее перспективности для реального использования в приборах электронной техники.

<u>В пятой главе</u> представлены результаты разработки стекол для практического применения.

Исследование изменения угла смачивания от температуры выбранных эвтектических составов в системе BaO-Bi_2O_3-B_2O_3 на различных подложках показало их перспективность для использования в интервале температур 580…600^0C на подложках из оконного стекла, алюмооксидной керамики и монокристаллического кремния.

Величины их ТКЛР изменяются в интервале $90\ldots95\cdot10^{-7}K^{-1}$, что делает их перспективными для использования на подложках из листового оконного стекла, имеющего ТКЛР в интервале $80\ldots95\cdot10^{-7}K^{-1}$. Стекла имеют величины Tg=390…410^0C и $T_л$=590…600^0C. Однако высокое поверхностное натяжение расплавов стёкол не позволяет их использовать в качестве припоев и покрытий на стекле при температурах до 550^0C.

С другой стороны, в настоящее время бурно развиваются альтернативные источники энергии, в частности солнечной. Батареи из пластин монокристаллического кремния служат реальными практическими преобразователями солнечной энергии в электрическую. Из конструкций солнечных элементов наиболее распространенными и эффективными являются модели с n-n^+ переходом на тыльной стороне кремниевой пластины. Для создания металлического контакта с тыльной стороны и отвода электрического тока используется паста, содержащая тонкодисперсный порошок алюминия и стеклофлюс для вжигания алюминия в кремниевую подложку. Составы паст и технологические процессы разных фирм отличаются друг от друга. В настоящее время для данных целей на Ставропольском ООО "Монокристалл" используется серийная свинецсодержащая паста ПАСЭ-12Д, которая вжигается при температуре 840^0C. На основе анализа эвтектических составов в системе BaO-Bi_2O_3-B_2O_3 нами было выбрано стекло М-12 состава (мол.%): 20 B_2O_3 40BaO 40Bi_2O_3. Оно по ходу кривой ДТА близко к промышленному свинецсодержащему стеклу, но имеет интервал плавления на 100^0C (670…770^0C) ниже. Оба стекла имеют равные величины ТКЛР=$115\cdot10^{-7}K^{-1}$. Однако, находясь в области стабильного стеклообразования, стекло М-12 превосходит свинецсодержащее стекло по технологичности в процессе варки и не кристаллизуется на подложке после термообработки при 840…850^0C, 60с. Стекло М-12 в составе пасты ПАЛФ-24А прошло в апреле 2009г. положительную апробацию на

© National Library of Armenia

Ставропольском ООО "Монокристалл". Паста ПАЛФ-24А не уступает по своим основным характеристикам промышленной свинецсодержащей пасте ПАСЭ-12Д.

В НПП Материаловедения в мае 2009 года проведены крупнолабораторные испытания стекла М-12. По принятой в НПП Материаловедения технологии проведены варки в 1 литровом кварцевом стакане двух партий шихты из расчета на 4 кг стекла. Стекла варились в электрической лабораторной печи Naberterm при температуре 900^{0}С. Засыпка шихты проводилась порциями 0,2 кг в горячий тигель на зеркало расплавленного стекла с периодичностью 5…7 минут. Обе партии стекла М-12 имели идентичные показатели: T_g=375±5^{0}С и плотность, равную 7,345±0,003г/см^3. Испытания стекла М-12 показали его технологичность для производства в промышленных количествах в 4-литровых кварцевых тиглях.

Стеклокомпозиционные материалы представляют собой смесь порошков ЛС и КН, имеющего низкий или отрицательный ТКЛР. Для герметизации стеклянных корпусов изделий электронной техники необходимы низкие температуры (440…450^{0}С) как для сохранения функциональных свойств люминофоров (экранов), так и для исключения температурной деформации стёкол (оконного или специально телевизионного). Традиционно в качестве ЛС применяют свинцовоборатные стёкла (СБС), имеющие ТКЛР-(100…110)•10^{-7}К$^{-1}$ и T_g-300…330^{0}С. В качестве КН используются литий- и магнийалюмосиликатные ситаллы с низким или отрицательным ТКЛР. Наиболее широко используется КМ -титанат свинца ($PbTiO_3$), имеющий ТКЛР от -10 до +5•10^{-7}К$^{-1}$. Основная роль керамического или СКМ наполнителя заключается в снижении ТКЛР исходного ЛС до величины, необходимой для получения согласованного спая с подложкой при сохранении необходимой растекаемости исходного ЛС. Композиция должна обеспечить согласованный и герметичный спай с подложкой при температурах герметизации.

На основе легкоплавких эвтектик в системе ZnO-TeO_2-MoO_3 разработано легкоплавкое цинктеллурмолибдатное стекло (ЛС-140), имеющее Tg=300±10^{0}С и ТКЛР=140± 10•10^{-7} К$^{-1}$, на которое получено положительное решение от 13.05.2009 на выдачу патента РА.

Стекло имеет следующий состав (мол.%): 45…70 TeO_2, 24…45 MoO_3, 1…9,95 ZnO, 0,01… 3 Bi_2O_3, 0,01…5 B_2O_3, 0,01…3 Al_2O_3, 0,01…3 SiO_2, 0,01…2 CuO.

Разработанное стекло имеет практически идентичные величины угла смачивания с промышленно используемым СБС. Оба стекла имеют хорошее растекание при низких температурах (420…440^{0}С) на основных типах подложек, используемых в электронной технике: листовом стекле, алюмооксидной керамике и монокристаллическом кремнии (рис.5 а, б, в). Листовое оконное стекло имеет величину ТКЛР=(80…95)•10^{-7}К$^{-1}$ (в зависимости от состава завода-изготовителя). Разница между ТКЛР оконного стекла и разработанного нами ЛС-140 составляет (45…60)•10^{-7}К$^{-1}$. С целью снижения ТКЛР ЛС-140 и получения согласованного спая нами были исследованы закономерности влияния КН, снижающего ТКЛР при сохранении необходимой для создания спая растекаемости, т.е. стеклокомпозиции.

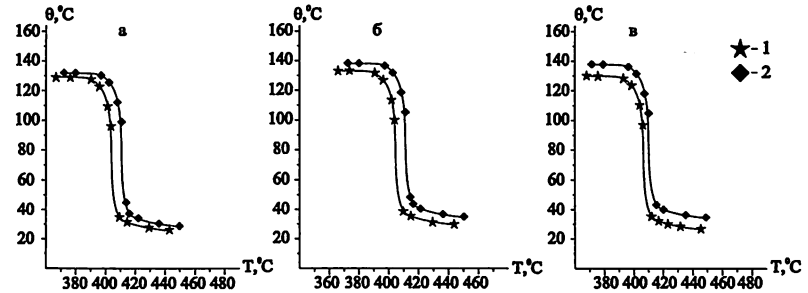

Рис.5. Температурная зависимость изменения угла смачивания промышленно используемого СБС (1) и цинктеллурмолибдатного стекла ЛС-140 (2) на подложках из листового стекла (а), алюмооксидной керамики (б) и монокристаллического кремния (в)

В качестве КН выбран $ZnMoO_4$ (ZM) который конгруэнтно плавится при 1010^{0}С. Грануляцией расплава, содержащего (мол.%) 50ZnO·50MoO_3 от температуры 1200^{0}С, нами получены гранулы кристаллического ZM. Керамический образец ZM имеет отрицательное значение ТКЛР=(-3.5)•10^{-7} К$^{-1}$ в температурном интервале 20…300^{0}С.

Для исследования влияния ZM на растекаемость и изменение ТКЛР стеклокомпозиций на основе ЛС-140 в лабораторном V-образном смесителе ёмкостью 100 мл сухим перемешиванием были приготовлены композиции, содержащие 10, 20, 30, 40 и 50 масс.% ZM. Гранулят ZM предварительно термообрабатывался при температуре 900^{0}С в течение 24 часов, затем измельчался в фарфоровом барабане шаровой мельницы и просеивался через капроновое сито 70 мкм. Регулированием режима помола получали фракцию I с размерами частиц порошка, измеренных кристаллооптически, 5…10 мкм и II фракцию с размером частиц 20…25 мкм.

Порошки ZM во всем интервале вводимых концентраций снижают величину ТКЛР исходного ЛС-140 практически линейно. Порошок ZM фракции I (5…10 мкм) снижает ТКЛР стеклокомпозиции от 140•10^{-7}К$^{-1}$ до 100•10^{-7}К$^{-1}$ при его введении до 50 масс%, а порошок фракции II (20…25 мкм) - ТКЛР от 140•10^{-7}К$^{-1}$ до 34•10^{-7}К$^{-1}$ при тех же вводимых концентрациях. Рассчитанные парциальные вклады фракций I и II в снижение ТКЛР исходного стекла соответственно равны 0,8•10^{-7}К$^{-1}$ и ~2,2•10^{-7}К$^{-1}$.

После проведения серии экспериментов эмпирически и расчетно был выявлен состав стеклокомпозиции СК-86 при соотношении фракции I к фракции II равным 2:1, которая имела необходимый ТКЛР=86±3•10^{-7}К$^{-1}$ и достаточную растекаемость в температурном интервале 440…460^{0}С.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения новых тройных легкоплавких эвтектических составов в системах

© National Library of Armenia

$BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ и $ZnO-TeO_2-MoO_3$, которые могут являться основами для разработки практических составов стекол и стеклокомпозиций различного назначения.

2. На основании исследования диаграммы состояния системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ получены следующие результаты:

   а) подтверждено существование четырех тройных соединений: $BaBiB_{11}O_{19}$, $BaBi_2B_4O_{10}$, $BaBiBO_4$ и $Ba_3BiB_3O_9$;

   б) выявлены два новых тройных соединения $BaBi_{10}B_6O_{25}$ и $BaBi_2B_2O_7$, плавящихся конгруэнтно, определены их рентгеновские характеристики;

   в) выявлено 16 тройных эвтектических составов в тройной системе $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$;

   г) построена диаграмма состояния системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$.

3. На основании исследования диаграммы состояния системы $ZnO-TeO_2-MoO_3$ получены следующие результаты:

   а) подтверждено существование тройного соединения $ZnTeMoO_6$. Приведены его дериватографические и рентгеновские данные;

   б) выявлено новое тройное соединение $ZnTeMo_2O_9$ которое плавится конгруэнтно, определены рентгеновские характеристики этого соединения;

   в) выявлено 7 тройных эвтектических составов в тройной системе $ZnO-TeO_2-MoO_3$;

   г) построена диаграмма состояния системы $ZnO-TeO_2-MoO_3$.

4. Изучение стеклообразования систем $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ и $ZnO-MoO_3-TeO_2$ показало, что:

   а) стеклообразование зависит не только от "эффекта температуры ликвидуса", но и от структуры исходного расплава, т. е. чем прочнее межатомные связи в системе, тем труднее происходят процессы атомной перегруппировки и тем легче образуются гомогенные стекла;

   б) при высоких скоростях охлаждения расплавов происходит расширение области стеклообразования. В системе $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ наблюдается перемещение области образования стекол в сторону Bi_2O_3, что свидетельствует о том, что группы BiO_4 встраиваются в пространственную структуру стекла как основные и способствуют расширению области стеклообразования.

5. На основании изучения физико-химических свойств стекол системы $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ и $ZnO-MoO_3-TeO_2$ получены следующие результаты:

   а) построены диаграммы изменения ТКЛР стёкол систем $ZnO-MoO_3-TeO_2$ и $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$;

   б)исследованы закономерности изменения дилатометрических свойств закристаллизованных стёкол стехиометрических составов систем $ZnO-MoO_3-TeO_2$ и $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$. Получены СКМ с диапазоном изменения ТКЛР от -3 до $120\cdot10^{-7}K^{-1}$;

   в) исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь закристаллизованных стехиометрических составов исследованных систем. Получены СКМ с низкими диэлектрическими потерями и низким температурным коэффициентом изменения диэлектрической постоянной;

   г) выявлены закономерности изменения угла смачивания стекол низкотемпературных эвтектических составов E_1 и E_2, содержащих 4,5 $BaO\cdot40,5\ B_2O_3\cdot55\ Bi_2O_3$ и 7,3 $BaO\cdot45,1\ B_2O_3\cdot47,6\ Bi_2O_3$ на подложках из оконного стекла, алюмооксидной керамики и монокристаллического кремния. Определен их рабочий температурный интервал растекания (580…600^{0}C) как герметизирующие материалы;

   д) получено легкоплавкое стекло М-12($20B_2O_3\cdot40BaO\cdot40Bi_2O_3$, мол.%) для нанесения алюминиевых паст на монокристаллический кремний. Стекло прошло положительную технологическую апробацию в ООО "Монокристалл" (г.Ставрополь, РФ) для производства бессвинцовых припоечных алюминиевых паст.

6. На основе легкоплавких эвтектик $E_1…E_3$ системы $ZnO-MoO_3-TeO_2$ разработано легкоплавкое стекло ЛС-140 с Tg=300±5^{0}C и ТКЛР $140\pm3\cdot10^{-7}K^{-1}$ с температурой оплавления 420…440^{0}C (на состав получено положительное решение на выдачу патента РА). Стекло имеет идентичную промышленному СБС растекаемость при 420…440^{0}C.

7. В системе $ZnO-MoO_3-TeO_2$ получен керамический материал состава $50ZnO\cdot50MoO_3$ (ZM) с отрицательным ТКЛР для использования в качестве керамического наполнителя с целью снижения ТКЛР стеклокомпозиций.

8. Разработана стеклокомпозиция СК-86 с ТКЛР=$86\pm3\cdot10^{-7}K^{-1}$ на основе стекла ЛС-140 и фракционированного порошка керамического наполнителя ZM, которое имеет достаточную растекаемость и образует вакуумплотный спай с оконным стеклом при 440…460^{0}C.

Список научных работ, опубликованных по теме диссертации

1. Study of Low Temperature Sealing Glasses and Glass Ceramics on the Basis of Stoichiometric Bismuth Borates, Tellur Molibdate and Zinc Molibdate/ M.R. Hovhannisyan, R.M. Hovhannisyan, B.V. Grigoryan, N.B.Knyazyan, V. P. Toroyan, Z.M. Abramyan// XXI International Congress on Glass.- Strasbourg.- 2007.- PDF File # R9.

2. Исследование барийвисмутборатных легкоплавких стёкол/ М.Р. Оганесян, Р.М. Оганесян, Б.В.Григорян, Н.Б.Князян, В.П.Тороян, Ж.М.Абрамян // Труды международн. конф. по химии и химической технологии, 22-25 октября 2007.- Ереван.- Изд. НАН РА 2007.- С.46-48.

3. Հովհաննիսյան Մ., Կնյազյան Ն. $Bi_2O_3\cdot B_2O_3$-$BaBiBO_4$ ապակեզոյացնող համակարգի ուսումնասիրումը // ՀՊՃՀ տարեկան գիտական նյութերի ժողովածու.- 2008.- Հ.1.- էջ. 83-85:

© National Library of Armenia

4. Study of stoichiometric glass ceramic formation in the $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ system/ Hovhannisyan M.R., Hovhannisyan R.M., Alexanyan H.A., Grigoryan B.V., Knyazyan N.B.// XXI Congres of the International Union of Crystallography.- Osaka.- Japan.- 2008.- P. C513.

5. Hovhannisyan M.R., Hovhannisyan R.M., Knyazyan N.B. Study of $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$ system phase and glass forming diagrams// The 6th International Conference on Borate Glasses, Crystals and Melts.- Himeji.- Japan.- 2008.- P.112.

6. Оганесян М.Р. Синтез нового соединения $BaBi_{10}B_6O_{25}$ в системе $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$//Химический журнал Армении.- 2009.- Т.62, №1-2.- С.223-224.

7. Оганесян М.Р., Оганесян Р.М., Князян Н.Б. Температура ликвидуса, кристаллические фазы и свойства стёкол по разрезу Te_2MoO_7- $ZnMoO_4$ системы $ZnO-MoO_3-TeO_2$ // Химический журнал Армении.- 2009.- Т.62, - №1-2.- С.100-105.

ԱՄՓՈՓԱԳԻՐ

Աշխատանքի նպատակն է մշակել նոր բաղադրության դյուրահալ ապակիներ եւ ապակեբյուրեղական նյութեր:

Աշխատանքում տեսականորեն հիմնավորվել եւ փորձնականորեն հաստատվել է $BaO-Bi_2O_3-B_2O_3$, $ZnO-MoO_3-TeO_2$ համակարգերում դյուրահալ էվտեկտիկ բաղադրությունների առկայությունը, որոնք հիմք են հանդիսացել ֆունկցիոնալ նշանակությամբ գործնական բաղադրությունների մշակման համար:

$BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ եւ $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգերի հետազոտման համար կատարվել է եռանկյունացում, եւ ներկայացվել 13 էլեմենտար եռանկյունների տեսքով՝ $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ համակարգի համար եւ 8 էլեմենտար եռանկյունների տեսքով՝ $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգի համար:

ԴԹԱ, ՌՖԱ անալիզի եղանակներով հետազոտվել է.

ա) ֆազային հավասարակշռությունը $Bi_2O_3-B_2O_3$ երկկոմպոնենտ համակարգում, $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ եռկոմպոնենտ համակարգի 12 կեղծբինար համակարգերում, ինչպես նաեւ մասնակի կտրվածքներում,

բ) ֆազային հավասարակշռությունը $ZnO-TeO_2-MoO_3$ եռկոմպոնենտ համակարգի 7 կեղծբինար համակարգերում, ինչպես նաեւ մասնակի կտրվածքներում:

Կառուցելով $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ համակարգի վիճակի դիագրամը՝ հաստատվել է հայտնի չորս եռկոմպոնենտ միացությունների՝ $BaBiB_{11}O_{19}$, $BaBi_2B_4O_{10}$, $BaBiBO_4$ եւ $Ba_3BiB_3O_9$ գոյությունը, բացահայտվել են երկու եռկոմպոնենտ միացություններ՝ $BaBi_{10}B_6O_{25}$, $BaBi_2B_2O_7$ եւ 16 եռկոմպոնենտ էվտեկտիկ բաղադրություններ: $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգի վիճակի դիագրամի կառուցման արդյունքում հաստատվել է հայտնի $ZnTeMoO_6$ եռկոմպոնենտ միացության գոյությունը, բացահայտվել են 7 եռակի էվտեկտիկ բաղադրություններ, մեկ նոր եռկոմպոնենտ $ZnTeMo_2O_9$ բաղադրությամբ միացություն: $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ եւ $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգերի ապակեգոյացման տիրույթների ուսումնասիրման արդյունքում պարզվել է, որ

15.05.2014

այն ոչ միայն կախված է լիքվիդուսի ջերմաստիճանային էֆեկտից այլ նաեւ հալույթի մածուցիկությունից եւ վերջինիս արագ աճից՝ ջերմաստիճանի նվազման դեպքում: $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ համակարգում սառեցման բարձր արագությունների կիրառումը նպաստում է ապակեգոյացման սահմանի ընդլայնմանը դեպի Bi_2O_3: Վերջինս պայմանավորված է $BiO_6 \rightarrow BiO_4$ կոորդինացիոն անցումներով եւ BiO_4 խմբերի մասնակցությամբ ապակու տարածական ցանցի կառուցմանը: $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգում ցինկմոլիբդատային կառուցվածքային միավորներով կազմված ցանցը, որը կազմված է ZnO_6 վեցանիստերից, ZnO_4 քառանիստերից եւ մեկուսացված MoO_4 տետրաէդրներից, չի կարող ստեղծել անկանոն կառույցով տարածական ցանց եւ ZnO-ի բարձր կոնցենտրացիաների դեպքում ապակեգոյացումն ընդհատվում է: $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ եւ $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգերի ֆիզիկոքիմիական հատկությունների հետազոտման արդյունքում բացահայտվել է ԳԸՋԳ-ի փոփոխման բավականին լայն տիրույթ՝ $70...127 \cdot 10^{-7}$ K^{-1}, $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ համակարգի համար եւ $170...110 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգի համար: Նշված համակարգերի բյուրեղացված միացությունների ԳԸՋԳ-ի հետազոտման արդյունքում ստացվել են ապակեբյուրեղային նյութեր, որոնց ԳԸՋԳ-ի արժեքները փոփոխվում են $-3...120 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ սահմանում: $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ եւ $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համակարգերի բյուրեղացված եռկոմպոնենտ միացությունների դիէլեկտրիկ թափանցելիության եւ դիէլեկտրիկ կորուստների ուսումնասիրությունները կախված ջերմաստիճանից, ապակու բաղադրությունից ցույց են տվել tgδ եւ ε ցածր արժեքներ: $BaO-B_2O_3-Bi_2O_3$ համակարգի դյուրահալ էվտեկտիկ բաղադրությամբ ապակիների՝ $E_1(4.5BaO \cdot 40.5B_2O_3 \cdot 55Bi_2O_3)$ եւ $E_2(7.3BaO \cdot 45.1B_2O_3 \cdot 47.6Bi_2O_3)$, թրջման եզրային անկյան փոփոխության ուսումնասիրությունները կախված ջերմաստիճանից տարբեր տակդիրների վրա հնարավորություն տվեցին պարզել նրանց աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթները($580...600^0C$), որտեղ նրանք կարող են կիրառվել որպես կապակցանյութեր: Ալյումին պարունակող մածուկները միաբյուրեղային SiO_2-ի վրա նստեցնելու համար մշակվել է դյուրահալ ապակու բաղադրություն M-12(B_2O_3-20, BaO-40,Bi_2O_3-40, մոլ.%), որն անցել է դրական փորձարկում ՌԴ Ստավրոպոլ քաղաքի «Մոնոկրիստալ» ՍՊԸ-ում: $ZnO-TeO_2-MoO_3$ համկարգի դյուրահալ էվտեկտիկ՝ $E_1...E_3$ բաղադրությունների հիմքով մշակվել է դյուրահալ ապակի (ЛС-140), որն ունի ԳԸՋԳ-ի բարձր՝ $140 \pm 3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, ապակեացման ջերմաստիճանի ցածր՝ 300 ± 5^0C արժեքներ: Աշխատանքային ջերմաստիճանային տիրույթը, որտեղ ЛС-140 ապակին կարող է հանդես գալ որպես կապակցանյութ, կազմում է $420...440^0C$:

ЛС-140 ԳԸՋԳ-ի արժեքը նվազեցնելու նպատակով մշակվել են ապակեկոմպոզիտներ, որոնցում որպես լցանյութ ԳԸՋԳ-ի նվազեցման նպատակով կիրառվել է $ZnMoO_4$(ZM): Արդյունքում մշակվել է ապակեկոմպոզիտ՝ СК-86, որի ԳԸՋԳ-ի արժեքը կազմում է $86 \pm 3 \cdot 10^{-7} K^{-1}$, իսկ աշխատանքային ջերմաստիճանը չի գերազանցում 460^0C:

© National Library of Armenia

© National Library of Armenia